

Химический состав природных вод.

План:

1. Химический состав и минерализация воды
2. Изменение химического состава воды озер во времени.
3. Факторы, определяющие химический состав природных вод

1. Химический состав и минерализация воды

Вода в естественных условиях не встречается в химически чистом виде и представляет собой раствор, так как в ней всегда оказывается растворенным то или иное количество различных веществ.

Еще находящиеся в атмосфере мельчайшие капли воды содержат некоторое количество растворенных веществ, в том числе газы (NO_2 , CO_2 , NH_3 и окислы азота), ионы хлора, натрия, кальция, аммония, а также твердые частицы минерального и органического происхождения.

Химический состав природной воды определяется значением:

- рН,
- общей и карбонатной жесткости,
 - сухого остатка
- и других компонентов химического состава:
 HCO_3^- , CO_3^{2-} , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , Na^+ , K^+ , NH_4^+ ,
 Ca^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} .

Все вещества, растворенные в природной воде, содержатся в виде сложного комплекса минеральных и органических веществ в разных формах, а именно, в ионно-молекулярном и коллоидном состоянии, которые принято разделять на 6 групп:

1. основные ионы, содержащиеся в наибольшем количестве. К таким ионам относятся: натрий, калий, кальций, магний, сульфаты, карбонаты, хлориды, гидрокарбонаты;
2. растворенные газы (N_2 , O_2 , оксид углерода CO_2 , сероводород H_2S и др.);
3. биогенные элементы (соединения фосфора, азота, кремния);
4. микроэлементы (соединения всех остальных химических элементов);
5. органические вещества;
6. загрязняющие вещества – нефтепродукты, фенолы, пестициды, синтетические поверхностно-активные вещества (СПАВ), детергенты и др.

Формирование химического состава атмосферных осадков происходит под влиянием морских акваторий, почвенно-геологических, метеорологических, физико-химических, биологических и искусственных факторов.

В зависимости от особенностей окружающей среды одни факторы являются основными, другие - второстепенными.

В пределах континентов важная роль принадлежит аэрозолям континентального происхождения, состав которых определяется характером почв, горных пород, наличием растительности, климатическими и метеорологическими условиями.

В последние годы все большее значение имеет искусственный фактор. Так, например, ежегодно на нашей планете сжигается около 2 млрд. т угля, нефти, дров и газа, при этом расходуется 6 млрд. т кислорода. Кислые агенты продуктов горения изменяют ионный состав и понижают рН атмосферных осадков. Все чаще выпадают кислые дожди. Атмосфера интенсивно снабжается такими компонентами, как сероводород, серный и сернистый ангидрид, окислы азота, двуокись углерода.

В промышленных районах в атмосферных осадках содержится значительно больше сухого остатка, чем в районах, расположенных далеко от промышленных центров.

Химический состав воды во многом зависит также от характера почвы.

Если вода фильтруется через бедные солями подзолистые, супесчаные или торфянистые почвы, то она в очень малой мере обогащается солями.

Значительно больше солей в воде с водосбора на черноземных или каштановых почвах.

Присутствие в воде растворенных и взвешенных в ней веществ определяет условия существования гидробионтов.

В свою очередь, в результате деятельности живых организмов, населяющих водоемы, изменяется химический состав воды, особенно содержание растворенных в воде газов, биогенных и органических веществ.

Громадную роль в этом процессе играют микроорганизмы, разлагающие органическое вещество на более простые неорганические соединения или способствующие образованию его из неорганического вещества.

Химические параметры используются для классификации вод по минерализации, составу (преобладанию тех или иных ионов); оценки обеспеченности водных объектов питательными веществами, необходимыми для развития водной флоры и фауны; определения степени загрязненности воды и ее соответствия требованиям конкретных водопотребителей и водопользователей; выявления источников загрязнения и др.

В гидрохимии широко распространен термин *минерализация воды*, под которым понимают общее содержание в воде всех найденных при анализе минеральных веществ.

Существует близкое к минерализации понятие сумма ионов (Σ и), то есть арифметическая сумма всех содержащихся в исследуемой воде ионов в миллиграммах или граммах на литр, концентрация которых больше 0,1 мг/л.

Понятие сумма минеральных веществ кроме суммы ионов включает недиссоциированные неорганические вещества – SiO_2 , Fe_2O_3 и др.

В океанологии для характеристики минерализации воды пользуются термином соленость, значение которой близко к сумме ионов, и хлорность.

Под *соленьостью* ($S ‰$) понимается суммарное содержание в граммах твердых минеральных веществ, растворенных в 1 кг морской воды при условии, что все твердые вещества высушены до постоянной массы при 480 °С, органические вещества полностью сожжены, бромиды и иодиды замещены эквивалентной массой хлорида, а все углекислые соли переведены в оксиды.

Хлорность (Cl‰) – это суммарная масса в граммах галогенидов (хлорид, бромид, иодид, за исключением фторида), содержащихся в 1 кг морской воды, в пересчете на эквивалентное содержание хлорида (по определению Серенсена).

М. Кнудсен установил следующую связь между хлорностью и соленостью океанической воды; $S‰ = 0,030 + 1,805 Cl‰$.

Лаймен и Флеминг с целью устранения условностей в понятии солености пересмотрели соотношение между $S‰$ и $Cl‰$, учли новые атомные массы, выразили оксиды кальция и магния в виде карбонатов, бромиды и иодиды в виде соответствующих ионов и вывели зависимость суммы главных ионов от хлорности:

$$\Sigma_{и} ‰ = 0,069 + 1,8112 Cl ‰.$$

Значение солености $S ‰$ отличается от суммы главных ионов ($\Sigma_{и} ‰$) на $0,16‰$ (приблизительно $0,45 ‰$).

Величина $\Sigma_{и}‰$ ближе к истинной солености, чем $S‰$.

Щелочную и кислую среду выражают обычно концентрацией водородных ионов, так как их легче определять, чем концентрацию гидроксильных ионов.

Если вода не содержит других ионов, то при температуре 22 °С она имеет нейтральную реакцию. В этом случае $pH = 7$.

Если раствор кислый, то $pH < 7$,
если раствор щелочной, $pH > 7$.

Природные воды в зависимости от рН принято делить на семь групп:

- 1) сильнокислые воды ($\text{pH} < 3$);
- 2) кислые воды ($\text{pH} 3\text{--}5$);
- 3) слабокислые воды ($\text{pH} 5\text{--}6,5$);
- 4) нейтральные воды ($\text{pH} 6,5\text{--}7,5$);
- 5) слабощелочные воды ($\text{pH} 7,5\text{--}8,5$);
- 6) щелочные воды ($\text{pH} 8,5\text{--}9,5$);
- 7) сильнощелочные воды ($\text{pH} > 9,5$).

Для большинства природных вод рН определяется главным образом соотношением концентраций угольной кислоты и ее ионов.

Природные воды всегда содержат растворенные газы. Наиболее широко распространены в поверхностных водах кислород O_2 и диоксид углерода CO_2 , а в подземных – сероводород H_2S и метан CH_4 . Кроме того, во всех природных водах постоянно присутствует азот N_2 .

По распространенности газы можно условно разделить на три группы:

- 1) весьма распространенные, образующие крупные скопления: N_2 , O_2 , CO_2 , CH_4 ;
- 2) менее распространенные, из которых лишь отдельные дают иногда небольшие скопления: H_2 , H_2S , He, Ar, ТУ (тяжелые углеводородные газы);
- 3) локально распространенные, образующие скопления только в момент формирования: NH_3 , SO_2 , HCl, HF и др. Газы третьей группы вследствие высокой агрессивности быстро вступают в реакции с породами окружающей среды и утрачивают свое значение как газообразные компоненты.

По растворимости газы можно разделить на две группы:

I – Молекула газа неполярна (азот, кислород, аргон и др.), при растворении в силовом поле у молекул воды возникает индуцированный диполь, способствующий гидратации.

Однако поскольку такой дипольный момент незначителен, то гидратная оболочка мала и, следовательно, мала и растворимость газов.

II – Молекулы газа при растворении взаимодействуют с водой, образуя химические соединения, способные к электролитической диссоциации. Растворимость таких газов (диоксид углерода, сероводород) на 1–2 порядка выше растворимости газов I группы.

Кислород (O_2), являясь мощным окислителем, играет особую роль в формировании химического состава природных вод.

Он обладает высокой химической активностью, поэтому в чистом виде в значительном количестве находится лишь в атмосфере.

Образуется кислород в результате происходящих в природе процессов фотосинтеза. В земной коре образуется биохимическим путем и проникает из атмосферы. Кислород участвует в биологическом круговороте, который связан с живым веществом.

Расходуется кислород на окисление органических веществ, а также в процессе дыхания организмов. Кислород имеет ряд изотопов, среди которых главную роль играют ^{16}O и ^{18}O – тяжелый кислород.

Определено, что кислород воздуха более обогащен тяжелым изотопом ^{18}O , чем кислород, выделяющийся при фотосинтезе.

Весьма большое значение имеет растворенный кислород в природных водах, поскольку его присутствие определяет степень аэрированности воды и возможность существования в ней жизни. Его концентрация колеблется в ограниченных пределах (от 0 до 14 мг/л). Наиболее богаты кислородом поверхностные воды, в которых иногда наблюдается даже перенасыщение этим газом и концентрация достигает 40–50 мг/л.

Перенасыщение обязано в основном процессам фотосинтеза при недостаточно интенсивном перемешивании воды.

С увеличением содержания растворенных веществ в воде растворимость кислорода (как и других газов) снижается, так как уменьшается число свободных молекул воды. В частности, при давлении 0,1 мПа и температуре 0°C растворимость кислорода при солености = 15‰ составляет 13,2 мг/л; при 35‰ – соответственно 11,5 мг/л.

Кислород является потенциалзадающим компонентом, он определяет окислительную обстановку среды. Как сильный окислитель кислород играет важную санитарно-гигиеническую роль, способствуя быстрой минерализации органических остатков.

К биогенным веществам относятся соединения кремния, азота, фосфора и железа.

Наиболее важными источниками биогенных веществ являются внутриводоемные процессы и поступление с речным стоком, атмосферными осадками, промышленными, хозяйственно-бытовыми и сельскохозяйственными сточными водами.

Биогенные вещества, к которым относятся нитратный (NO_3^-), нитритный (NO_2^-), аммонийный (NH_4^+) ион, ионы фосфорной кислоты (H_2PO_4^- и HPO_4^{2-}), ионы железа (Fe^{2+} и Fe^{3+}) и кремния (Si^{2+}), обуславливают возможность развития в воде растительных организмов. Соединения азота и фосфора появляются в природных водах главным образом в результате распада органических веществ. Кроме того, существенным источником соединений азота для природных вод являются окислы азота, образующиеся в воздухе при разряде атмосферного электричества. Железо и кремний поступают в воду преимущественно из горных пород.

К микроэлементам относятся те элементы, содержание которых в воде незначительно и не превышает сотых долей миллиграмма на литр. К ним относятся бром (Br), иод (I), медь (Cu), фтор (F), никель (Ni), кобальт (Co) и многие другие. Значение их в жизненных процессах, несмотря на малое содержание в природных водах, очень велико. Так, медь, цинк, йод, кобальт играют важную физиологическую роль в жизни организмов.

Значительную часть их в пресных водоемах составляют органические кислоты. Суммарное содержание нелетучих органических кислот может сильно колебаться в отдельных водоемах.

Органическое вещество попадает в воду как извне, так и в результате вымывания органических веществ из почв, а также поступления со сточными и промышленными водами. В самих водоемах органическое вещество непрерывно образуется в результате жизнедеятельности водных организмов.

Количество органического вещества, продуцируемого в водоемах низшими организмами в течение года, во много раз превышает массу тела таких животных, как рыбы и водные беспозвоночные.

2. Изменение химического состава воды озер во времени

Химический состав воды озер не остается постоянным по ряду причин:

изменение состава и объема воды притоков, температуры воды, перемешивание водных масс и их аэрация при наступлении ледостава, изменение интенсивности биологических процессов, зависящих от температуры и освещения.

Ионный состав озерной воды обуславливается главным образом соответствующими изменениями в составе впадающих притоков, и степень его колебаний в значительной мере зависит от размера озера и его проточности.

Если озеро имеет большую массу воды и в него впадают небольшие притоки, то сезонные изменения в составе озерной воды почти незаметны. Наоборот, в небольших проточных озерах, особенно при значительной мощности впадающих притоков, минеральный состав воды сильно изменяется и приближается к составу впадающих в него рек.

Режим растворенных газов в озерах весьма разнообразен, на него оказывает влияние ряд условий, из которых, помимо климатических, особо следует выделить два: размер озера и интенсивность происходящих в нем биологических процессов.

В больших и глубоких озерах биологические процессы замедленны, поэтому содержание растворенных газов зависит главным образом от температуры воды.

Иной характер носит режим растворенных газов в мелких, хорошо прогреваемых озерах, где интенсивность биологических процессов настолько велика, что роль температуры отходит на второй план.

В летнее время, когда процесс фотосинтеза идет активно, содержание кислорода в поверхностных слоях мелких озер обычно выше нормального. Зимой оно значительно падает за счет сокращения поступления кислорода из атмосферы из-за ледяного покрова и окислительных процессов.

**Близки к озерам по своему гидрохимическому режиму
водохранилища – искусственные водоемы,
образовавшиеся в результате подъема воды на реке
после сооружения плотины.**

Характерной их особенностью является:

- 1) специфический состав воды первой фазы существования после залития (затопления);
- 2) значительное влияние реки на гидрохимический режим;
- 3) возможность регулирования стока из водохранилища.

Гидрохимический режим водохранилищ зависит от степени их проточности.

При малой проточности он приближается к режиму непроточных водоемов, а при резко выраженной проточности – к режиму водотоков.

Гидрохимический режим прудов, используемых для целей рыбоводства, отличается от режима других водоемов.

Применение удобрений и кормление рыбы приводят к повышению активной реакции воды и насыщению ее кислородом в дневное время. Изменяются физические свойства воды: возрастает ее цветность, снижается прозрачность, увеличивается окисляемость. Резкие колебания ряда гидрохимических показателей требуют постоянного контроля за качеством воды.

3. Факторы, определяющие химический состав природных вод

Природные воды, являющиеся носителями вещества и энергии, выступают в качестве наиболее динамичного агента, связывающего природные объекты основных географических оболочек Земли – атмосферы, литосферы, биосферы.

При этом поверхность суши является зоной, характеризующейся наивысшими концентрациями вещества и солнечной энергии, наибольшей интенсивностью биогенных процессов, сферой активной хозяйственной деятельности человека.

Все это порождает огромное разнообразие условий, факторов, процессов, формирующих химический состав и тип природных вод.

Среди факторов, определяющих формирование химического состава природных вод, следует различать главные и второстепенные, а также прямые и косвенные.

Прямыми называются такие, которые непосредственно влияют на состав воды (почвы, горные породы);

к косвенным относятся те факторы, которые действуют опосредованно, то есть через посредство других (прямых) факторов.

К главным факторам относятся те, которые определяют состав вод, то есть способствуют формированию вод конкретного гидрохимического типа (хлоридного, сульфатного и т. д.).

Второстепенные же факторы способствуют появлению в воде компонентов, придающих конкретному типу воды некоторые особенности, но тип воды при этом не меняется.

По характеру воздействия факторы, определяющие формирование химического состава природных вод, целесообразно разделить на следующие группы:

- 1) физико-географические (рельеф, климат, испарение, выветривание, почвенный покров);
- 2) геологические (состав горных пород, тектоническое строение, гидрогеологические условия);
- 3) физико-химические (химические свойства элементов, кислотно-щелочные и окислительно-восстановительные условия, смешение вод и катионный обмен);
- 4) биологические (деятельность растений и живых организмов);
- 5) искусственные, или антропогенные (факторы, связанные с деятельностью человека).

Состав природной воды определяет предшествующая ему история, то есть путь, совершенный водой в процессе круговорота.

Количество и состав растворенных в воде веществ зависят от тех веществ, с которыми она соприкасалась и взаимодействовала, и от условий, в которых происходило это взаимодействие.

Основное преобразование воды начинается после ее выпадения на земную поверхность. Просачиваясь через растительность и почву, вода обогащается солями и органическими веществами, меняет свой газовый состав. Фильтруясь через подстилающие горные породы, вода продолжает трансформировать свой состав.

Дальнейшее преобразование химического состава воды зависит от того, куда она, в конечном счете, попадает – в реки, озера, водохранилища, моря или в более глубокие слои земли.

**Характер формирования природных вод
зависит от сочетания и последовательности
проявления указанных факторов.**

Их роль для поверхностных и подземных вод неодинакова. Например, физико-географические и биологические факторы в наибольшей степени влияют на состав поверхностных вод и являются второстепенными при формировании подземных вод.

Химическое воздействие, оказываемое на процессы формирования природных вод в антропогенных условиях, заключается в поступлении в гидросферу соединений и элементов, чуждых природным водам.

К таким соединениям относятся, в частности, пестициды, СПАВ, некоторые органические соединения, тяжелые металлы и др.

Сточные воды промышленных предприятий и хозяйственно бытовые сбросы иногда содержат, кроме указанных веществ, другие группы соединений. Они часто включают полисахариды, насыщенные и ненасыщенные жирные кислоты, гумусовые вещества, жиры и масла, углеводы, белки, витамины, детергенты, азотсодержащие соединения (нитраты, нитриты, аммоний, аммиак) и др.

Установлено, что в природные воды может **попасть более 30 различных микроэлементов** за счет хозяйственной деятельности. Из них наибольшей подвижностью обладают элементы группы молибдена, селена, урана и ванадия, если они присутствуют в виде оксидов. Подвижность многих микроэлементов зависит от рН (особенно группы ртути, кобальта, меди, никеля, серебра и урана).

Микроэлементы естественного и антропогенного происхождения смешиваются. Поэтому зачастую бывает трудно в валовом содержании микроэлементов в воде и донных отложениях выделить долю элементов антропогенного генезиса.

Спасибо за внимание !