

Лекция 5

Общие вопросы геохимии гидросферы

1. Экологические проблемы, связанные с химическим составом гидросферы

2.

Гидросфера Земли – уникальное явление для всей Солнечной системы. Именно она определяет главную особенность нашей планеты – существование биосферы и человека, но также и главные черты земной коры и процессов, происходящих здесь, вплоть до магматизма и метаморфизма. Более того, и значительное количество минеральных видов на Земле содержат воду непосредственно в своей структуре.

В организме человека воды около 65%. Человеческий организм должен потреблять воды по массе примерно в два раза больше, чем питательных веществ. Без воды он может прожить лишь 2-3 дня. Потеря организмом человека воды более 10% может привести к смерти. В организме животных и растений ее в среднем более 50%, в нормальной почве – не менее 20%. Вода необходима, кроме того, и для хозяйственной деятельности: для промышленности, сельского хозяйства, транспорта и энергетики. Население земного шара расходует ее ежедневно не менее 7 млрд. т.

Воды на Земле много, но людям она нужна не всякая, а пресная, но доля таковой в гидросфере всего 2,8%, к тому же основной объем последней связан с ледниками (77%). Проблема еще и в том, что пресная вода распределена на земном шаре крайне неравномерно. На каждый гектар земли, так или иначе обрабатываемой человеком, приходится 2,5 га пустыни. Чисто технически эту несправедливость природы в принципе можно исправлять. Н. Н. Горский в

своей книге «Вода – чудо природы» пишет: «В наших силах осушить самые непроходимые болота, обводнить самые засушливые пустыни, изменить направления рек и опреснить морскую соленую воду. Человечеству не угрожает недостаток воды. Ему грозит нечто худшее – недостаток чистой воды».

Вода – это особая субстанция, вода это жизнь. Это не просто химическое соединение, природные воды разнообразны, представляют собой сложные растворы различных веществ, от состава которых зависят их свойства, не только как химического растворителя и энергоносителя, но как основного компонента организмов и среды обитания, поэтому экологами так важны знания по геохимии гидросферы.

Значение природных вод как биокосных систем трудно переоценить. Без растворенных в ней солей и газов не было бы в водоемах растительности, водных организмов и рыб. Химический состав воды необходимо учитывать и при всех видах ее хозяйственного использования, таких как водоснабжение (хозяйственно-бытовое и промышленное), гидротехническое строительство, орошение, рыбный промысел, рыборазведение и т. д.

Формирование химического состава современной гидросферы происходит под влиянием двух: относительно независимых факторов: 1) природных 2) антропогенных. Изменение химического состава вод, вызванное хозяйственной деятельностью человека, обусловлено внедрением в гидросферу огромного количества отходов сельскохозяйственного и промышленного производства и различного вида сточных вод, вызывающих их загрязнение.

К середине XX века эта проблема в той или иной степени коснулась буквально всех развитых в экономическом отношении стран. В результате в настоящее время уже ощущается дефицит чистой воды. Каких-то несколько десятков лет назад никто бы не поверил, что питьевую воду будут предлагать как товар. А сейчас, пожалуйста. Загрязнению подвергаются и морские воды, особенно прибрежные. Под угрозой загрязнения находятся мировой океан в

целом. Более защищены самой природой подземные воды, но не везде. Круговорот воды в природе сам по себе обеспечивает защитную функцию самоочищения, но для эффективности этого процесса необходимы некоторые условия, а именно **время и лимитирующий объем загрязнений**. Технический прогресс оставляет природе все меньше времени для самоочищения, в гидросферу с каждым днем попадает всё больший объем промышленных сточных вод. В нее попадают всякого рода ЗВ – продукты эрозии, ядохимикаты, смытые с полей; хлориды, применяемые против обледенения дорог; соли, вымытые из речных русел или выщелоченные из почв при орошении; ливневые воды с загрязненных территорий, и т.д. Уже в настоящее время количество возвратных вод с орошаемых полей превышает суммарное количество бытовых и промышленных сточных вод. Загрязнение гидросферы и атмосферы создают угрозу нормальному развитию биосферы и самого человека. Если загрязнение не будет приостановлено, дефицит чистой воды может привести к реальной катастрофе уже для ближайших поколений. По статистике сейчас в нашей стране до 70% детей не могут считаться абсолютно здоровыми, это конечно не только из-за плохой воды, но и в том числе.

2. Фоновая геохимия гидросферы

Природные воды по химическому составу весьма разнообразны; они содержат в себе растворенные газы, соли, органические вещества. С некоторой условностью химические компоненты природных вод можно разделить на следующие пять групп:

1) главные восемь ионов, т. е. ионы, содержащиеся в наибольшем количестве, это – хлор Cl^- , сульфат SO_4^{2-} , гидрокарбонат HCO_3^- , карбонат CO_3^{2-} , натрий Na^+ , калий K^+ , магний Mg^{2+} , кальций Ca^{2+} 2) мезо- и микроэлементы – все прочие химические компоненты, присутствующие в природных водах в несравненно меньших количествах,

- 3) растворенные газы – кислород O_2 , двуокись углерода CO_2 , сероводород H_2S и др.;
- 4) биогенные соединения азота, фосфора, кремния;
- 5) органические вещества.

Качество воды определяется такими химическими параметрами, как общая минерализация, жесткость, щелочность и кислотность, окисляемость и агрессивность, являющимися функцией совокупности нескольких компонентов вод.

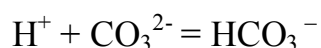
К прямым факторам, оказывающим непосредственное влияние на формирование состава вод, относятся: химический состав и свойства горных пород и почв, жизнедеятельность живых организмов и деятельность человека. К косвенным факторам относятся условия внешней среды, определяемые климатом, рельефом, растительностью, геологическим строением и т.д.

Геохимия главных ионов в природных водах

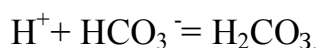
Хлоридные ионы присутствуют почти во всех природных водах. Концентрация их изменяется примерно от 0,1 мг/л в арктических снегах до 150 мг/л в рассолах. В атмосферных осадках среднее содержание хлор-иона составляет менее 1 мг/л, в поверхностных и неглубоко залегающих подземных водах в районе избыточного увлажнения – до 30 мг/л, в аридных районах – до 1000 мг/л. Основными естественными источниками поступления хлоридов в природные воды являются: 1) вынос из почв и водовмещающих пород; 2) привнос хлоридов ветром и атмосферными осадками из океана 3) растворение солевой пыли, содержащейся в атмосфере. Все хлориды хорошо растворимы, их осаждение из воды возможно лишь при замерзании и испарении, относительно слабо подвержены ионному обмену, адсорбции и действию биологических факторов. Таким образом, если в водном растворе оказался хлорид, естественные процессы с трудом выводят его из раствора

Сульфат-ионы, также как и хлоридные, распространены повсеместно в природных водах. Концентрация их колеблется в пределах 0,2-100 мг/л. Наименьшая концентрация наблюдается в атмосферных осадках, а также в подземных и поверхностных водах, в которых сульфаты подвергаются восстановлению. Атмосферные осадки содержат сульфатов в среднем до 2 мг/л. Хотя абсолютная концентрация сульфат-иона в атмосферных осадках и не велика, тем не менее, именно они являются основным поставщиком сульфатов в поверхностные воды. Источниками сульфатов в атмосфере служат частицы пыли, содержащие сульфатные минералы, а также газы (диоксид серы и сероводород), которые, окисляясь, и дают сульфаты.

Карбонатные и гидрокарбонатные ионы образуются в природных водах за счет углекислого газа атмосферы и почвы, а также при выщелачивании карбонатных пород. Соотношение между карбонатными и гидрокарбонатными ионами в воде зависит от pH. Диссоциация гидрокарбонатов на карбонатные и водородные ионы активно происходит при $\text{pH} > 8,2$. (поэтому в щелочных водах преобладают карбонатные ионы, а не гидрокарбонатные как в нейтральных, соответственно это наблюдается в аридной зоне). В водах гумидной зоны с $\text{pH} (< 8,2)$ значительная часть карбонатных ионов реагирует с водородными ионами по схеме



В этом случае соотношение гидрокарбонатных и карбонатных ионов будет составлять 100:1. А в еще более кислой обстановке (при $\text{pH} < 4,5$) гидрокарбонатные ионы реагируют с ионом водорода, образуя молекулы угольной кислоты:



Таким образом, в природных водах устанавливается динамическое равновесие между этими ионами, определяемое pH среды. Преобладающими в целом в природе являются гидрокарбонатные ионы, так как значение pH

природных вод в основном близко к нейтральным. Подземные воды содержат гидрокарбонатных ионов от 10 до 800 мг/л, наиболее распространенные концентрации 50-400 мг/л.

Кальций-ион один из наиболее распространенных катионов природных вод. Он поступает в воду в результате выщелачивания из пород и почв. Содержание кальция в водах лимитируется концентрацией в них свободной CO_2 . Поверхностные воды при равновесии с атмосферным углекислым газом могут содержать 20-30 мг/л кальция. При дополнительном увеличении двуокиси углерода концентрация кальция в почвенной воде может достигать более 100 мг/л. В сульфатных водах содержание иона кальция может быть еще большим (до 600 мг/л), что определяется лучшей растворимостью сульфатов по сравнению с карбонатами.

Магний-ион по своим геохимическим свойствам близок к кальцию. Концентрация магния в воде обычно составляет от 1 до 40 мг/л. Содержание карбоната магния также зависит от наличия двуокиси углерода в воде. В почвенных водах с повышенным содержанием диоксида углерода количество растворенного магния значительно возрастает. Вода, контактирующая с породами, богатыми магнием, может содержать до 100 мг/л Mg^{2+} , более высокие концентрации редки, за исключением морской воды и рассолов.

Натрий и калий поступают в природные воды при выщелачивании горных пород и почв. Концентрации натрий-иона составляет 1-20 мг/л, калий-иона до 10 мг/л. С увеличением общей минерализации содержание ионов натрия и калия возрастает. В условиях влажного климата калий легко выщелачивается из пород и почв водными растворами. Однако вынос калия из коры выветривания происходит менее интенсивно, чем кальция или натрия. Это связано с тем, что ионы калия как более крупные лучше адсорбируются некоторыми коллоидами (например, гидроокислами алюминия и железа). Реакции катионного обмена с глинистыми минералами также способствуют

лучшей фиксации калия, чем натрия. Эти факторы в целом приводят к разделению геохимической истории двух важнейших щелочных металлов земной коры. Значительная часть калия связывается в почвах, гидролизированных минералах глин, в растениях, в то время как большая часть натрия выносится в океан. Поэтому и получается, что в составе материкового стока натрия в 2,5 раза больше, чем калия.

Растворенные газы. Главные газы, составляющие атмосферу, – азот, кислород и углекислота растворимы в воде и являются жизненно необходимыми компонентами природных водных растворов. В поверхностных и неглубоких подземных водах содержание этих газов определяется взаимодействием с атмосферой, а также биохимическими процессами.

Содержание *кислорода* в воде определяется двумя группами противоположных процессов, одни из которых увеличивают концентрацию кислорода, а другие уменьшают. Обогащение вод кислородом происходит в результате взаимодействия с атмосферой и путем выделения его из растений в процессе фотосинтеза. Поглощение кислорода связано с биохимическими процессами окисления (дыхание) и окисления отмершей органики. Соотношение между поступлением и поглощением кислорода определяет его концентрацию в воде и колеблется от 0 до 14,6 мг/л. Уменьшение содержания кислорода в воде, вызываемое поступлением в воды веществ, активно поглощающих кислород, губительно сказывается на развитии жизни в гидросфере.

Углекислый газ растворяется в воде лучше, чем кислород и азот. Если отношение кислорода к углекислому газу в атмосфере приблизительно равно 700 : 1, то в пресной воде при различных температурах это отношение составляет всего 20 : 1 при 30°C и снижается еще более до 1 : 1 при 0°C. Источниками углекислоты в природных водах являются атмосфера и процессы окисления органических веществ в самой воде. Между CO₂ атмосферы и CO₂,

растворенной в воде, существует непрерывный обмен, направленный на установление равновесия в концентрациях. Но обычно пресные воды, в которых протекают различные процессы разложения органических веществ, имеют избыток углекислоты и поэтому выделяют ее в атмосферу.

Азот свободный, растворимость которого при 0°C 0,02 л на 1 л воды при повышении температуры воды до 30° уменьшает содержание в два раза. Азот присутствует и в иных формах, как неорганических, так и разнообразных органических соединений. Неорганические соединения азота представлены: ион-аммонием NH_4^+ , нитритами NO_2^- ; нитратами NO_3^- . Органические соединения азота находятся в составе белка ткани организмов и продуктов его распада.

Поступление техногенных неорганических соединений азота в воды происходит также вместе с атмосферными осадками. Концентрация неорганического азота в природных водах определяется интенсивностью процесса потребления соединений азота и скоростью процессов регенерации биогенных элементов. Средняя концентрация ионов аммония в естественных условиях не превышает 0,5 мг/л. Нитритные ионы очень неустойчивы в поверхностных условиях, поэтому концентрация их в водах, как правило, не превышает тысячных долей миллиграмма на литр (в пересчете на азот). Наибольшая концентрация их отмечается осенью. Количество нитратов в питьевой воде не должно превышать 45 мг/л, а для рыбохозяйственных водоемов 40 мг/л. Сами по себе нитраты относительно не токсичны, однако в организме могут превращаться в гораздо более токсичные нитриты.

Фосфор. Соединения фосфора присутствуют в природных водах в виде неорганических и органических соединений. Основным фактором, определяющим концентрацию фосфора, является обмен его между неорганическими и органическими формами, а также живыми организмами.

Содержание фосфора в природных водах обычно не превышает десятых долей миллиграмма на литр.

Микроэлементы. Целый ряд элементов имеет широкое распространение в природных водах, но концентрация их очень малы и, как правило, не превышают тысячных долей мг/л. Такими элементами являются тяжелые металлы (Zn, Cu, Pb, Co и др.), редкие металлы (Li, Rb, Cs, Be), галогены (Br, I, F), радиоактивные элементы и др. Несмотря на низкие концентрации, распространение микроэлементов в водах представляет большой интерес. Состав микроэлементов указывает на геологическую историю воды. Кроме того, аномально высокие содержания ряда металлов в природных водах служат индикаторами рудных месторождений в пределах водосборных площадей. Многие из этих компонентов даже в ничтожных концентрациях влияют на жизнедеятельность растений и животных. Например железо играет важную физиологическую роль для живых организмов в системе кровообращения. В организме взрослого человека содержится всего 3,5 грамма железа (около 0,02%), из которых 75% являются главным компонентом гемоглобина крови (белок, обеспечивающий доставку кислорода кровью ко всем органам). Остальное железо входит в состав ферментов других клеток, катализирующих процессы дыхания в клетках. Недостаток железа проявляется как болезнь (хлороз у растений и анемия у животных). Обычно железо входит в ферменты в виде комплекса, называемого гемом. Он окрашивает кровь в характерный красный цвет. Больным лейкемией рекомендуют для пищевого рациона продукты богатые железом: печень, гранаты, свёклу, все они также окрашены в красный цвет. Другие комплексы железа, встречаются в важном ферменте рибонуклеотид-редуктазе, который участвует в синтезе ДНК. Неорганические соединения железа встречаются в некоторых бактериях и используется ими для связывания азота воздуха.

Однако, как говорили еще древние: «Все яд и все лекарство». ПДК железа в воде 0,3 мг/л, содержание более 1—2 мг/л значительно ухудшает её органолептические свойства, придавая ей неприятный вяжущий вкус. Избыточная доза железа может оказывать и токсическое действие: вызывает аллергические реакции, может стать причиной гемохроматоза (болезни крови и печени). Передозировка железа угнетает антиоксидантную систему организма, способствуя возникновению активных форм кислорода, разрушающих биосубстраты.

Органические вещества (ОВ). Изученность органических веществ, входящих в химический состав природных вод, значительно хуже по сравнению с минеральной частью. Для количественной характеристики органического вещества пользуются косвенными показателями, такими как содержание углерода, окисляемость и биохимическое потребление кислорода (БПК).

Органические вещества в естественных условиях поступают в природные воды из почв, торфяников, лесного перегноя и других видов природных образований, а также образуются в самом водоеме. Общая концентрация органических веществ в природных водах колеблется в широких пределах. Наибольшее содержание (до 50 мг/л) отмечается в болотных водах и реках с болотным питанием. Среднее содержание органики в реках обычно не превышает 20 мг/л. Вывод органических веществ из воды осуществляется в результате химических и биохимических процессов, а также адсорбции взвесями. Органические вещества, растворенные в воде, связывают многие микроэлементы в хорошо растворимые комплексы — хелаты, чем значительно увеличивают миграционную способность микроэлементов.