

Лекция 3.

2 часа

Химический состав природных вод.

1. Сложность химического состава природных вод.

В естественных условиях вода нигде не встречается в химически чистом виде (H_2O), так как в ней всегда оказывается растворенным то или иное количество веществ, с которыми она соприкасается в процессе своего круговорота. Следовательно, природная вода, в отличие от химически чистой воды, всегда представляет собой раствор, и притом часто весьма сложного состава. Под химическим составом природной воды принято понимать весь сложный комплекс газов, ионов, коллоидов минерального и органического происхождения, растворённый в ней в естественных условиях.

Формирование химического состава природных вод начинается ещё в атмосфере, так как мельчайшие капли воды, образующиеся при концентрации водяного пара, уже содержат некоторое, хотя и небольшое, количество растворённых веществ. Этими веществами прежде всего являются газы (азот и кислород), составляющие атмосферу, затем мельчайшие частицы солей («ядра конденсации»), поднимаемые ветром вместе с пылью с земли и брызгами морской воды, и, наконец, окислы азота, образующиеся из азота и кислорода воздуха при атмосферных электрических разрядах.

Но основное преобразование воды в раствор начинается только после выпадения её на земную поверхность. Просачиваясь через почву, вода обогащается солями, органическим веществом и меняет свой газовый состав. Ещё большую роль в изменении химического состава воды играют подстилающие почву грунты, с которыми вода вступает в соприкосновение, профильтровавшись через почву.

В дальнейшем химический состав воды будет зависеть от того, куда направит свой путь вода в сложном круговороте, непрерывно совершающемся на Земле.

Состав воды будет различен в зависимости от того, останется ли она в верхних слоях земли или будет вынесена в реки и озёра, испарится ли в атмосферу, чтобы начать новый цикл круговорота, или будет вынесена реками в океан. Наконец, своеобразный химический состав вода может приобрести, если проникнет в более глубокие слои земли, где под влиянием высоких температур и давлений будет обогащаться более сложным комплексом растворённых газов и твёрдых веществ.

Соприкасаясь в своём круговороте с громадным числом разнообразных минералов и веществ, подверженных в той или иной мере растворению, природная вода включает в свой состав значительное число химических соединений, находящихся в различных соединениях. Газы находятся в ней в виде растворённых молекул, большая часть элементов – в виде ионов, многие же элементы – в коллоидном состоянии, причём в этом случае коллоидные частицы всегда содержат несколько элементов.

До настоящего времени в природной воде уверенно обнаруживается 45 химических элементов из 118 известных к настоящему времени.

К числу наиболее главных компонентов состава природных вод следует отнести следующие ионы:

хлоридные ионы – Cl'	ионы натрия – Na'
сульфатные ионы – SO_4''	ионы калия – K'
гидрокарбонатные ионы – HCO_3'	ионы кальция – Ca''
карбонатные ионы – CO_3''	ионы магния – Mg''
	ионы водорода – H'

и газы: кислород (O_2), двуокись углерода (CO_2) и сероводород (H_2S).

Из прочих ингредиентов обычно в малых количествах содержатся:

бромидные ионы – Br'	тиосульфатные ионы – $\text{S}_2\text{O}_3''$
иодные ионы – I'	гидросульфидные ионы – HS'
фторидные ионы – F'	гидросиликатные ионы – HsiO_3'
метаборатные ионы – BO_2'	ионы железа – Fe'' , Fe'''
фосфатные ионы – HPO_4'' , H_2PO_4	ионы марганца – Mn''
сульфитные ионы – SO_3''	кремниевая кислота – $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$
гидросульфитные ионы – HSO_3'	

и из газов: азот (N_2), метан (CH_4), гелий (He) и др.

Остальные вещества находятся в воде в крайне рассеянном состоянии.

Химический состав природных вод с некоторой условностью можно подразделить на пять групп:

- 1) растворённые газы,
- 2) главнейшие ионы,
- 3) биогенные вещества,
- 4) микроэлементы и
- 5) органические вещества.

Несколько особое положение занимают ионы водорода (H'), находящиеся в природных водах в очень небольших количествах, но значение которых для выяснения химических и биологических процессов, протекающих в воде, заставляет рассматривать их отдельно от микроэлементов.

2. Общие условия формирования химического состава природных вод.

Состав природной воды в качественном и количественном отношении зависит от среды, в которой происходит его формирование, т.е., с одной стороны, от состава и растворимости веществ, с которыми соприкасается вода, с другой – от условий, в которых происходит это взаимодействие.

Происходящие при этом химические и физико-химические процессы весьма разнообразны. Главнейшими из них являются следующие:

- 1) растворение твёрдых веществ водой;
- 2) выделение из раствора осадков;
- 3) поглощение газа водой;

- 4) выделение газа из раствора;
- 5) обмен ионов между твёрдым веществом и ионным составом воды;
- 6) установление равновесия между газовой фазой и ионным составом в равновесных химических системах;
- 7) окислительно-восстановительные процессы; сюда же можно отнести процессы комплексообразования и гидролиза.

Кроме того, указанные чисто химические и физико-химические процессы тесно связаны с группой биохимических процессов, имеющих важное значение для формирования состава природных вод:

- 8) минерализация органического вещества;
- 9) фотосинтез, определяющий состав растворённых газов и появление в природной воде значительной части органического вещества;
- 10) биохимические процессы, при которых происходит распад неорганических соединений (SO_4^{2-} , NO_3^- (нитрит), NO_2^- (нитрат), H_2S).

Изменение состава воды под влиянием некоторых из этих процессов (2, 5, 10) называют метаморфизацией воды.

Несколько особо стоят процессы чисто физические, которые сами по себе не могут обусловить появление ионов или растворённых газов в воде, но косвенно часто очень сильно меняют состав природных вод. К ним следует отнести процессы:

- 1) увеличение концентрации растворённых веществ вследствие испарения воды или перехода части её в лёд;
- 2) уменьшение концентрации в результате выпадения атмосферных осадков, конденсации паров воды и ледотаяния;
- 3) смешение вод различного состава.

В естественных условиях в большинстве случаев протекают одновременно несколько взаимосвязанных процессов. Например, растворение солей водой, уменьшая растворимость газов, будет способствовать выделению последних из раствора; поглощение CO_2 из атмосферы при определённых условиях вызывает растворение известняков; переход одних веществ в раствор, обуславливает выпадение из него других, менее растворимых веществ; поглощение CO_2 при фотосинтезе вызывает сдвиг равновесия и выпадение в осадок CaCO_3 ; испарение воды вызывает выпадение осадков и выделение газов и т.д.

Степень влияния того или иного процесса на формирование химического состава воды будет зависеть от конкретных естественных условий, в которых она находится.

Рассмотрим процессы, при которых вода, взаимодействуя с окружающей средой, может непосредственно обогащаться ионами и молекулами или выделять их, а также условия, в которых происходит это взаимодействие.

К первой группе процессов, при которых происходит непосредственное обогащение вод ионами и молекулами относятся процессы взаимодействия воды с породами, почвами и организмами. Ко второй группе процессов, косвенно влияющих на химический состав воды, относятся процессы, обусловленные главным образом климатическими особенностями и водным режимом.

Породы. Породы, слагающие земную кору, весьма разнообразны и делятся на изверженные, метаморфические и осадочные. Большинство из них почти не

растворимы в воде, и лишь некоторые осадочные породы, включающие минералы, составленные сравнительно хорошо растворимыми солями, растворяются водой. Однако и самые устойчивые породы, подвергаясь воздействию воды, атмосферы, солнца и организмов, с течением времени разрушаются, образуя растворимые продукты. Этот процесс изменения состояния и состава массивных горных пород называется процессом выветривания.

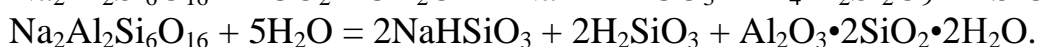
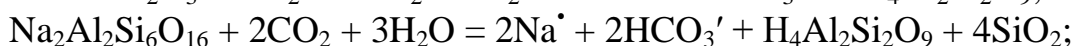
Процесс выветривания протекает очень медленно, но тем не менее именно в результате его деятельности на земной поверхности, вначале слагавшейся только изверженными породами, постепенно образовались осадочные породы, сформировавшие со временем верхнюю часть земной коры. Это происходило в весьма сложных условиях. В результате процессов происходящих внутри Земли, расплавленная магма вырывалась из глубин и изливалась на земную поверхность и, наоборот, осадочные породы опускались вглубь и подвергались при высоких температурах и давлении процессам метаморфизации. В дальнейшем в силу различных денудационных процессов изверженные породы обнажались и оказывались у земной поверхности.

Изверженные и метаморфические породы на земной поверхности подвергаются воздействию колебаний температуры, что при их неоднородности, обусловленной кристаллизацией отдельных составных частей магмы при её застывании, вызывает их раздробление. Этому же в сильнейшей мере способствует действие воды при замерзании её в трещинах пород.

Увеличение удельной поверхности пород под влиянием процесса физического выветривания усиливает химическое воздействие на них угольной кислоты и кислорода; существенную роль при этом играют и организмы. Происходит процесс, изменяющий состав пород, – химическое выветривание.

Процессы физического и химического выветривания протекают на сравнительно небольших глубинах от поверхности, обычно захватывая десятки, реже сотни метров верхнего слоя земной коры, однако они имеют исключительное значение. Даже такие очень прочные массивные кристаллические породы, как граниты, гнейсы, базальты и другие изверженные и метаморфические породы, постепенно размельчаются и, распадаясь, образуют ряд продуктов, из которых особенно распространёнными являются глина, песок (в чистом виде кварц – SiO_2) и примешанные к ним различные обломочные материалы.

Для минерализации воды особое значение имеет выветривание различных алюмосиликатов и, в частности, полевых шпатов (ортоклаз, плагиоклаз, альбит, анортит и др.). Разложение их может быть представлено следующими схемами:



Распространённость полевых шпатов, а также других минералов на земной коре показана в табл. 1.

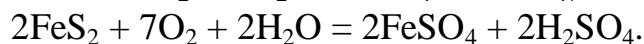
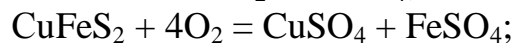
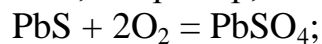
Минералогический состав земной коры
(по А.Е. Ферсману)

Минерал	%	Минерал	%
Воды (в свободном и поглощённом состоянии)	9	Доломит ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$)	0,1
		Глины	1,5
Кварц, опал, холщедон (SiO_2)	12	Мета- и ортосиликаты	15,0
Магнетит (Fe_3O_4) и гематит (Fe_2O_3)	3,0	Полевые шпаты	55,0
		Слюда	3,0
Полигидрат оксида железа (III) $\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$	0,3	Сульфиды	до 0,3
		Фосфаты	до 0,75
Кальцит (CaCO_3)	1,5	Хлористые соединения	до 0,3
		Фтористые соединения	около 0,2

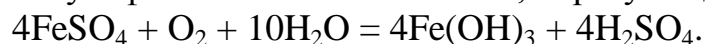
Как видно, в результате процесса выветривания, наряду с обломочными и нерастворимыми веществами, такими как песок и глина, образуются хорошо растворимые соли, которые затем выносятся водой в виде ионов: HCO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} и K^+ , а также в виде производных кремниевой кислоты (H_2SiO_3). Выделяются при выветривании массивных кристаллических пород и хлоридные ионы, которые содержатся в них, например, в хлорапатите [$\text{Ca}(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$], содалите ($\text{Na}_4 \text{Si}_3 \text{Al}_3 \text{O}_{12} \text{Cl}$).

Кроме процесса выветривания, протекающего при воздействии угольной кислоты, также существенным в отношении разрушения изверженных пород является окисление сульфидов (пирит – FeS_2 , галенит – PbS , халькопирит – CuFeS_2 , сфалерит – ZnS и др.). Этот процесс ограничен возможностью проникновения кислорода в глубь земли. Однако при некоторых благоприятных условиях зона окисления может распространяться до нескольких сотен метров. Основным источником кислорода в данном случае являются фильтрующиеся вглубь земли природные воды. Нижняя граница зоны сульфидного окисления обычно определяется базисом эрозии.

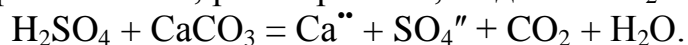
В результате окисления сульфидов тяжёлых металлов получаются сульфаты металлов или серная кислота, например,



В дальнейшем сульфаты железа окисляются, образуя гидроокись



Серная кислота, энергично вступая во взаимодействие с горными породами, особенно карбонатными, растворяет их, выделяя CO_2



Аналогично могут образоваться ионы Mg^{2+} и реже Na^+ .

Процесс окисления сульфидов в геологической истории Земли сыграл весьма важную роль, будучи главной причиной появления сульфатов в породах, следовательно – SO_4^{2-} в природных водах. Он медленно протекает и в настоящее время и в условиях рудных месторождений оказывает сильное воздействие на воду, создавая весьма специфический состав кислых вод.

О скорости окисления пирита (FeS_2) в оптимальных условиях (при непре-

рывной обработке насыщенной кислородом водой) можно судить по данным, полученным из следующего опыта. При обработке 300 г порошка пирита через 10 месяцев в растворе было обнаружено 27,6 мг $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и 5,7 мг H_2SO_4 .

Процесс выветривания массивных пород протекает очень медленно, однако, на протяжении истории земной коры в результате его действия образовались мощные толщи осадочных пород, покрывающих большую часть материков и составляющих около 5 % общего веса горных пород. Содержание растворимых в минералах осадочных пород составляет около 5,8 весовых процента, т.е. $32 \cdot 10^{15}$ т.

Продукты выветривания в течение геологических периодов извлекались текучими водами. Часть ионов при этом аккумулировалась в бессточных областях, другая выносилась в океан. Б.Б. Польшин полагает, что в отношении подвижности различных элементов, освобождающихся при выветривании массивных горных пород, можно установить определённый порядок (табл. 2).

Таблица 2

Подвижность элементов, освобождающихся при выветривании горных пород

Характеристика миграционной способности	Элементы
Энергично выносимые	Cl, Br, J, S
Легко выносимые	C, Na, Mg, K
Подвижные	SiO_2 , P, Mn
Слабо подвижные	Fe, Al, Ti
Практически неподвижные	SiO_2 (кварц)

В результате этого в океане преобладают ионы легко растворимых (наиболее подвижных элементов) солей (Cl^- , Na^+), встречающихся в земной коре в достаточно больших количествах.

Количественное сопоставление состава морской воды в современных условиях с количеством элементов, образующихся в процессе выветривания горных пород, показывает, что, помимо продуктов разрушения изверженных пород, должен был существовать другой значительный источник пополнения ионами. Наиболее вероятным источником такого пополнения считают вулканические извержения (пары HCl и окислы серы) в первой стадии формирования Земли.

Наряду с многовековой аккумуляцией ионов в океане происходило и происходит в настоящее время выделение их из морской воды в виде осадков. Этот процесс может происходить при соответствующих климатических условиях в обособляющихся участках моря или океана. В результате геотектонических причин, выпавшие на дно соли со временем оказывались на суше, образуя залежи осадочных пород. Действием метеорных и текучих вод морские отложения легко растворимых солей вновь растворялись и переносились в океан, чтобы при соответствующих условиях вновь оказаться на суше, образуя вторичные отложения.

Вполне вероятно, что на протяжении истории Земли происходили неоднократные циклы миграции солей с суши на море и снова на сушу.

Таким образом, между материком и океаном существует непрерывный обмен солей, причём существующий запас их распределён примерно поровну между ними, хотя по ионному составу, в результате указанной выше лучшей миграционной способности Na^+ и Cl^- , последние преобладают в океане. При этом вода, перераспределяя растворённые соли, осуществляет важнейшую геохимическую роль.

Процесс обмена солей между материком и океаном осуществляется не только текучими водами, но и до некоторой степени эоловым путём (через воздух). Так, с одной стороны, ветер подхватывает брызги морской воды и переносит их в глубь материков, где они осаждаются на поверхность почвы, а с другой – уносит с поверхности почвы в моря и океаны вместе с пылью и частицы солей.

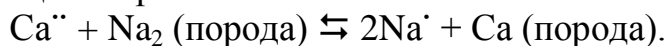
Таким образом, можно видеть, что породы, слагающие земную кору, могут обогащать природные воды ионами, главным образом в результате двух процессов: 1) выветривания изверженных и образовавшихся из них обломочных пород, распад которых протекает хотя и медленно, но непрерывно и 2) растворения солей, находящихся в осадочных породах. По-видимому, на первых стадиях образования осадочных пород на земле процесс выветривания оказывал на минерализацию воды большее влияние, чем процесс растворения солей осадочных пород. Но с накоплением последних роль их возросла и на данной стадии значительно превосходит роль процесса выветривания.

Растворимыми продуктами химического выветривания могут быть следующие соли: карбонат кальция – CaCO_3 , карбонат магния – MgCO_3 , гидрокарбонат калия – KHCO_3 , сульфат калия – K_2SO_4 , сульфат магния – MgSO_4 , хлорид натрия – NaCl и, соответственно, в воде ионы: Ca^{++} , Mg^{++} , Na^+ , K^+ , HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{--} , производные кремнекислоты, а также прочие микроэлементы.

Значительно легче растворимы в воде многие минералы осадочных пород, особенно те, которые по своему происхождению являются солями, выпавшими в осадок из морей, существовавших в доисторическое время. Осадочные породы морского происхождения, такие как известняки (CaCO_3 и MgCO_3), гипсы ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), каменная соль (NaCl) и другие, широко распространены на земной коре и являются важнейшими источниками обогащения природной воды ионами. Многие из этих минералов, как, например, каменная соль и гипс, непосредственно хорошо растворимы в воде, а другие, как CaCO_3 , переходят в раствор только в присутствии достаточного количества двуокиси углерода.

Следовательно, в результате воздействия воды на наиболее распространённые осадочные породы в ней появляются ионы: Ca^{++} , Mg^{++} , Na^+ , HCO_3^- , SO_4^{--} , Cl^- и многие другие.

Помимо прямого растворения в воде, породы влияют на её ионный состав путём обмена ионов породы с ионным составом воды. Схематически это можно представить следующим образом:



На химический состав воды аналогично воздействуют грунты и илы водоёмов.

Процесс ионного обмена имеет значение главным образом для катионов и

с количественной стороны ещё мало изучен.

Почвы. Почвы представляют собой сложное образование, сформировавшееся в результате взаимодействия пород с органическим веществом (растения, их остатки, микроорганизмы, остатки животных и пр.) при определённых климатических условиях.

Почвенный покров, тесно соприкасающийся с водой, играет большую роль в процессе формирования её химического состава, особенно первичного, т.е. того, который образуется сразу же после выпадения осадков на почву.

Вода, фильтруясь через почву, выщелачивает растворимые её части, изменяя свой состав в направлении: 1) увеличения содержания ионов, 2) изменения содержания растворённых газов и 3) увеличения содержания органического вещества.

Приобретаемый при соприкосновении с почвой химический состав воды в сильнейшей мере зависит от характера почвы. Если вода фильтруется через бедные солями торфянисто-тундровые или болотные почвы, то она обогащается большим количеством органических веществ и лишь в очень малой мере ионами. Близкую к этому картину дают подзолистые и супесчаные почвы. Значительно больше обогащают ионами воду чернозёмные и каштановые почвы, не говоря уже о солонцеватых. Степень влияния различных почв на фильтрующуюся через них воду видна по составу водных вытяжек из некоторых почв (табл. 3).

Таблица 3

Состав водных вытяжек некоторых почв
(по Захарову)

Почвы	Сумма минеральных веществ в мг на 1 кг сухой почвы	Сумма органических веществ в мг на 1 кг сухой почвы
Супесь подзолистая, слегка торфянистая	154	1194
Заболоченная суглинистая (из Чаквы)	629	514
Подзолистый суглинок (Смоленская область)	328	572
Светложёлтый суглинок	510	321
Чернозёмный суглинок (Тульская область)	240	356
Темнокаштановый чернозёмный суглинок	380	430
Солонец супесчаный и суглинистый (Астраханская обл.)	1304	416
Серо-коричневый суглинок засоленный (Муганская степь)	7800	2110

В водных вытяжках различна не только общая сумма минеральных веществ, но и состав ионов, что видно из данных, приведённых в табл. 4.

После фильтрации воды через почву содержание растворённых газов в ней изменяется: содержание кислорода обычно уменьшается, а двуокиси углерода увеличивается. Происходит это потому, что в почвах обычно содержится некоторое количество органического вещества, на окисление которого расходуется кислород, при одновременном выделении двуокиси углерода.

Таблица 4

Химический состав водных вытяжек некоторых почв

Почвы	Содержание ионов в мг на 1 кг сухой почвы						
	Cl ⁺	SO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	K ⁺
Степной гумусированный тёмно-коричневый песок	7	12	333	12	121	59	8
Лугово-болотная песчаная почва	68	19	645	32	36	300	99
Солончаковая почва (Ростовская обл.)	2436	1491	132	839	2466	4085	136

Почвы могут оказывать влияние не только на формирование первичного химического состава вод, просачивающихся сквозь них, но и на уже сложившийся состав фильтрующейся воды. В этом случае, при достаточно тесном и продолжительном контакте с почвой, химический состав воды может подвергнуться существенным изменениям в результате обмена с ионами, находящимися в почве в поглощённом состоянии.

Значительная часть почвы состоит из коллоидных частиц (мицелл), обладающих большой поверхностью и способностью адсорбировать заряженные ионы.

Коллоидный состав образуется преимущественно из SiO₂, Al₂O₃ и других отрицательно заряженных мицелл, поэтому они поглощают главным образом положительно заряженные ионы (катионы). Состав и количество поглощённых почвой катионов в значительной мере характеризует её свойства, и каждому типу почв свойственен определённый «поглощающий комплекс» (табл. 5).

Таблица 5

Состав поглощённых катионов некоторых почв

Почвы	Глубина, см	Горизонты	Ёмкость поглощения	Содержание поглощённых катионов в мг-экв			
				H ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺
Чернозём	0 – 15	A	53,3	–	46,5	6,8	–
	30 – 45	B	41,0	–	36,0	5,0	–
	90 – 105	C	36,8	–	32,1	4,7	–
Торфяно-подзолистая почва	10 – 15	A ₂	12,1	9,5	1,7	0,9	–
	15 – 20	A ₂	4,6	3,2	1,0	0,4	–
	30 – 35	B	4,3	0,3	2,1	1,9	–
	100 – 105	B	12,4	0,5	6,8	5,1	–
Латерит (Чаква)	6 – 14	A + A ₁	17,6	11,4	2,0	4,2	–
	14 – 15	B	10,9	8,5	0,9	1,1	–
	40 – 80	C	12,7	9,3	0,8	2,6	–
	135 – 175	D	10,9	8,2	0,5	2,2	–
Солонец	0 – 6		51,1	–	27,0	20,75	3,79
	5 – 10		43,7	–	22,75	16,72	4,83
	10 – 24		59,01	–	10,55	32,03	12,51
	24 – 27		69,21	–	13,85	39,82	15,54

Количество поглощённых катионов определяет ёмкость поглощения или, по современным понятиям, обменную способность (количество мг-экв катионов, за исключением H⁺, находящихся в поглощённом состоянии в 1 кг почвы в

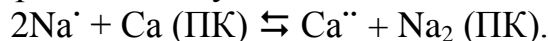
равновесии с раствором, имеющим данное значение рН и данную концентрацию обменивающихся катионов), величина которой для различных почв варьирует от 0 до 700 мг-экв на 1 кг сухой почвы.

Кроме адсорбции катионов, в некоторых случаях может происходить и адсорбция почвой анионов (например, латеритовыми почвами). Однако этот процесс, имеющий, по-видимому, ограниченное распространение, очень мало изучен.

Катионы поглощающего комплекса могут быть заменены эквивалентным количеством других катионов, которые более энергично удерживаются почвой. По способности к поглощению почвой катионы располагаются в следующей возрастающей последовательности: Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{++} , Ca^{++} , H^+ .

Наличие избирательной адсорбции у почв в отношении катионов позволяет при соответствующих их концентрациях вытеснять одни другими. Так, если концентрация натрия достаточно велика, то часть ионов кальция из поглощающего комплекса будет вытеснена ионами натрия. Следовательно, между поглощающим комплексом почвы и взаимодействующим с ним ионным составом воды будет устанавливаться подвижное равновесие, при котором количество поглощённых катионов того или иного вида будет зависеть как от адсорбционной способности, так и от их концентрации.

Это равновесие ионного состава воды с поглощающим комплексом (ПК) почвы может быть изображено следующей схемой:



Равновесие сдвигается вправо при увеличении концентрации ионов Na^+ и влево – при её уменьшении или увеличении содержания ионов Ca^{++} . Это обстоятельство приводит к тому, что в процессе фильтрации чистой воды сквозь почву можно постепенно вымыть из её поглощающего комплекса все катионы, заменив их ионами H^+ . При нормальном процессе почвообразования атмосферными водами будут вымываться больше всего ионы Na^+ . Поэтому почвы средних широт, например, чернозёмы, будут иметь в составе своего поглощающего комплекса преимущественно Ca^{++} , а затем Mg^{++} . В северных широтах, отличающихся высокой влажностью, из почв обычно вымыты катионы металлов и в поглощающий их комплекс входят ионы H^+ . Ионы водорода, имеющие чрезвычайно малую концентрацию в природных водах, несмотря на высокую поглощаемость почвами, только постепенно вытесняют другие катионы, вступая в поглощающий комплекс. В результате этого процесса образуются характерные кислые почвы Севера, ёмкость поглощения которых в той или иной мере насыщена ионами H^+ . Воды сравнительно легко разрушают подобную кислую почву и вымывают из неё составные части: окислы железа, алюминия и частично кремния. Состав поглощённых катионов некоторых почв представлен в табл. 5.

Почвы, отдавая воде содержащиеся в них соли, располагают, в свою очередь, источниками пополнения их в виде:

- 1) продуктов выветривания материнской породы,
- 2) солей грунтовых вод,
- 3) остатков отмерших организмов после процесса минерализации,
- 4) солей, поступающих в почву с дождевыми водами и эоловой пылью.

Организмы. Существенное влияние на химический состав природной воды оказывают живые организмы и продукты их жизнедеятельности. Именно наличие в природной воде живых организмов и органического вещества отличает её от искусственного раствора тех же солей и газов.

Организмы, населяющие водоёмы, влияют на содержание растворённых в воде газов, особенно кислорода и двуокиси углерода, биогенных и органических веществ. Продукты распада наземных растений являются одним из главных источников обогащения воды органическим веществом, вымываемым из болот, почв и залесённых бассейнов.

Громадную роль в изменении состава природной воды играют микроорганизмы, разлагающие в процессе своей жизнедеятельности органическое вещество на его составные части или создающие его из неорганического вещества.

Большое воздействие на химический состав природной воды в ряде случаев оказывает деятельность человека. При современном развитии промышленности и увеличении числа больших городов в водоёмы попадает громадное количество сточных и промышленных вод, часто резко нарушающих естественный химический состав воды. В этом отношении особенно неблагоприятны сточные воды бумажно-целлюлозных и других химических предприятий, а также воды, откачиваемые из шахт и рудников (Донбасс, Кузбасс). Большое влияние на состав воды оказывают также создаваемые в засушливых районах оросительные системы. Значительно меняется естественный гидрохимический режим рек и озёр в результате строительства каналов и водохранилищ.

Климат. Из факторов, косвенно воздействующих на химический состав природных вод, наиболее важную роль играет климат, создающий как бы общий фон, на котором происходят все процессы, влияющие на формирование состава воды. Поэтому химические и физико-химические процессы в той или иной мере зависят от климатических условий.

Климат прежде всего определяет гидрометеорологические условия, от которых в сильнейшей степени зависит водный режим рек, озёр и грунтовых вод. Большое количество выпадающих осадков при невысоких температурах воздуха и, следовательно, небольшом испарении, создаёт большое увлажнение местности. Усиленный же сток способствует созданию малой минерализации воды из-за большого её разбавления. Наоборот, малое количество осадков при высоких температурах воздуха, создающих сильное испарение, определяет малую увлажнённость водосборов, в результате чего наблюдается повышенная минерализация воды.

Климатические условия определяют тип почвы. На севере, например, развиты торфянисто-тундровые, болотные и подзолистые почвы, хорошо промытые большим количеством выпадающих осадков; поверхностные воды в этих условиях обычно мало минерализованы. В засушливых же районах широко развиты каштановые почвы, серозёмы и бурозёмы, характеризующиеся значительным содержанием легко растворимых солей.

В засушливых областях вследствие сильного испарения создаётся значительная засоленность почв и грунтов, так как поднимающиеся, по капиллярам к поверхности почвенные и грунтовые растворы испаряются, а соли откладываются

ются. В очень засушливых районах этот процесс настолько интенсивен, что поверхность почв может иметь белый цвет от выделившихся солей – «выцветов».

Климатические условия в значительной мере определяют и интенсивность химического выветривания изверженных пород, усиливающегося в условиях резко континентального климата.

Влияние климата на химический состав воды настолько существенно, что часто является решающим фактором, определяющим величину минерализации и ионный состав.

Водный режим. Существенным в отношении формирования химического состава воды является и водный режим водоёмов: условия их питания и водообмена. Состав воды рек зависит от времени наступления половодья, от характера их питания (атмосферное, подземное, ледниковое) и от наличия стока с болот и залесённых водосборов. Влияет на изменение химического состава воды рек также и их протяжённость, глубина эрозионного вреза, наличие приточности. Имеет значение и то, протекает ли река через озёра, теряется ли в песках и многое другое. Наличие стока для озёр часто определяет величину минерализации их воды. Бессточные озёра в зоне недостаточного увлажнения всегда имеют повышенную минерализацию воды. Большое значение для характера химического состава воды озера имеет и его размер.

Минерализация подземных вод в сильнейшей мере зависит от скорости движения воды в породе, наличия трещин, глубины залегания вод от поверхности, возможного подтока воды из вышерасположенных горизонтов, фильтрации речных и озёрных вод и других условий.

Как видим, влияние условий географической среды, в которой происходит формирование химического состава природных вод, весьма сложно и многообразно.

Помимо влияния рассмотренных выше физико-географических условий, на химический состав воды в конкретной обстановке воздействует ещё целый ряд более мелких косвенных обстоятельств, определяемых типом водного объекта и его окружением. Так, состав воды будет меняться под влиянием приточных вод, обладающих различным химическим составом, перемешивания с глубинными водами, подтока грунтовых вод, наличия течений, неравномерности солнечного нагрева отдельных частей водоёма и пр. Поэтому химический состав водоёма не может быть одинаковым на всём протяжении.

Изменения, происходящие в течение года в характере питания, интенсивности инсоляции, величине испарения, интенсивности биологических процессов и выпадении осадков, создают непрерывное изменение химического состава воды во времени – в течение года и нередко суток. Степень этого изменения у различных водоёмов зависит от их размера и ряда других условий, сказываясь, например, очень медленно у глубоко залегающих подземных вод и очень быстро у небольших рек. Поэтому так разнообразен химический состав природных вод.

Наблюдающаяся в отдельных участках водоёмов изменчивость химического состава воды определяет гидрохимический режим водных объектов. Изучение гидрохимического режима водоёмов является одной из основных задач гидрохимии.

3. Растворённые газы.

Из растворённых в воде газов наибольшее значение имеют кислород (O_2) и двуокись углерода (CO_2).

Кислород. Кислород находится в природной воде в виде растворённых молекул и его присутствие является обязательным условием для существования большинства организмов, населяющих водоёмы, поэтому его изучение представляет большой практический интерес.

На содержание кислорода в воде влияют две группы противоположно направленных процессов: одни обогащают воду кислородом, а другие, наоборот, уменьшают его содержание.

К процессам, обогащающим воду кислородом, следует отнести: 1) обогащение воды кислородом атмосферы и 2) выделение кислорода водной растительностью в процессе фотосинтеза. Обогащение воды кислородом происходит в том случае, если вода не насыщена им, т.е. содержание кислорода в ней меньше, чем должно было бы быть при данной температуре и давлении. Этот процесс может происходить только на поверхности водоёмов, вглубь же растворённый кислород передаётся в результате перемешивания воды волнением, конвекцией и течениями.

Выделение кислорода в результате фотосинтеза происходит при ассимиляции CO_2 водной растительностью (прикреплённой растительностью и фитопланктоном). Процесс фотосинтеза протекает тем сильнее чем более оптимальными являются температура воды, интенсивность солнечного освещения и количество питательных веществ; он может происходить не только на поверхности водоёмов, но и на разных глубинах (примерно до 50 м), в зависимости от прозрачности воды, достаточного проникновения солнечного света. Глубина, на которой наиболее интенсивно происходит фотосинтез, зависит от ряда условий и для разных водоёмов может быть различной, причём изменяется в разные сезоны года.

К процессам, уменьшающим содержание растворённого в воде кислорода, относятся различные процессы, связанные с потреблением его на окисление органических веществ: дыхание организмов (табл. 6), брожение, гниение органических остатков.

Таблица 6

Потребление растворённого O_2 зоопланктоном при дыхании
(по А.П. Щербакову)

Название организма	Поглощение кислорода за 24 часа в мг на 1000 особей (самок)				
	2°	5°	10°	20°	25°
Рачки (<i>Diaptomus graciloides</i>)	0,86	0,92	1,50	2,84	3,45
Циклопы (<i>Cyclops strenuus</i>)	1,80	2,47	3,61	6,97	10,23
Дафнии (<i>Daphnia longispina</i>)	1,31	1,40	2,60	5,36	6,57

Эти процессы, в отличие от фотосинтеза, происходят в водоёме непрерывно, усиливаясь с повышением температуры.

Кроме этих процессов, уменьшение содержания кислорода в воде может

происходить вследствие выделения его в атмосферу. Это будет наблюдаться в том случае, если вода при данной температуре и давлении окажется перенасыщенной кислородом.

Соотношение интенсивности процессов указанных двух групп определяет содержание растворённого в воде кислорода, при этом оно всегда стремится к достижению нормального положения, т.е. того количества, при котором вода при данной температуре и давлении является насыщенной кислородом. Содержание растворённого кислорода в природных водах колеблется в пределах от 0 до 14 мг/л, редко превышая последнюю величину.

Зависимость интенсивности фотосинтеза от освещения и температуры создаёт наблюдающиеся в водоёмах периодические сезонные и суточные колебания в содержании O_2 . Колебания в содержании O_2 при этом, т.е. амплитуда так называемого суточного хода кислорода, может достигать значительных величин и будет зависеть от соотношения интенсивности процессов, определяющих продукцию кислорода (ассимиляционная деятельность организмов) и его потребление. Так как потребление кислорода сравнительно мало зависит от суточного изменения интенсивности солнечной радиации, а фотосинтез всецело определяется ею, то в течение дня будет происходить накопление O_2 , а в тёмное время суток только расходование его. Соответственно этому максимальные количества O_2 в воде будут наблюдаться примерно после полудня (в момент, когда уменьшающееся количество продуцируемого O_2 будет равно количеству потребления, а минимальное – ранним утром (в момент, когда растущее продуцирование O_2 будет равно количеству его потребления).

Содержание O_2 в воде обычно выражают в мг/л или, как принято при изучении морей, в мл/л. Однако эта абсолютная форма выражения содержания O_2 не определяет степени насыщения воды кислородом при данных условиях.

Поэтому для оценки относительного содержания O_2 применяют ещё форму выражения в процентах по отношению к тому количеству O_2 , которое характеризует растворимость O_2 при данной температуре, давлении и минерализации воды. Для вычисления относительного содержания O_2 пользуются специальными таблицами, в которых приводится нормальное содержание O_2 при различной температуре, солёности воды и нормальном атмосферном давлении (760 мм).

Вычисление относительного содержания O_2 производится по формуле

$$O_2\% = \frac{a \cdot 100 \cdot 760}{N \cdot P},$$

где a – количество O_2 (в мг/л), найденное анализом;

N – нормальное количество O_2 при данной температуре и давлении 760 мм (из таблиц);

P – давление.

Относительное содержание O_2 иногда выражают в процентах отклонения от нормального содержания, т.е. 90 % насыщения воды O_2 изображают как -10% , а 105 % как $+5\%$.

При указанном способе выражения содержания кислорода допускается ряд условностей. Особенно существенной из них является выбор давления. Медленность процессов инвазии и диффузии не даёт уверенности в том, что

наблюдающееся в момент определения O_2 давление атмосферы соответствует тому, при котором действительно происходил тот или иной процесс, так как давление подвержено значительным изменениям. Ещё в большей мере это относится к глубинным горизонтам воды в водоёмах, поскольку совершенно неизвестно, каково было давление, когда данная вода на поверхности водоёма насыщалась кислородом.

Другая условность заключается в том, что таблицы растворимости O_2 составлены из расчёта на парциальное давление O_2 в 0,209 атм, т.е. содержание его в абсолютно сухом воздухе, в то время как в обычном воздухе всегда содержатся водяные пары. Нетрудно подсчитать, что при температуре 30° , при которой давление водяных паров в воздухе будет равно 31,6 мм, нормальное содержание O_2 будет не 7,98, а 7,52 мг/л, т.е. разность составляет 0,46 мг/л. Наконец, таблицами часто пользуются для солоноватых водоёмов, хотя в их воде наблюдается другое соотношение между ионами, чем в морской воде. Всё же относительная форма выражения удобна для исследования различных процессов и ею пользуются, несмотря на указанные условности. При этом для всех глубин водоёма принимается среднее годовое давление атмосферы в данной местности.

Относительное содержание O_2 в природных водах иногда значительно превышает его нормальное содержание. Это происходит либо в результате процесса фотосинтеза при недостаточно интенсивном перемешивании слоёв воды, либо вследствие влияния чисто физических причин, например, повышения температуры воды. В последнем случае, если O_2 не успел выделиться в атмосферу, в воде оказывается некоторый избыток его против нормального содержания при новой температуре воды (явление гистерезиса). Более частые и более значительные пересыщения воды кислородом происходят под влиянием фотосинтеза. Так, при проводимых исследованиях на Рыбинском водохранилище неоднократно наблюдались увеличения насыщенности воды кислородом свыше 200 %. Бердж и Джедди 26.08.1909 в оз. Нейтц на глубине 4,5 м обнаружили: 36,47 мг O_2 /л, что при температуре 7° соответствует 295,5 % насыщения. В.П. Матвеевым приводится для Тюпского залива оз. Иссык-Куль (18.08.1928) на глубине 0,25 м величина 20,70 мг O_2 /л, что соответствует 269,4 % насыщения. Н.М. Книпович наблюдал в Азовском море в начале августа 1915 г. на глубине 25 м: 158 % и 168 % насыщения. Наконец, Кнауэте в небольшом водоёме при обильном развитии сине-зелёных водорослей наблюдал в январе непосредственно подо льдом 69,2 мг O_2 /л, т.е. 478 % насыщения.

Приведённые величины относительного содержания O_2 в природных водах являются предельными, обычно же превышение нормальных качеств достигает всего нескольких процентов и быстро сглаживается благодаря перемешиванию водных масс.

Двуокись углерода. Двуокись углерода находится в воде главным образом в виде растворённых молекул газа (CO_2). Однако часть их (около 1 %) вступает во взаимодействие с водой, образуя угольную кислоту.



Обычно же не разделяют CO_2 от H_2CO_3 и под двуокисью углерода подразумевают их сумму ($CO_2 + H_2CO_3$).

Двуокись углерода находится в том или ином количестве почти во всех природных водах, однако при малой концентрации ионов водорода (водородный показатель рН выше 8,5) количество двуокиси углерода столь незначительно, что практически может не приниматься во внимание.

Источником двуокиси углерода в природных водах являются прежде всего процессы окисления органического вещества с выделением CO_2 , происходящие как непосредственно в воде, так и в почвах и илах, с которыми соприкасается вода. Сюда относятся дыхание водных организмов и различные виды брожения распадающихся органических остатков. Обогащают воду двуокисью углерода и сложные геохимические процессы, происходящие в глубинных слоях земли, связанные с изменениями, происходящими в осадочных породах. Показателем этого часто является содержание весьма больших количеств CO_2 в водах глубинных источников.

Поглощение CO_2 из атмосферы наблюдается почти исключительно в морях и очень редко в водах суши, так как последние обычно содержат CO_2 в количествах бóльших чем это должно быть для равновесия с атмосферой. Действительно, в атмосфере содержится CO_2 всего 0,03 %, т.е. 0,0003 атм. Согласно закону растворимости газов при этом парциальном давлении в воде, не содержащей ионов, должно растворяться следующее количество CO_2 :

$$P = 1970 \cdot 0,0003 = 0,59 \text{ мг } \text{CO}_2/\text{л} (15^\circ).$$

Между тем на материке только сильно минерализованные воды и воды у поверхности водоёмов летом содержат близкие к этому количества CO_2 .

Растворённая в природных водах двуокись углерода благодаря лёгкости своего перехода в атмосферу, в ионы и, наконец, в живые организмы, является важнейшим фактором миграции углерода в природе. Направление процессов выделения и поглощения CO_2 в природных водах, как одного из звеньев общего круговорота углерода на Земле, показано на рис. 1.

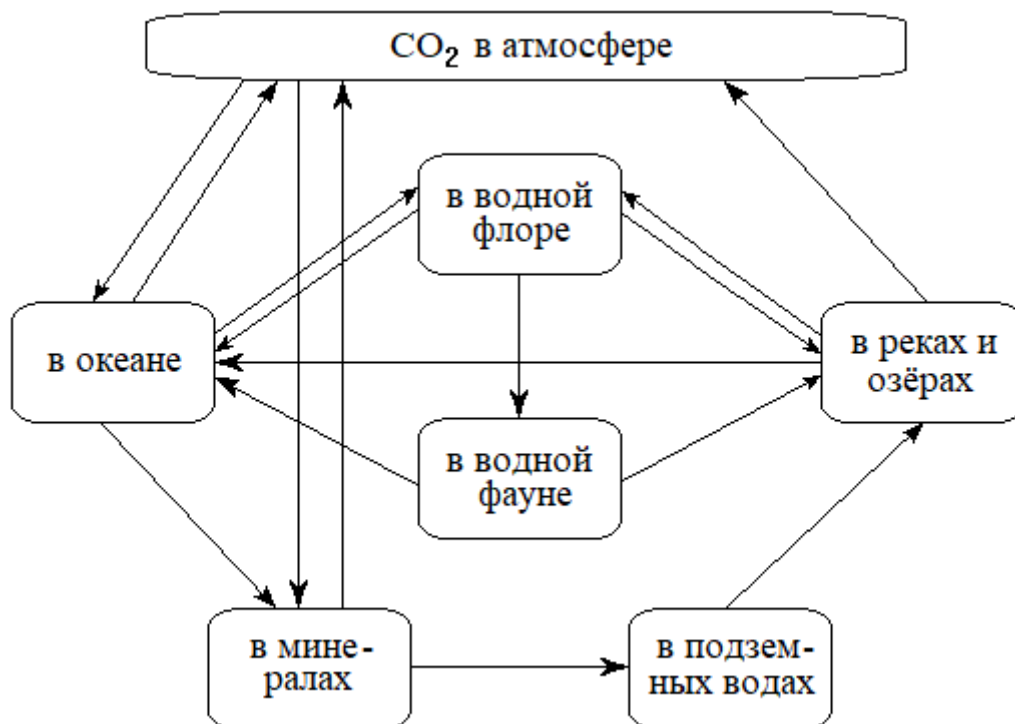


Рис. 1 – Схема круговорота CO_2 и производных угольной кислоты в природе.

Из процессов, направленных на уменьшение CO_2 в природных водах важнейшими являются:

- 1) удаление CO_2 в атмосферу из-за пересыщенности воды CO_2 ,
- 2) расходование CO_2 на перевод карбонатных пород в раствор и
- 3) потребление CO_2 водной растительностью при фотосинтезе, оказывающее в верхних слоях открытых водоёмов настолько большое влияние на содержание CO_2 , что в ряде случаев наблюдается (летом в хорошо освещаемых и прогреваемых слоях воды) почти полное исчезновение CO_2 из раствора и как результат этого – увеличение рН выше 8,4 (щелочная среда).

Содержание CO_2 в природных водах колеблется в очень широких пределах – от нескольких десятых долей до нескольких сотен мг/л. Наименьшее её количество наблюдается в морях, наибольшее – в подземных водах.

В реках и озёрах из-за постоянного выделения в атмосферу, а также значительного потребления при фотосинтезе, содержание CO_2 редко превышает 20 – 30 мг/л.

Прочие газы. Присутствие сероводорода в природной воде вследствие лёгкого его окисления сравнительно редкое явление. Количество его чаще всего не превышает несколько десятков мг/л, обычно же оно значительно меньше. При парциальном давлении H_2S в атмосфере, равном нулю, длительное присутствие его в поверхностных водах невозможно. Кроме того, H_2S легко окисляется кислородом, растворённым в воде. Поэтому в реках и озёрах H_2S наблюдается лишь иногда в придонных слоях, главным образом в зимний период, когда затруднена аэрация водной толщи.

В подземных водах сероводород встречается гораздо чаще, особенно в глубинных водах.