

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
Факультет естественных наук
Кафедра химии окружающей среды

ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ГИДРОХИМИЯ

Учебное пособие

Новосибирск
2013

Учебное пособие является изложением курса «Экологическая гидрохимия», читаемого для студентов 4-го курса кафедры химии окружающей среды ФЕН НГУ.

Материал пособия предназначен для подготовки и переподготовки специалистов к проведению исследований природных вод в естественном и нарушенном состояниях, включая исследования поведения загрязняющих веществ в природных объектах и разработку методов снижения их негативного воздействия, на химических и химико-технологических факультетах университетов и в технических вузах.

Составитель
Канд. хим. наук Б.С.Смоляков

Пособие подготовлено в рамках реализации *Программы развития государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Новосибирский государственный университет»* на 2009-2018 годы и госконтракта от Рособразования №П252/23.07.2009.

© Новосибирский государственный университет, 2013

Оглавление

1. Введение	4
2. Материал лекций	5
2.1. Экология и гидрохимия. Предмет, объекты и задачи экологической гидрохимии	8
2.2. Свойства воды и их значимость для функционирования наземных и водных экосистем. Факторы формирования химического состава природных вод	14
2.3. Классификации природных вод	19
2.4. Газовый состав природных вод	25
2.5. Окислительно-восстановительные превращения в природных водах	30
2.6. Кислотно-основные равновесия в природных водах	37
2.7. Процессы комплексообразования в природных водах	42
2.8. Гидрохимия атмосферных осадков	47
2.9. Экологическая гидрохимия речных систем	53
2.10. Экологическая гидрохимия озер и искусственных водоемов	57
2.11. Грунтовые и артезианские воды	62
2.12. Химия океанических и морских вод	67
2.13. Проблемы загрязнения континентальных гидроэкосистем	74
2.14. Поведение загрязняющих веществ в поверхностных водах	78
2.15. Проблемы ремедиации загрязненных гидроэкосистем и методы их решения	81
3. Заключение	85
4. Список литературы	86

1. Введение

Возникновение и развитие человечества неразрывно связано с водой в самых разных аспектах, как биологических, так и социальных. Люди всегда стремились селиться там, где имелись источники воды, пригодной для питья, орошения, ремесленных потребностей, а также вблизи рек, озер, морей, которые можно было использовать как транспортные пути. С глубокой древности человека интересовало, откуда возникла вода в окружающем мире, почему она разная по свойствам, как можно ее использовать с большей пользой. Становление гидрохимии как науки отвечало необходимости обобщения накопленных знаний о химическом составе *природных вод* и его изменении во времени и в пространстве в зависимости от физических, химических и биологических процессов. Конечно, этому предшествовало развитие химии в целом и химии водных растворов как фундамента для развития гидрохимии.

Химический состав природных вод (атмосферных, речных, болотных, подземных, океанических) разнообразен и определяется условиями их нахождения. Выявление этой взаимосвязи в трудах многих ученых, в т.ч. В.И. Вернадского, О.А. Алекина, А.М. Никанорова, лежит в основе классической гидрохимии. Влияние биотических процессов на формирование состава природных вод огромно, что подвигло В.И. Вернадского на развитие *биогидрохимии* как подраздела общей гидрохимии.

Современное состояние водных ресурсов вызывает озабоченность во многих регионах мира. Непосредственным основанием для такой озабоченности является очевидное ухудшение качества природных вод, обусловленное их загрязнением. Надо отметить, что эта проблема не сводится просто к наличию неких опасных для здоровья человека веществ в той воде, которая используется для питьевых целей, в сельском хозяйстве, промышленности, энергетике. Само качество природных вод определяется совокупностью многих процессов, включая биотические, которые могут быть нарушены в результате загрязнения природной среды в целом. Поэтому актуальными вопросами становятся выявление факторов влияния загрязнения на функционирование водных экосистем, принципов нормирования и контроля их состояния, и, естественно, разработка методов

ремедиации нарушенных гидроэкосистем. Таким образом, сложившаяся традиционная гидрохимия нуждается в более глубоком изучении влияния антропогенных факторов на процессы формирования состава природных вод.

Курс лекций, читаемых автором студентам-химикам на факультете естественных наук Новосибирского университета, специализирующихся на кафедре химии окружающей среды, называется «Экологическая гидрохимия». Он включает изложение основ традиционной гидрохимии с учетом наличия у студентов знания химических дисциплин. В то же время специальное внимание уделено влиянию условий нахождения природных вод и, прежде всего, биотических процессов, на состав природных вод. Заключительный раздел курса посвящен проблемам химического загрязнения и поведению загрязняющих веществ в природных водах, современным подходам к ремедиации нарушенных гидроэкосистем.

Основной целью настоящего учебного пособия является изложение основ курса «Экологическая гидрохимия» с включением информационного материала и задач в целях подготовки и сдачи экзамена по данному курсу.

2. Материал лекций

Курс «Экологическая гидрохимия» представлен в виде материалов пятнадцати лекций.

1. Экология и гидрохимия

Вода в Биосфере. Происхождение и генетическая взаимосвязь природных вод, гидрологический цикл. Массы и оборачиваемость океанических, подземных, поверхностных вод, вод атмосферы. Поверхностные воды как биокосное тело; биогеохимические функции живого вещества (по В.И. Вернадскому). Предмет, объекты и задачи экологической гидрохимии.

2. Общая характеристика состава природных вод.

Природные воды как многокомпонентный раствор. Свойства воды как растворителя и их значимость для функционирования наземных и водных экосистем. Растворимость газов, минеральных и органических веществ в подземных, поверхностных, почвенных и атмосферных водах, влияние внешних факторов.

3. Классификации природных вод.

Принципы и виды классификации природных вод. Геохимическая классификация А.И. Перельмана, классификация О.А. Алекина.

4. Газовый состав природных вод.

Абиотические и биотические факторы формирования газового состава подземных, поверхностных, атмосферных вод. Газовые биогеохимические функции живого вещества. Кислород, азот, диоксид углерода, сероводород, метан в природных водах, аэробные и анаэробные процессы.

5. Окислительно-восстановительные превращения в природных водах.

Роль окислительно-восстановительных реакций в миграции веществ в природных водах. Потенциалзадающие системы в аэробных и анаэробных условиях, термодинамические и кинетические аспекты. Диаграммы pE - pH , формы азота, серы, железа, ртути в природных водах. Влияние биотических процессов на формирование окислительно-восстановительной обстановки в подземных, почвенных, поверхностных водах.

6. Кислотно-основные равновесия в природных водах.

Реакции диссоциации и гидролиза минеральных и органических веществ в сложных водных растворах. Буферная емкость (по pH) и системы ее поддержания в природных водах. Карбонатная система в атмосферных, поверхностных и почвенных водах, связь с продукционно-деструкционными процессами. Пространственная и временная динамика pH в водных экосистемах.

7. Процессы комплексообразования в природных водах.

Неорганические и органические лиганды в океанических, пресных и почвенных водах. Роль процессов комплексообразования в миграции металлов и их воздействии на живые организмы, пространственная и сезонная динамика. Химико-термодинамическое моделирование состояния растворенных в природных водах веществ на уровне химических форм.

8. Экологическая гидрохимия атмосферных осадков.

Общая характеристика состава атмосферных осадков и их роли в переносе веществ в Биосфере. Глобальные, региональные и локальные факторы формирования их состава. Ионный состав и кислотность осадков, воздействие техногенеза, проблема "кислотных осадков". Микрокомпоненты в осадках.

9. Экологическая гидрохимия рек.

Источники питания и основные процессы формирования речных вод. Пространственная и сезонная динамика минерализации, содержания взвешенных и органических веществ, биогенных элементов и растворенных газов в речных водах. Речной сток в переносе и трансформации веществ в Биосфере. Загрязнения рек, их источники и возможные последствия для наземных и водных экосистем.

10. Экологическая гидрохимия озер и водохранилищ.

Влияние физико-географических факторов на химический состав озерных вод. Озера как гидроэкосистемы, роль биотических факторов в пространственной и временной динамике химического состава озерных вод. Автохтонные и аллохтонные биогенные вещества. Схемы баланса веществ в озерах и водохранилищах. Эвтрофирование, причины, последствия.

11. Грунтовые и артезианские воды.

Факторы формирования химического состава подземных вод. Грунтовые воды выщелачивания и континентального засоления. Зоны активного и затрудненного водообмена, минерализация и газовый состав артезианских вод. Макро- и микрокомпоненты соленых и рассольных вод.

12. Экологическая гидрохимия морей и океанов

Химический состав океанических и морских вод, связь с соленостью. Гидрохимическая структура океана. Вещественный обмен океанических вод с атмосферой и донными отложениями. Системы химических равновесий в океанических водах, абиотические и биотические факторы. Загрязнения океана, их источники.

13. Проблемы загрязнения, нормирования и мониторинга природных вод

Мониторинг как система наблюдений, оценки и прогноза состояния природных сред. Санитарно-гигиенические и экологические нормативы качества природных вод. Недостаточность мониторинга загрязнений для оценки функционирования гидроэкосистем. Концепция химико-экологического мониторинга состояния пресноводных экосистем.

14. Поведение загрязняющих веществ в поверхностных водах

Понятие термина «поведение веществ». Роль биотических факторов в процессах трансформации загрязняющих веществ в природных водах. Методы изучения поведения веществ в водоемах, методология натурального моделирования.

15. Методы ремедиации загрязненных водоемов

Процессы трансформации и выведения загрязняющих веществ в природных водоемах. Сорбция, биосорбция и биоаккумуляция металлов и нутриентов. Ремедиация водоемов, загрязненных биогенными элементами, металлами, закисленных водоемов.

Лекция 1. Экология и гидрохимия. Предмет, объекты и задачи экологической гидрохимии.

Термин "гидросфера" предложил в 1871 г. австрийский геолог Зюсс, выделивший *атмосферу, литосферу и гидросферу* как природные геосферы, отличающиеся фазовым состоянием вещества, и *биосферу*, как оболочку Земли, населенную живыми организмами. Учитывая особенности состава и превращений веществ в газообразной, твердой и жидкой (в форме водных растворов) оболочках, закономерно и развитие самостоятельных наук химического профиля, таких как химия атмосферы, геохимия и гидрохимия. О.А. Алекин определил *гидрохимию как науку, изучающую химический состав природных вод, а также его изменения во времени и в пространстве в зависимости от физических, химических и биологических процессов*. В отличие от химии водных растворов, гидрохимия в качестве объекта исследований имеет дело с сложными неоднородными системами, находящимися во взаимодействии с атмосферой, вмещающими породами, донными отложениями, почвами, биотой, при Р,Т,Х-параметрах, определяемых условиями их нахождения. Поэтому в гидрохимии важным аспектом является выяснение связи состава и свойств природных вод с параметрами среды.

Экологическая гидрохимия концентрирует внимание на взаимосвязи состава и свойств природных вод с процессами жизнедеятельности, как непосредственно протекающих в водной среде (гидроэкосистемах), так и обусловленных функционированием наземных экосистем. Сущностный, отличительный признак экологических дисциплин, вытекает из определения Э. Геккелем (1866) *экологии как "общей науки о взаимоотношениях организмов и окружающей среды, куда мы относим все условия существования"*. Поэтому *объектами* экологической гидрохимии являются природные экосистемы, а *предметом* - закономерности химического состава природных вод и его изменения, обусловленные процессами жизнедеятельности. Актуальные *задачи* современной экологической

гидрохимии - развитие методологии и методов оценки "нормального" и "нарушенного" состояния природных вод, на этой основе – методов восстановления (remediation) нарушенных гидроэкосистем.

Прежде, чем перейти к характеристике современной гидросферы, рассмотрим эволюцию химического состава (рис. 1.1) и современные потоки вещества и энергии в Биосфере в целом (рис. 1.2). Для наглядности шкалу времени представим в масштабе годового исчисления (1 сут = 12.5 млн.лет, 1 час – 520 тыс.л., 1 сек – 145 лет).

Современный химический состав гидросферы обусловлен эволюцией структуры и химического состава Биосферы при изменении внешних параметров, возникновением и длительной работой "живого вещества", биогеохимическими функциями (по В.И. Вернадскому - *газовыми, концентрационными, окислительно-восстановительными, кислотно-основными, биохимическими*). Они реализуются совокупностью: продуцентов (350 тыс. видов, $2.4 \cdot 10^{12}$ т), создающих *первичную* продукцию из простых неорганических веществ; питающихся ими консументов (1.5 млн. видов, $2.3 \cdot 10^{10}$ т) - *вторичная* продукция; редуцентов (75 тыс. видов, $1.2 \cdot 10^{10}$ т). Газовые, окислительно-восстановительные и кислотно-основные функции будут более детально рассмотрены в лекциях 4-6. Концентрационные функции живого вещества определяются способностью организмов концентрировать ряд элементов, необходимых в процессах жизнедеятельности, изменяя тем самым их содержание в окружающей среде. Выделяют два ряда таких элементов: общие для всех организмов (С, Н, N, P, Сl и др.) – *концентрационные функции I рода*, и те элементы, которые накапливаются отдельными видами (например, диатомовые организмы концентрируют Si; другие способны накапливать Cu, As, U и др.) – *функции II рода*. Биохимические функции I рода реализуются непосредственно живыми организмами, II рода – в результате трансформации и захоронения отмерших организмов.

Возникновение и бурное развитие техносферы в рамках сложившейся Биосферы привело к становлению нового, техногенного потока элементов, способного нарушить естественную эволюцию Биосферы.

Биосфера - единый комплекс живых и косных компонент, связанных обменом веществом и энергией, в термодинамическом

плане - почти закрытая, но существенно неизолированная система, длительное и крупномасштабное совершение работы обусловлено потоком внешней энергии в форме излучения Солнца. Важно отметить, что из этой энергии ($17,3 \cdot 10^{16}$ Вт в единицах мощности) лишь ничтожная часть используется живыми организмами (на фотосинтез расходуется $4 \cdot 10^{13}$ Вт), однако именно за счет процессов жизнедеятельности сформировался современный химический состав Биосферы.

Внутренний кругооборот веществ в пределах Биосферы на много порядков превышает экзо- и эндогенные потоки веществ на границах Биосферы (рис. 1-2), что является основным фактором устойчивости ее состава. При этом наиболее мощные внутренние потоки связаны с гидрологическим циклом (испарение - конденсация- речной сток) и биологической продукцией, которые вовлекают в трансформацию и перенос огромные массы различных элементов. Учитывая роль воды в процессах жизнедеятельности, становится очевидной ее роль и в функционировании всей современной Биосферы.

Гидрологический цикл воды включает (тыс. км³/г): испарение (505 над океаном, 72 над континентами), осадки (458 в океаны, 119 на континенты); разность осадков и испарения на континентах (47) формирует запас почвенных, болотных, речных, озерных, подземных, ледниковых вод на суше. Часть этого запаса в виде речного стока возвращается в океан, что определяет практически полную замкнутость цикла воды в Биосфере. Гидрологический цикл в Биосфере сопряжен с более крупным *геологическим* циклом воды на Земле, включающим гидратацию и дегидратацию пород, отжатие ископаемых вод в недрах Земли. Поступление *ювенильных* вод из недр Земли в Биосферу оценивают ≈ 3 км³/год, т.е. величиной много меньше гидрологического цикла. Однако для формирования подземных вод, залегающих в зонах затрудненного водообмена глубоко под поверхностью Земли, ювенильные воды могут играть существенную роль.

1 января	Процессы генерирования органических молекул	Кристаллизация и дифференциация изверженных пород; в атмосфере – продукты дегазации мантии при отсутствии O_2 ; постепенное формирование
1 февраля	Первые бактерии	поверхностных вод с высокой кислотностью, минерализацией и низким окислительным потенциалом;
1 марта	Появление колоний бактерий	миграция элементов в низших степенях окисления.
1 апреля	Первые фотосинтетические бактерии	Формирование единого Мирового океана
Май - июль	Рост разнообразия бактерий	Точка Юри ($[O_2] \sim 0.1\%$ от современного уровня)
1 августа	Первые сложноорганизованные клетки	
1 сентября	Первые клетки, характерные для животных и высших растений	
1 октября	Быстрый рост жизненных форм в морях, появление беспозвоночных	Снижение $[CO_2]$ в атмо- и гидросфере, рост рН вод, формирование осадочных пород
1 ноября	Развитие позвоночных	
1 декабря	Развитие млекопитающих; начало освоения суши; первые рыбы	Точка Пастера ($[O_2] \approx 1\%$ от современного уровня в атмосфере); рост окислительного потенциала вод
31 декабря	Господство млекопитающих	Окислительное состояние атмо- и гидросферы, наличие осадочных пород, развитие почв...

Появление и развитие техносферы (события «31 декабря») можно представить так:

- ~ **16 час** **Появление древнейших людей**
- ~ **23 ч. 54 мин.** **Появление Homo sapiens**
- ~ **23 ч 58 мин.** **Развитие земледелия**
- ~ **23 ч 59 мин. 58 сек.** **Начало промышленной революции, возникновение техносферы**

Рис. 1-1. Схема эволюции биосферы в масштабе годичного исчисления

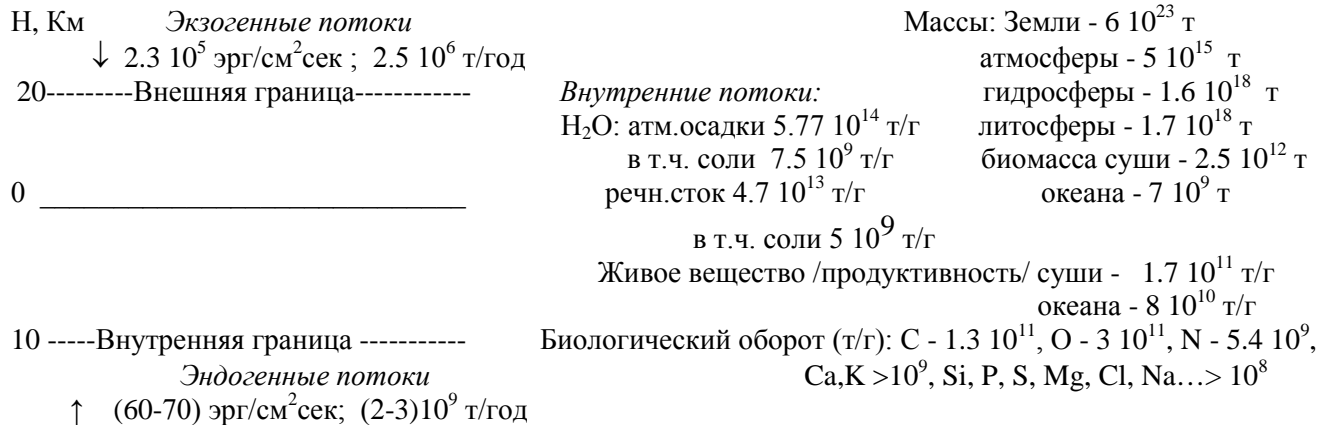


Рис. 1.2. Современные потоки вещества и энергии в биосфере

Запасы вод в разных частях гидросферы и их обновляемость различны. Современная структура гидросферы (по данным М.И. Львовича, 1986) представлена в таблице 1.1.

Таблица 1.1.

	Тыс.км ³	Время обновления
Океан	1370000	2500 лет
Ледники	24000	10000 "-
Подземные воды	60000	1400 "-
в т.ч. зоны активного водообмена	4000	
Озера	280	17 "-
Почвенные воды	17	1 "-
Болота	11.5	5 "-
Реки	1.2	16 дней
Атмосферные воды	14	8 "-
<u>Вода в организмах</u>	1.1	часы
Всего:	≈ 1500000 тыс. км ³	

При годовой продукции сухой биомассы $2.5 \cdot 10^{11}$ т и среднем содержании воды в организмах 80 %, весь объем вод Биосферы мог бы пройти через живые организмы примерно за 7.5 млн. лет, т.е. за ничтожно малый период существования Биосферы. Это показывает роль биотических процессов, реализующихся в ничтожно малой по массе части Биосферы, но существенно интенсивнее, чем в косном мире.

Очевидно, для гидрологического цикла воды в Биосфере высокую значимость имеют участки с наиболее высокой динамикой. Поскольку их массы невелики по сравнению с другими частями гидросферы, химический состав и процессы их формирования наиболее подвержены внешним воздействиям. Объем водопотребления в современной техносфере ($2000 \text{ г} \approx 6 \cdot 10^{12} \text{ т/г}$) сопоставим с годовым стоком всех рек мира ($47 \cdot 10^{12} \text{ т/г}$), что указывает на возможность глобальных последствий техногенеза. Нагрузка на разные речные системы неравномерна. Так, для р. Волга при годовом стоке $250 \text{ км}^3/\text{г}$ отбор воды составляет $31 \text{ км}^3/\text{г}$ (32% от общероссийского), а отвод сточных вод $18 \text{ км}^3/\text{г}$ (37% от общероссийского). Для Оби при стоке $400 \text{ км}^3/\text{г}$ водозабор и отвод стоков намного ниже (9 и $6.7 \text{ км}^3/\text{г}$, соответственно). Следовательно, необходимо учитывать не только природные факторы формирования

конкретной гидроэкосистемы, но и вид и степень техногенной нагрузки. Важно отметить, что доля воды, используемой для водоснабжения населения ($0,44 \cdot 10^{12}$ т/г) существенно ниже потребления воды в промышленности ($1,9 \cdot 10^{12}$ т/г) и в сельском хозяйстве ($3,4 \cdot 10^{12}$ т/г). Отсюда вытекает, что проблема не сводится только к химическому загрязнению сточных вод; загрязнение океана, подземных и атмосферных вод, изменение процессов формирования и запасов почвенных, болотных, озерных, речных вод, связанные с разными видами хозяйственной деятельности человека могут стать причиной нарушения эволюционно сложившегося гидрологического цикла. Это, в свою очередь, угрожает нарушению относительного равновесия всех химических процессов в Биосфере.

Лекция 2. Свойства воды и их значимость для функционирования наземных и водных экосистем. Факторы формирования химического состава природных вод.

Строение молекулы воды и склонность к образованию водородных связей определяют аномальные физические и химические свойства воды, которые играют важнейшую роль в Биосфере. Некоторые примеры:

- температура плавления выше на ≈ 100 , а температура кипения на $\approx 180^0$, чем можно было бы ожидать в ряду гидридов 6 группы. Тем самым в температурном интервале на поверхности Земли основная масса воды находится в жидком, а не в газообразном состоянии;

- плотность воды имеет максимум при 4^0C , что является фактором вертикальной стратификации вод в водоемах, обогащения глубинных вод атмосферным кислородом в осенний период (поверхностная вода "тонет" в объеме водоема); при этом плотность льда меньше плотности воды, лед плавает на поверхности, оставляя жидкой сферу обитания гидробионтов в зимний период (представьте ситуацию льдообразования со дна водоемов);

- аномально высокие величины ΔH плавления и испарения определяют термостатирующий эффект (эквивалентный выделению тепла при сжигании $2 \cdot 10^{11}$ т угля) в точке замерзания (отсюда - растянутый по времени переход от лета к зиме и от зимы к лету), обмен и перенос тепла в Биосфере;

- аномально высокое поверхностное натяжение и эффекты капиллярных сил в диффузионных свойствах водных растворов в растениях, почвах, горных породах;
- аномально низкая летучесть и способность удерживать влагу в почвах, наземных организмах;
- аномально высокая теплоемкость и теплопроводность - факторы "теплового гомеостаза" организмов, экосистем;
- вязкость и приспособленность гидробионтов к перемещению и питанию; аномальная зависимость вязкости от давления (сначала - уменьшение, после достижения минимума - рост) в локальном проявлении тектонических подвижек пород в недрах Земли.

Свойства воды как универсального растворителя определяются диэлектрической проницаемостью, амфотерностью, структурированностью, способностью к гидратации. В характеристиках **состава природных вод** как многокомпонентных растворов выделяют *минерализацию* (характеристику макрокомпонентов), *газовый состав*, *микроэлементы*, *биогенные вещества*, *растворенные органические вещества (РОВ)*; они варьируют в широких пределах в зависимости от действия различных абиотических и биотических факторов.

- Высокое значение диэлектрической проницаемости определяет способность многих растворенных веществ к диссоциации; отсюда - их дифференциация на сильные, слабые электролиты и недиссоциированные компоненты, проявления кулоновских взаимодействий в растворах, многообразие форм и их взаимопревращений в растворе. *Макрокомпоненты* природных вод находятся в ионном состоянии (главные ионы – Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-}), концентрации и соотношения между ними меняются в зависимости от факторов формирования состава природных вод и играют существенную роль как для жизнедеятельности гидробионтов, так и для реализации тех или иных форм многих растворенных веществ. При этом из условия электронейтральности вытекает необходимость баланса эквивалентов катионов и анионов. Ионный состав природных вод и суммарная минерализация - характеристики *макрокомпонентного* состава природных вод.

- Свойства молекул воды проявляются и в дифференцировании растворимости различных газов (основные – O_2 , N_2 , CO_2 , H_2S , CH_4),

концентрации которых варьируют в зависимости не только от условий нахождения (наличие или отсутствия контакта с атмосферой, давление, взаимодействие с вмещающими породами), но и от процессов жизнедеятельности. *Газовый* состав является самостоятельной важной характеристикой природных вод, определяя кислотно-основные и окислительно-восстановительные процессы химических превращений и условия функционирования гидробионтов.

- *Микроэлементы* (Br, I, F, Li, Rb, Sr, Ba, As, Mo, Cu, Co, Ni, Pb...) обычно содержатся в концентрациях n мкг/л или n мг/л, т.е. на порядки ниже, чем концентрация макрокомпонентов. Это обусловлено как кларковым их содержанием в литосфере, так и особенностями форм в растворах (в частности, Fe и Al имеют высокие кларки, но слабую миграционную способность из-за образования нерастворимых гидроксидов). Значительное количество микрокомпонентов могут находиться в сорбированном на неорганических и органических взвесах. В растворе могут быть в виде ионов, комплексов с минеральными и органическими лигандами как в ионном состоянии, так и в недиссоциированных формах. Ряд микроэлементов играет существенную роль в функционировании гидробионтов.

- *Биогенные вещества* - соединения кремния, азота, фосфора и железа - выделены в особую группу в связи с их ролью в функционировании водных экосистем; внутриводоемные биотические процессы являются основным фактором изменения их концентрации. В свою очередь, загрязнения природных вод этими компонентами могут резко изменить состояние гидроэкосистем.

- *Растворенные органические вещества* - продукты метаболизма и биохимического разложения отмерших гидробионтов (*автохтонные РОВ*) или привнесенные в водоем поверхностным стоком, почвенными, грунтовыми водами с водосборной территории продукты разложения наземной органики (*аллохтонные РОВ*) сложного и меняющегося во времени состава. РОВ в подземных водах могут быть обусловлены как биохимическими, так и термokatалитическими процессами превращений захороненных углеводов. Выделяют РОВ гумусового и нефтяного ряда, способность которых связывать микрокомпоненты-металлы отличается. Суммарное содержание РОВ характеризуют концентрацией $C_{орг}$, мг/л; в среднем для рек оно составляет 3 мг/л

(р.Обь - 1.85, в т.ч. гуминовые кислоты 0.03-0.05, фульвокислоты - н/опр, сложные углеводы 0.63, свободные аминокислоты 23 мкг N/л, амины 45 мкг N/л, белковоподобные соединения 57 мкг N/л).

Факторы формирования химического состава природных вод:

- физико-географические (рельеф, климат, выветривание, почвенный покров);
- геологические (состав горных пород, гидрогеологические условия);
- физико-химические (химические свойства элементов, кислотно-основные, окислительно-восстановительные условия, смешение вод, ионный обмен);
- биологические (деятельность продуцентов, консументов, редуцентов; биогеохимические функции живого вещества);
- искусственные (антропогенные).

Физико-географические факторы:

- *рельеф* оказывает влияние на интенсивность поверхностного стока и дренируемость почв. Минерализация, состав и количество микроэлементов, аллохтонных РОВ, условия равновесия с атмосферными газами, интенсивность внутриводоемных процессов оказываются зависящими от условий водообмена.

- *климат* определяет поступление атмосферных осадков, эффекты испарения и кинетику разложения органики в поверхностных водах, а отсюда - и состав грунтовых вод. В зоне избыточного увлажнения на Севере формируются маломинерализованные гидрокарбонатно-кальциевые воды с высоким содержанием РОВ, тогда как в аридных регионах - высокоминерализованные сульфатные или сульфатно-хлоридные воды с низким содержанием РОВ.

- *выветривание* (химическое) - растворение горных пород, играет огромное значение в формировании катионного состава вод. *Углекислотное* выветривание обусловлено действием растворенной в воде CO_2 на широко распространенные породы:

карбонаты: $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{Ca}^{2+} + 2 \text{HCO}_3^-$

(конгруэнтное растворение)

силикаты: $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 + 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{CO}_2 = 2 \text{Mg}^{2+} + 4 \text{HCO}_3^- + \text{H}_4\text{SiO}_4$

(инконгруэнтное растворение)

алюмосиликаты: $2\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + 11\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2 = \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 2 \text{Na}^+ + 2\text{HCO}_3^- + 3\text{H}_4\text{SiO}_4$

Более локальное значение имеет *сернокислотное* выветривание пород под действием серной кислоты, образующейся в зонах сульфидного оруднения:



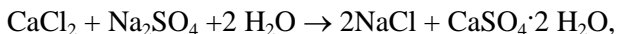
Растворимые соли - продукты химического выветривания твердых пород - формируют ионный состав поверхностных вод на суше, а через речной сток - катионный состав океанических вод.

- *Почвенный покров* оказывает влияние на состав фильтрующихся атмосферных осадков и расположенных ниже грунтовых вод. Бедные солями болотные или торфяно-тундровые почвы мало изменяют минерализацию атмосферных осадков, но обогащают их РОВ. Черноземные и особенно солончаковые почвы значительно обогащают осадки ионами, но относительно слабо - РОВ. С удалением от поверхности концентрация O_2 уменьшается, а CO_2 - растет, что сказывается на растворимости минеральных компонент почв. Особую значимость приобретает ионный обмен между раствором и поглощающим комплексом почв, в котором участвуют ионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , H^+ , при этом емкость поглощающего комплекса разных типов почв различна. Процессы катионного обмена в почвах способны отразиться на составе речных вод.

Геологические факторы формирования состава природных вод рассматриваются в курсе "Экологическая геохимия". Состав горных пород, их агрегатное состояние, гидрогеологические условия в значительной степени отражаются на минерализации, микрокомпонентном, газовом составе подземных вод, а резкая смена геологической обстановки (геохимические барьеры - сульфидный, кислородный и др.) может стать причиной локального изменения всех характеристик состава вод.

Физико-химические факторы формирования состава природных вод, такие как кислотно-основные, окислительно-восстановительные процессы, реакции комплексообразования, будут более подробно рассмотрены в последующих лекциях. Здесь следует упомянуть об эффекте изменения состава природных вод при смешении вод разных типов, содержащих соли-антагонисты, образующие в смеси нерастворимые соединения:





в результате чего образуется вода иного типа. Такие процессы распространены в местах контакта подземных вод из разных водоносных горизонтов, в местах их разлива на поверхность.

Биологические факторы формирования состава природных вод могут существенно повлиять на содержание растворенных газов, биогенных элементов, РОВ и в определенной степени - микроэлементов. Сезонная и пространственная динамика процессов жизнедеятельности определяет неоднородность этих показателей и является для многих водоемов причиной непостоянства ключевых параметров химических процессов. В последующих лекциях будет уделяться внимание влиянию биотических факторов на кислотно-основные и окислительно-восстановительные превращения в пресноводных и океанических экосистемах.

Таким образом, свойства воды как универсального растворителя и многообразие факторов формирования состава растворенных компонентов определяют широкий диапазон видов природных вод. Выявление общности и различий разных природных вод в научном и прикладном аспектах выдвигают задачу их классификации, чему будет посвящена следующая лекция.

Лекция 3. Классификации природных вод

Классификация объектов исследования лежит в основе каждой научной дисциплины. В методологическом отношении проблема классификации природных вод сталкивается с рядом трудностей. Сами свойства воды как универсального растворителя, зависимость состава раствора от внешних и внутренних факторов формирования определяют широкий набор признаков, которые могут быть использованы для классификации. Это приводит к необходимости определить иерархию таксонов универсальных классификаций, или намеренному их отбору в специальных классификациях прикладного назначения. Кроме того, по определению классификация дискретна, а водные системы образуют непрерывный ряд, лишь по некоторым свойствам имеются скачки. Поэтому границы между разными классами, видами часто условны. Как части сложноорганизованных систем, наличие градиентов свойств в которых является неотъемлемым атрибутом их функционирования, природные воды часто находятся в

неравновесном состоянии, изменчивы в пространстве и во времени. Отсюда - условность в отнесении конкретных природных вод к определенному таксону по некоторым средним параметрам.

Наиболее универсальная классификация природных вод разработана В.И. Вернадским ("История природных вод", 1933-1936 г.г.), в основу которой избран химический состав вод как признак, физико-географические и геологические условия их нахождения - как факторы изменения состава, с учетом взаимодействий:

- между молекулами воды (фазовые, полимерные, ионные, образование и распад молекул воды);
- между молекулами H_2O_g и др. телами (газами, жидкими, твердыми, живыми организмами);
- между $H_2O_{ж}$ и газами (в свободном или эмульгированном состоянии);
- между $H_2O_{ж}$ и др. жидкостями; - $H_2O_{ж}$ и твердыми телами; - $H_2O_{ж}$ и живыми организмами.

Таксоны: 3 царства (поверхностные, подземные, глубинные), семейства озерных, болотных, речных, пластовых вод и вод минеральных источников; 3 класса (по содержанию солей - пресные, соленые, рассолы); 3 подгруппы по фазовому состоянию. Так, по химическому составу (в форме элементов), Вернадский характеризует виды речных вод (Семейство 38): Вид 95: O - Ca - C; вид 96: O - Na - Ca - S; вид 98 - воды приполярных тундровых рек: O - Ca - C - N; вид 99 - черно-бурые тропические реки: O - C - N - Ca - Si - Na и т.д. Всего Вернадским выделено и описано около 480 видов природных вод из возможных 1500 видов.

Более специальный характер имеет *геохимическая классификация А.И.Перельмана*, основанная на выделении 6 главных таксонов, расположенных в порядке иерархии следующим образом:

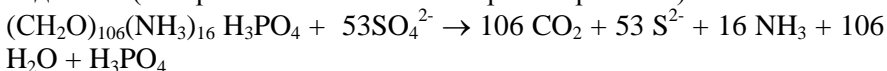
- *группа; признак - температура* (определяет растворимость солей и газов, наличие и виды РОВ, отсюда - ведущее значение для химического состава как по элементам, так и по химическим формам):

- 1 - $< 50^{\circ} C$, холодные и слаботермальные воды верхней части земной коры;
- 2 - $50 - 200^{\circ}$, горячие и умеренно перегретые подземные воды;
- 3 - $200 - 375^{\circ}$, сильноперегретые глубокоподземные воды;
- 4- $> 375^{\circ}$, флюидные.

- **тип; признак** - окислительно-восстановительная обстановка (определяет формы миграции многих элементов):

1 - кислородные воды, находящиеся в непосредственном контакте с атмосферой или в зоне фотосинтеза (возможность функционирования аэробных бактерий, окисляющих органические и минеральные вещества; нахождение элементов в высших степенях окисления способствует более высокой миграции одних из них - Cu, S...- или пониженной миграции других - Fe, Mn...);

2 - сероводородные воды, характеризующиеся низким значением окислительно-восстановительного потенциала, формирующиеся в зонах сульфидного рудообразования; при химических $\text{CaSO}_4 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$ или бактериальных $4\text{H}_2 + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{S}^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$ процессах в недрах Земли, или в реакциях сульфатредукции в болотных, грунтовых, морских водах, в донных отложениях пресных водоемов (анаэробное окисление отмершей органики):



3 - глеевые воды с низким значением окислительно-восстановительного потенциала, но при отсутствии сероводорода, играющего роль специфического осадителя многих металлов. Такие условия характерны для болотных, тундровых, тропических вод, почвенных и грунтовых вод, богатых РОВ, где реализуются не столь жесткие анаэробные условия разложения органики, как в приведенной выше реакции. В этих условиях повышается миграция Fe, Mn в состоянии (+2); Pb, Zn, Ni и некоторые другие металлы мигрируют в форме органических комплексов с РОВ, но V, Mo, U, Au, Cu, Ag не мигрируют или мигрируют слабо. Глеевые воды часто обогащены CO_2 .

- **класс; признак** - кислотно-основные условия, способствующие повышенной миграции ряда металлов в катионной форме в кислых средах (Ca, Sr, Ba, Fe, Ni...) или в виде анионов (Si, Ti, Ge, V, As, Cr, Se, Mo) в щелочных растворах.

1 - сильнокислые, $\text{pH} < 3 - 4$, растворы свободных минеральных кислот в зонах излива гидротерм, вод сульфидных месторождений, некоторые шахтные воды;

2 - слабокислые, $4 < \text{pH} < 6.5$, обусловленные избытком фульво- или гуминовых кислот, угольной кислоты в условиях дефицита сильных катионов, характерны для поверхностных вод зон избыточного

увлажнения; миграция ряда металлов повышена за счет комплексообразования с РОВ и карбонатами;

3 - нейтральные и слабощелочные воды морей, степей, пустынь, подземные воды известняков, наиболее распространенные в обычных широтах;

4 - сильнощелочные (содовые) воды, $\text{pH} > 8.5$, характерные для аридных зон; повышенная миграция анионогенных элементов и металлов, образующих карбонатные комплексы.

- *семейство*; признак - *общая минерализация*, ΣU :

1 - ультрапресные, $\Sigma U < 100$ мг/л, характерные для поверхностных вод в зонах избыточного увлажнения;

2 - пресные, ненасыщенные по главным компонентам, $\Sigma U - 0.1 - 1$ г/л, широко распространенные речные, озерные, болотные воды, некоторые артезианские источники;

3 - солоноватые воды, насыщенные карбонатами кальция, магния, сульфатом кальция, $\Sigma U - 1 - 3$ г/л;

4 - соленые воды, $\Sigma U - 3 - 35$ г/л, океанические, морские, воды соленых озер аридной зоны, подземные воды;

5 - рассолы, $\Sigma U > 35$ г/л, редко - поверхностные воды, обычно - подземные воды зон затрудненного водообмена.

- *род*; признак - *содержание РОВ*, определяющее формы миграции многих элементов:

1 - богатые РОВ гумусового ряда "коричневые" болотные, тундровые, тропические воды ;

2 - богатые РОВ нефтяного ряда (фенолы, низкомолекулярные жирные кислоты, нафтеновые кислоты и др.), характерные для подземных вод вблизи залегания углеводородов;

3 - воды, бедные РОВ, формирующиеся в условиях дефицита органических веществ или в хорошо дренируемых зонах;

4 - промежуточные воды.

- *вид*; признак - *ионный состав и соотношения главных ионов* (подробнее - ниже, в классификации О.А. Алекина).

Классификация А.И. Перельмана достаточно универсальна в описании геохимических характеристик различных природных вод, может быть использована для краткого цифрового кодирования, отражающего принадлежность вод по разным таксонам в порядке их иерархии (напр., формула холодных, сильноокислых, глеевых,

хлоридных рассолов, богатых РОВ гумусового ряда - 131519, формула океанические воды - 113439).

Разработан ряд классификаций по химическому составу природных вод. Наиболее распространена классификация О.А. Алекина (1946), в основе которой - 2 признака: преобладающих ионов и соотношений между ними (виды в классификации А.И. Перельмана). В таксоне *классы* учитываются эквивалентные концентрации преобладающих анионов HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , в таксоне *группы* - преобладающих катионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , в таксоне *тип* - соотношения между ионами:

1 тип: $\text{HCO}_3^- > \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$, характерен для щелочных, мягких вод, образующихся при растворении продуктов выветривания изверженных пород, содержащих значительные количества натрия и калия (см. материалы лекции 2), обычно маломинерализованных, но в условиях бессточных озер могут иметь повышенную минерализацию. К этому типу относятся также некоторые воды нефтяных месторождений

2 тип: $\text{HCO}_3^- < \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} < \text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$, формирующиеся при взаимодействии с осадочными породами и продуктами выветривания коренных пород. К этому типу относится большинство вод рек, озер, подземных вод малой и умеренной минерализации.

3 тип: $\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-} < \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$, или, что тоже самое, $\text{Cl}^- > \text{Na}^+$, к которому принадлежат воды океана, морей, соляных озер, сильноминерализованные подземные воды. Генетически воды 3 типа являются смешанными и метаморфизованными, формирующиеся в результате осадительных процессов при испарении воды или за счет катионного обмена натрия из раствора на кальций и магний из почв и пород.

4 тип: $\text{HCO}_3^- = 0$, т.е. отражает кислые воды, формирующиеся при выветривании и разработке сульфидных месторождений или в контакте с углями, богатыми серой; при вулканической деятельности; при активных процессах сульфатредукции. Воды этого типа отсутствуют в классе гидрокарбонатных вод и находятся только в сульфатном и хлоридном классах в группах кальция и магния, где нет первого типа.

Общая схема классификации природных вод по О.А. Алекину выглядит следующим образом:

природные воды

классы

гидрокарбонатный (С) сульфатный (S) хлоридный (Cl)

(вид по Перельману)

1 2 3 4 5 6 7 8 9

группы

Ca Mg Na Ca Mg Na Ca Mg Na

типы

I Ш I Ш I Ш IV Ш IV Ш I Ш IV Ш IV Ш I Ш
II II II II II II II II II

Для кодировки класса, группы, типа вод с учетом значения минерализации (внизу, в г/л) и общей жесткости (вверху, с точностью до целых единиц миллимолей эквивалентов) принята следующая форма: $C_{II} 0,4 Ca^5$ (класс гидрокарбонатный, группа кальция, тип второй, минерализация 0,4 г/л, жесткость 5 мМ/л).

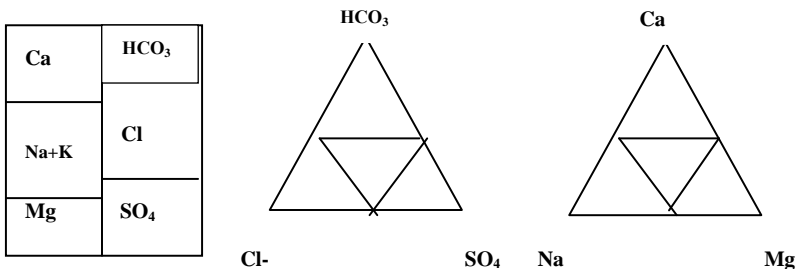
Классификация О.А. Алекина, в основном, разработана для поверхностных вод. Близкие принципы положены В.А. Сулиным в основу *классификации подземных вод нефтяных месторождений*, где важно отразить их генезис. Кроме классификаций по химическому составу, существуют классификации по минерализации, кислотности и др. Они имеют более частное значение, чем изложенные выше.

Способы выражения результатов химического анализа природных вод, в определенной степени связанные с их классификацией, могут быть в виде формул или графические. Наиболее распространена в гидрохимической практике *формула Курлова* (первоначально предложенная для отображения состава минеральных вод) в виде псевдодробы, в числителе которой указаны главные анионы, в знаменателе - катионы (*в % от суммы их эквивалентов*), перед дробью - общая минерализация (г/л), содержание характерных газов и микроэлементов, после дробы - температура и дебит (расход) воды (л/мин):

$$M_{14,8} Rn_{20} H_2S_{82} CO_2 0,22 \frac{Cl_{64} HCO_3 36}{Na 72 Ca 28} T_{46} D_{880}$$

Эта формула применяется и для систематизации данных для пресных поверхностных вод.

Удобной графической формой является прямоугольник, разделенный на две половины, в левой части - главные катионы, в правой - анионы (ммоль/л). Другой формой представления данных, также используемой в гидрохимии, являются треугольники Фере, вершины относят, соответственно, к 100 % эквивалентов главных анионов и катионов, грани служат для отображения данных анализа.



ЗАДАНИЕ: по данным анализа пробы природной воды получены следующие результаты: рН 8.4, концентрации ионов (мг/л): кальций 26.6, магний 3.8, натрий 2.9, калий 0.9, гидрокарбонат 99.4, сульфат 8.2, хлорид 1.7; РОВ гумусового ряда 2 мг С/л, температура 17⁰С, концентрация кислорода 9 мг/л, сероводород отсутствует. Выскажите суждение о месте отбора пробы, приведите сокращенную запись результатов по классификациям Перельмана и Алекина, по формуле Курлова и в графической форме.

Лекция 4. Газовый состав природных вод

Геохимическая роль газов, растворенных в природных водах, определяемая их содержанием и химическими свойствами, велика: они могут определять условия миграции многих элементов, "становиться своего рода геохимическими диктаторами" (А.И. Перельман). Неудивительно, что в ряде классификаций природных вод газовый состав отражают более высоким таксоном, чем ионный состав, содержание РОВ, кислотно-основные свойства. Действительно, такие ключевые параметры, как окислительно-

восстановительный потенциал, рН, от которых зависит реальное состояние многих растворенных веществ, оказываются производными от газового состава. Для нас важен этот параметр и тем влиянием, которое оказывают процессы жизнедеятельности, резко отличающиеся в аэробных и анаэробных условиях, на газовый состав вод.

В геохимической классификации природных вод А.М. Овчинникова выделены воды с газами окислительной (N_2 , O_2 , CO_2 и др.), восстановительной (CH_4 , H_2S , N_2 , H_2) и метаморфической (CO_2 и др.) обстановки; далее классификация строится на учете соотношения катионов и анионов:

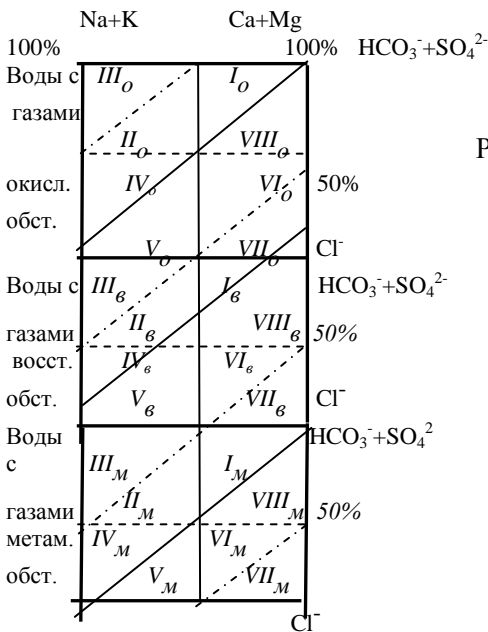


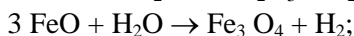
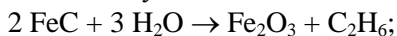
Рис. 4.1. Схема классификации А.М. Овчинникова

I_o - воды рек и воды зоны окисления пород; II_o - воды рек, озер и пресные воды артезианских бассейнов; III_o - воды рек и грунтовые воды изверженных пород; IV_o - воды рек аридной зоны, грунтовые воды зоны выщелачивания; V_o - воды лиманов, рассолы соленосных отложений; VI_o - воды приморских озер; VII_o - воды Мертвого моря; $VIII_o$ - грунтовые воды аридных областей; I_g - сероводородные кальциевые воды зоны выщелачивания гипсоносных пород; II_g и III_g - азотные гидросульфидные воды гранитных

массивов; IV_d - азотные и азотно-метановые воды нефтяных месторождений; V_b, VI_d, VII_d - метановые воды нефтегазовых месторождений; $VIII_d$ - азотные термальные воды карбонатных пород; $I_m - V_m$ - углекислые минеральные воды типа нарзана, боржоми, арзни...; $VI - VIII_m$ - редкие типы углекислых вод.

В гидрохимии условно выделяют газы, весьма распространенные (N_2, O_2, CO_2, CH_4), менее распространенные (H_2, H_2S, He, Ar , тяжелые углеводородные газы), и локально распространенные (NH_3, SO_2, HCl, HF и др.), которые в силу высокой агрессивности быстро реагируют с вмещающими породами, в свободном состоянии могут находиться непосредственно в очаге образования. Суммарное содержание газов в поверхностных водах обычно порядка $20 \text{ см}^3/\text{л}$, в подземных до $500 \text{ см}^3/\text{л}$.

Абиотические процессы формирования газового состава природных вод обусловлены химическими реакциями, напр.,



радиоактивным распадом (Ar в атмосфере, Rn в подземных водах), растворимостью атмосферных газов. *Биотические* процессы связаны с процессами жизнедеятельности как непосредственно в водных экосистемах, так и в почвенных, грунтовых, подземных водах.

В.И. Вернадский ("Химическое строение биосферы Земли и ее окружения", 1961) выделял следующие *газовые биогеохимические функции* живого вещества:

- *кислородно-углекислотную* (фотосинтез и дыхание фототрофов) и *углекислотную* (дыхание консументов, разложение отмершей органики редуцентами); исходя из оценок годовой продуктивности живого вещества (материалы лекции 1), поток кислорода в Биосфере достигает $1.5 \cdot 10^{11}$ т/г, углекислоты - $1.8 \cdot 10^{11}$ т/г. Часть этого потока (примерно 2/3) реализуется в континентальных экосистемах, другая - непосредственно в водных экосистемах; режим O_2 и CO_2 в водах атмосферных, речных, озерных, почвенных, болотных, подземных, морских и океанических определяется пространственной и временной неоднородностью биотических процессов. Эти функции отражают равновесия синтеза и разложения живого вещества:

в аэробных условиях: $(\text{CH}_2\text{O})_{106} (\text{NH}_3)_{16} \text{H}_3\text{PO}_4 + 138\text{O}_2 \rightarrow 106 \text{CO}_2 + 16 \text{HNO}_3 + 122 \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4$ (4.1)

в анаэробных условиях: $(\text{CH}_2\text{O})_{106} (\text{NH}_3)_{16} \text{H}_3\text{PO}_4 + 84.8 \text{HNO}_3 \rightarrow 106 \text{CO}_2 + 42.4 \text{N}_2 + 16 \text{NH}_3 + 148.4 \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4$ (4.2)

а при исчерпании HNO_3 : $(\text{CH}_2\text{O})_{106} (\text{NH}_3)_{16} \text{H}_3\text{PO}_4 + 53 \text{SO}_4^{2-} \rightarrow 106 \text{CO}_2 + 53 \text{S}^{2-} + 16 \text{NH}_3 + 106 \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4$ (4.3)

- *водная* функция обусловлена транспирацией воды ($4 \div 7$) 10^{13} т/г и ее участием в фотосинтезе и разложении организмов ($3.5 \cdot 10^{11}$ т/г), что составляет существенную часть общего гидрологического цикла воды в Биосфере;

- *азотная* функция определяется значимостью процессов биологической фиксации атмосферного азота продуцентами, последующими процессами аммонификации, нитрификации и денитрификации (уравнение 4.2); годовой биологический оборот азота достигает $5.4 \cdot 10^9$ т;

- *сероводородная* функция (см. ур. 4.3) вовлекает $1 \cdot 10^7$ т/г серы, способствуя формированию специфических условий для миграции ряда элементов в болотных, почвенных, грунтовых и подземных водах;

- *углеводородная* функция - генерация метана и его гомологов при разложении организмов, а также терпенов и других летучих соединений;

- *O_3 и H_2O_2 функция* живого вещества генетически связана с биогенным кислородом, играет в водных системах важную роль в окислительно-восстановительных условиях.

Таким образом, биотические факторы формирования газового состава природных вод играют важную роль в их общих свойствах как растворителя и как среды обитания организмов, а также в процессах газообмена с атмосферой. Процессы *инвазии* и *эвазии* (потоки газа из атмосферы в водную среду и обратные) будут рассмотрены в последующих лекциях; здесь уделим внимание общим закономерностям растворимости газов в природных водах.

Растворимость газов в воде - функция P , T , индивидуальных свойств газа и состава воды - может изменяться в широких пределах. Используя закон Генри в форме: $C = k_f P$, где C - концентрация газа в воде, k_f - константа Генри при данной температуре, P - парциальное давление данного газа, можем найти равновесную

концентрацию растворенных газов. Так, для равновесия с атмосферным воздухом при 20° С:

$$\text{N}_2: 15.59 * 0.7808 = 8.5 \text{ см}^3/\text{л}$$

$$\text{O}_2: 31.05 * 0.2045 = 6.5 \text{ см}^3/\text{л}$$

$$\text{NH}_3: 209000 * 2.6 * 10^{-8} = 0.054 \text{ см}^3/\text{л}$$

$$\text{CO}_2: 865 * 3 * 10^{-4} = 0.26 \text{ см}^3/\text{л}$$

$$\text{CH}_4: 90 * 1.5 * 10^{-6} = 1.5 * 10^{-5} \text{ см}^3/\text{л}$$

$$\text{SO}_2: 39400 * 2 * 10^{-9} = 8 * 10^{-5} \text{ см}^3/\text{л}$$

$$\text{H}_2\text{S}: 2580 * 3 * 10^{-8} = 7 * 10^{-5} \text{ см}^3/\text{л}$$

Соотношение газов в подводной гидросфере отличается от атмосферного воздуха: воды "обогащены" кислородом, что важно для функционирования организмов, а также газами с большими отрицательными отклонениями от закона Рауля (сопоставьте значения константы Генри).

Из этих данных можно оценить *влияние растворенных газов на кислотность природных вод*. Рассмотрим расчет pH атмосферных осадков, ограничившись в первом приближении только растворимостью CO₂. Равновесная растворимость углекислоты (0.26 см³/л) отвечает концентрации угольной кислоты 1.16 10⁻⁵ М, откуда, с использованием значения первой константы диссоциации K₁ = 4.27 10⁻⁷ найдем [H⁺] = 2.2 10⁻⁶ г-ион/л, т.е. pH = 5.65. Если учесть одновременно растворимость аммиака и сернистого газа (в фоновых регионах), получим "нормальное" значение pH дождевых вод для незагрязненной атмосферы ≈ 5.8. В почвенных водах, непосредственно не контактирующих с атмосферой, концентрация угольной кислоты растет за счет разложения отмершей органики и может достигать 10⁻³ М. Выполнив аналогичный расчет, получим: [H⁺] = 2 10⁻⁵, pH = 4.7. Этот пример показывает роль растворимости газов для формирования кислотно-основных условий в природных водах. В последующих лекциях будет рассмотрено влияние растворимости газов на окислительно-восстановительную обстановку. Для закрепления материала данной лекции выполните задания:

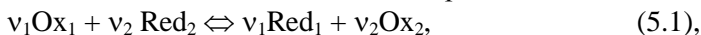
1. Рассчитайте pH дождевых вод в предположении отсутствия в атмосферном воздухе CO₂ и SO₂, при фоновом значении концентрации аммиака (K_b = 1.81 10⁻⁵).
2. Оцените pH дождевых вод при совместном присутствии в воздухе CO₂ и NH₃ в фоновых концентрациях.

3. В анаэробных условиях за счет сульфатредукции концентрация сероводорода в воде найдена равной 0.34 г/л. Используя значение константы Генри из данных, приведенных выше, оцените давление сероводорода, соответствующее найденной концентрации в воде.
4. В подземных водах Западной Сибири концентрация метана достигает 1500 см³/л. Вычислите равновесное давление метана в газовой фазе, исходя из приведенного выше значения константы Генри.
5. Рассчитайте возможное изменение pH дождевых осадков при двукратном увеличении содержания CO₂ в атмосфере.

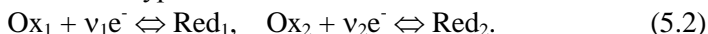
Лекция 5. Окислительно-восстановительные превращения в природных водах

В предыдущих лекциях отмечалась роль окислительно-восстановительной обстановки для миграции многих элементов в природных водах, взаимосвязи этого параметра с газовыми биогеохимическими функциями живого вещества, реализующимися в основных процессах жизнедеятельности биоценозов (фото- и хемосинтезе, дыхании, разложении отмершей органики). В этой лекции мы рассмотрим закономерности окислительно-восстановительных реакций в природных водах.

Окислительно-восстановительные реакции



протекающие с переносом электрона, можно представить в виде двух сопряженных полуреакций:



Этот прием, используемый в классической электрохимии, дополняется представлением об условной активности "свободного" электрона [e⁻] в водной среде и применением аппарата химической термодинамики для равновесий:

$$K = [\text{Red}]/[\text{Ox}][e^-], \quad [e^-] = [\text{Red}]/K [\text{Ox}] \quad (5.3)$$

(для простоты запись отнесена к одноэлектронным реакциям)

Равновесное значение окислительно-восстановительного потенциала тогда запишется в виде

$$E_h = E_h^\circ + 2.3 (RT/F) \lg [\text{Ox}]/[\text{Red}], \quad (5.4)$$

где E_h[°] - табулированные значения стандартных потенциалов, отнесенных к водородной шкале. В этой форме количественной

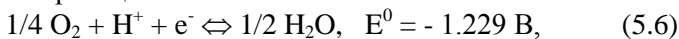
мерой окислительно-восстановительных реакций является измеряемая в гальванической ячейке инструментальная величина ЭДС - В (мВ). Вводя обозначение $pe = -\log [e^-]$, можно реализовать другую форму (мольную) описания окислительно-восстановительных равновесий; для полуреакции получим:

$$pe = pe^o - \log [\text{Red}]/[\text{Ox}]. \quad (5.5)$$

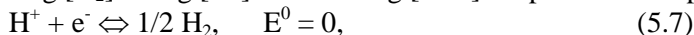
Взаимосвязь pe^o и E_h^o при 25⁰: $pe^o = \lg K = 16.92 E_h^o$. Например, для реакции $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ в таблице стандартных окислительно-восстановительных потенциалов найдем $E_h^o = +0.771$ В, откуда $pe^o = 13.0$; в растворе, содержащем $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-3}$ М, $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-5}$ М, $pe^o = 13.0 + 2.0 = 15.0$.

При анализе окислительно-восстановительных превращений в природных водах, являющихся сложными растворами, где одновременно присутствуют различные компоненты, часто наблюдаются неравновесные ситуации, что связано с кинетически заторможенными превращениями. В этих условиях рационально выделить *потенциалзадающие системы* - термодинамически обратимые, кинетически незаторможенные, имеющие сопряженность с буферным резервуаром (кислородом атмосферы, горной породой, биомассой).

Теоретически область существования жидкой воды определяется реакциями:



$$pe = pe^o + \lg [\text{O}_2]^{1/4} + \lg [\text{H}^+] = 20.75 + \lg [0.21]^{1/4} - \text{pH} = 20.58 - \text{pH}$$



$$pe = pe^o + \lg [\text{H}^+] = -\text{pH}$$

Диаграмма устойчивости жидкой воды в координатах $pe - \text{pH}$ ограничена двумя линиями, отвечающими разложению воды с образованием кислорода (верхняя) или водорода (нижняя линия), между которыми реализуются разнообразные окислительно-восстановительные обстановки природных вод (см. рис. 5.1). Из этого рисунка следует, что реальные природные воды, в зависимости от условий их нахождения, представлены широким диапазоном окислительно-восстановительной обстановки, определяющей направленность процессов превращений многих растворенных веществ.

Ни одна потенциалзадающая система не может обеспечить столь широкого диапазона величин pe , и в природных водах эту роль выполняют разные системы. Кислородная система, характерная для

поверхностных вод, с учетом наличия мощного буфера - атмосферы, характерна для аэробных условий. Заметим, что образование перекиси водорода - одна из *газовых биогеохимических функций живого вещества*. Участие живых организмов в этом процессе - дополнительный фактор снятия кинетических затруднений и реализации кислородной потенциалзадающей системы. Из приведенных выше уравнений очевидно, что для уменьшения pe на 5-10 единиц относительно аэробных условий кислородная система должна уступить роль потенциалобразующей какой-то другой, представленной более высокими концентрациями, чтобы быть термодинамически значимой.

Кинетическая заторможенность реакции (5.6) приводит к реализации другой реакции $1/2 O_2 + H^+ + e^- \Leftrightarrow 1/2 H_2O_2$, $pe^0 = 11.5$, $pe = 11.5 + 1/2 \lg ([O_2]/[H_2O_2]) - pH \approx 15 - pH$ и верхняя линия существования жидкой воды смещается примерно на 5 pe вниз. Положение различных геохимических типов природных вод на $pe - pH$ диаграмме показано на рис. 5.1.

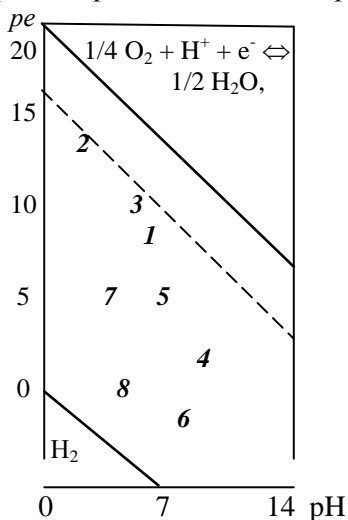


Рис. 5.1. Диаграмма устойчивости жидкой воды и pe/pH характеристики природных вод

1 - грунтовые воды, в т.ч. зон окисления ($pH < 4$) и цементации сульфидов ($pH > 6$); 2 - кислые термальные воды современного магматизма; 3 - дождевые воды; 4 - морские и океанические воды; 5 - углекислотные подземные минеральные воды, воды глубоких эвтрофных озер; 6 - азотные термальные минеральные воды; 7 - болотные воды; 8 - почвенные, богатые органикой воды, не контактирующие с атмосферой.

В подземных водах, контактирующих с породами на основе металлов с переменной валентностью (Fe, Mn, Sb и т.п.), в болотных, почвенных, иловых водах могут локально реализоваться соответствующие потенциалзадающие системы. Некоторые из них представлены ниже; приведены значения pe^0 в стандартных условиях и при $pH = 7.0$ (активности других компонентов, кроме H^+ , равны 1):

Полуреакции	pe^0	$pe^0(pH=7.0)$
(1) $1/5 NO_3^- + 6/5 H^+ + e^- = 1/10 N_{2(g)} + 3/5 H_2O$	21.05	12.65
(2) $1/2 NO_3^- + H^+ + e^- = 1/2 NO_2^- + 1/2 H_2O$	14.15	7.15
(3) $1/2 MnO_{2(s)} + 2 H^+ + e^- = 1/2 Mn^{2+} + H_2O$	20.8	6.8
(4) $1/8 NO_3^- + 5/4 H^+ + e^- = 1/8 NH_4^+ + 3/8 H_2O$	14.9	6.15
(5) $1/6 SO_4^{2-} + 4/3 H^+ + e^- = 1/48 S_8(кол) + 2/3 H_2O$	5.9	- 3.43
(6) $1/8 SO_4^{2-} + 9/8 H^+ + e^- = 1/8 HS^- + 1/2 H_2O$	4.25	- 3.63
(7) $1/8 CO_{2(g)} + H^+ + e^- = 1/8 CH_{4(g)} + 1/4 H_2O$	2.87	- 4.13
(8) $1/16 S_8(кол) + 1/2 H^+ + e^- = 1/2 HS^-$	- 0.8	- 4.3
(9) $1/6 N_2 + 4/3 H^+ + e^- = 1/3 NH_4^+$	4.68	- 4.65
(10) $Fe(OH)_3(аморфн) + 3 H^+ + e^- = Fe^{2+} + 3 H_2O$	16.0	- 5.0
(11) $1/4 CO_{2(g)} + H^+ + e^- = 1/4 CH_2O + 1/4 H_2O$	- 0.2	- 7.2

Возможность реализации этих окислительно-восстановительных реакций в реальных условиях определяется концентрацией окисленной и восстановленной форм. Развитие анаэробных условий по мере удаления от контакта с атмосферным кислородом приводит к смене потенциалзадающих систем. Поскольку большая часть представленных полуреакций обусловлена деятельностью бактерий, очевидна их роль в установлении окислительной обстановки.

Величина pe в условиях доминирования той или иной потенциалзадающей системы является регулирующим фактором для форм тех растворенных элементов, которые не являются потенциалзадающими. Аналогично примеру с Fe^{3+}/Fe^{2+} ,

приведенному выше, и используя значения pe из таблицы, равновесное распределение форм азота при их суммарной концентрации 10^{-4} М и при $pH = 7.0$ можно вычислить как функцию pe (см. рис. 5.2). Молекулярный азот стабилен в резко анаэробных условиях, а нитратная форма - в резко окислительных; области стабильности аммония и нитрита оказываются промежуточными в этом диапазоне. Однако соответствующие превращения могут быть кинетически заторможенными и в реальных водах все формы азота сосуществуют. Снятию заторможенности способствует деятельность бактерий.

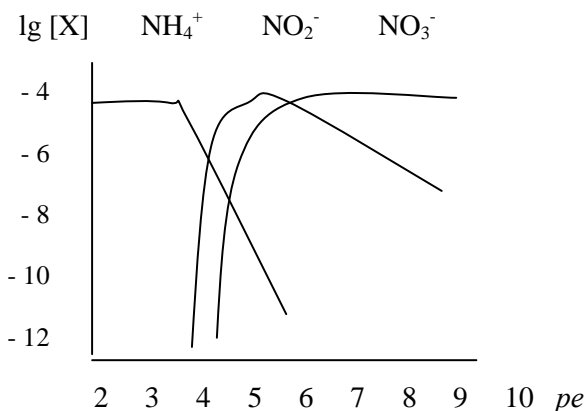


Рис. 5.2. Формы азота при общей концентрации 10^{-4} М и $pH = 7$

Если нас интересует информация о распределении форм того или иного элемента при переменных pe и pH , следует построить диаграмму Пурбе. Рассмотрим принцип построения таких диаграмм с учетом фазовых равновесий на примере Fe при суммарной концентрации 10^{-5} М, ограничившись основными формами неорганической подсистемы в отсутствие комплексообразования (рис. 5-3). Основные реакции превращений форм железа:



Линия 1, отвечающая реакции (1) восстановления Fe^{3+} , инвариантна по рН. Положение линии 2, отвечающей фазовому равновесию (3), найдем из произведения растворимости: $[\text{OH}^-]^3 = 6 \cdot 10^{-28}/10^{-5}$, откуда $\text{pH} = 3.25$. Линия 3, отвечающая совокупности реакций (5.8) и (5.10), получается подстановкой $[\text{Fe}^{3+}]$ из ур.(5.10) в уравнение $pe = pe^0 + \lg [\text{Fe}^{3+}] / [\text{Fe}^{2+}]$, что приводит к $pe = 23 - 3 \text{pH}$. Аналогично положение линии 4 определяется $\text{pH} = 9.15$, а линии 5 - из уравнения (4), $pe = pe^0 - \lg [\text{OH}^-] = 4.5 + \text{pH}$.

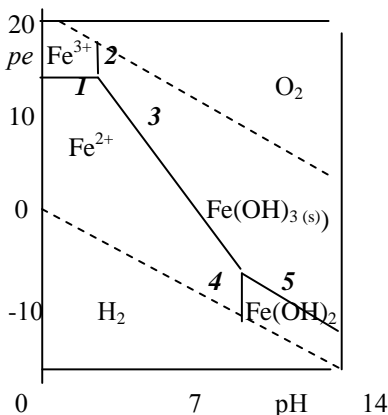
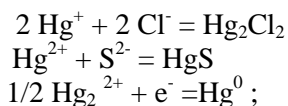


Рис. 5.3. Упрощенная диаграмма Пурбэ для железа при его концентрации 10^{-5} М

Сопоставляя эту диаграмму с рис. 5.1, можно видеть, какие формы железа будут стабильными в разных геохимических типах природных вод, какие превращения происходят при смене геохимической обстановки.

Подобные диаграммы могут быть построены с учетом взаимодействий рассматриваемого элемента с другими компонентами природных вод. Ниже без вывода представлена диаграмма pe - pH для Hg в воде, содержащей Cl^- и SO_4^{2-} в концентрациях 10^{-3} М (рис. 5-4). Параметры основных реакций:



$$\begin{aligned} K_{\text{sp}} &= 1.15 \cdot 10^{-18} \\ K_{\text{sp}} &= 1 \cdot 10^{-45} \\ pe^0 &= 13.37 \end{aligned}$$

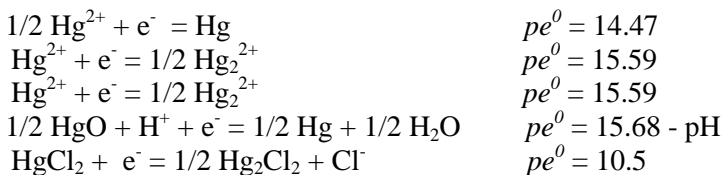


Диаграмма показывает, что в обширной области условий природных вод стабильной формой ртути является Hg^0 , обладающая высокой растворимостью и летучестью, что определяет условия миграции ртути в окружающей среде.

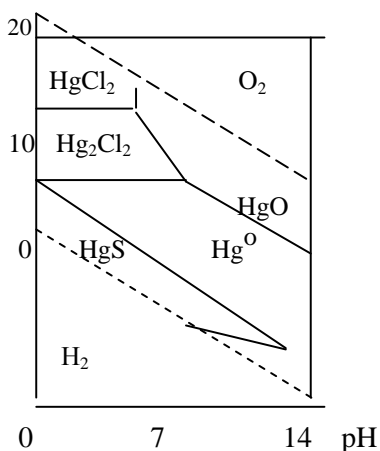


Рис. 5-4. Диаграмма Пурбэ для ртути в воде, содержащей Cl^- и SO_4^{2-}

Таким образом, окислительно-восстановительные превращения, наряду с кислотно-основными условиями, играют определяющую роль в формировании состава природных вод. В частности, формы ряда переменновалентных металлов в водоемах подвержены изменениям в пространстве и во времени (поверхность – придонные слои, паводок – межень, сезонные вариации), и это существенно отражается в их миграции. Следует подчеркнуть, что эти ключевые параметры в значительной степени регулируются

биотическими процессами, нарушение которых влияет на общий химический состав гидросферы.

Задания по материалам лекции 5

1. Используя уравнение, описывающее верхнюю границу области существования жидкой воды, оцените давление кислорода, соответствующее значению $p_e = 10$ при $pH = 7$. Выскажите соображения о возможности сохранения кислородной системы как потенциалобразующей в этих условиях и при более низких значениях p_e .
2. На основе ур.(9) оцените равновесную концентрацию аммония в воде, контактирующей с атмосферным воздухом, при pH , равном: $a - 7.0$, $b - 5.0$.
3. Оцените равновесную концентрацию нитрата для тех же условий, используя ур. 1.
4. Рассчитайте равновесные концентрации нитрита и нитрата в воде при общей их концентрации 10^{-5} М, при pH , равном: $a - 7.0$, $b - 9.0$ и $p_e = 7.0$, используя ур. 2.
5. Используя ур. 7, оцените давление метана в подземной воде при $pH = 5$, $p_e = - 2.0$ и общей концентрации CO_2 и CH_4 , равной 0.1 М.

Лекция 6. Кислотно-основные равновесия в природных водах

Кислотно-основные превращения в природных водах играют важную роль в формировании их минерального состава, газового режима, состояния микроэлементов, РОВ, процессах сорбции, комплексообразования, функционировании биоты. Их значение неоднократно отмечалось в предыдущих лекциях в связи с описанием природных факторов формирования химического состава природных вод, проблемами их классификации, биогеохимическими функциями живого вещества. В этой лекции будут рассмотрены основные вопросы описания кислотно-основных равновесий в природных водах и гидроэкосистемах.

Кислотно-основные превращения в водных растворах - частный случай ионных реакций, в которых участвуют ионы воды; соответственно, для их описания применяется общий аппарат описания ионных равновесий с учетом эффектов среды. В маломинерализованных поверхностных водах применим подход учета неидеальности растворов на основе аппарата *активностей* с

использованием констант диссоциации, стандартизованных при нулевой ионной силе μ (в литературе часто называемых *истинными термодинамическими константами*). Для океанических, минерализованных почвенных и подземных вод, в которых $\mu > 0.1$, отклонения от идеальности имеют более сложное поведение; проблемы их описания рассматриваются в курсах химической термодинамики. В гидрохимии для количественного описания ионных равновесий в таких системах используют *концентрационные константы*; в частности, для морских и океанических вод рационально табулировать константы равновесий для *стандартной* морской воды. Кроме того, поскольку плотность воды - функция T и P , в условиях повышенных температур и высоких давлений *молярная* (моль/л) шкала концентраций заменяется на *моляльную* (моль/кг).

Для большинства природных вод характерно наличие слабых минеральных и органических кислот, определяющих их буферную емкость - один из важнейших факторов гомеостаза водных экосистем. Лишь в условиях формирования подземных вод вблизи сульфидных руд, некоторых термальных источников образуются сильноокислые воды с $pH < 4$, для которых буферная емкость резко снижается. Характеристикой буферной емкости природных вод является *общая щелочность* - количество миллимолей одноосновной сильной кислоты, необходимой для нейтрализации 1 л воды до $pH \approx 5$, соответствующей переходу анионов слабых кислот в недиссоциированное состояние:

$$Alk_{общ} = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [Hum^-] + [H_2BO_3^-] + [H_3SiO_4^-] + [H_2PO_4^-] + 2[HPO_4^{2-}] + [HS^-] + [OH^-] + [H^+] \quad (6.1)$$

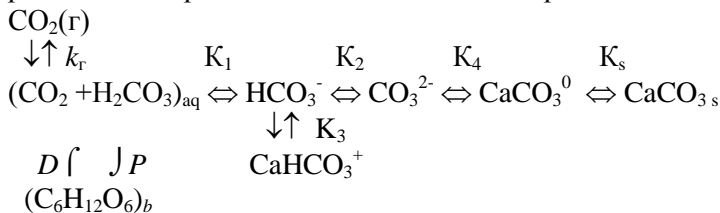
В пределах $pH 7.5 - 8.5$ разность двух последних членов менее 0.002 ммоль/л; этой погрешностью обычно пренебрегают. При оценке вкладов отдельных компонент, помимо аналитических валовых концентраций, необходимо учитывать значения констант диссоциации:

H_2CO_3	$4.3 \cdot 10^{-7}$	$H_2PO_4^-$	$5.9 \cdot 10^{-8}$	H_4SiO_4	$1 \cdot 10^{-10}$
$Al(H_2O)_6^{3+}$	$1.3 \cdot 10^{-5}$	HCO_3^-	$4.7 \cdot 10^{-11}$	HPO_4^{2-}	$3.5 \cdot 10^{-13}$
H_2S	$8 \cdot 10^{-8}$	$Fe(H_2O)_6^{3+}$	$6.3 \cdot 10^{-3}$	H_3PO_4	$7.6 \cdot 10^{-3}$
H_3BO_3	$6 \cdot 10^{-10}$	HS^-	$2 \cdot 10^{-15}$		

Гидросульфидная щелочность становится значимой лишь в анаэробных условиях, *фосфатная* в обычных (незагрязненных) водах не превышает 0.003 ммоль/л. В некоторых условиях значимую роль могут иметь *боратная* (в океанических водах), *силикатная* (в

подземных водах) и щелочность, обусловленная наличием гуминовых и фульвокислот $[\text{Hum}^-]$ (в маломинерализованных тундровых, почвенных, грунтовых водах). В обычных поверхностных и подземных пресных водах главную роль играет карбонатная щелочность (см. разделы, посвященные растворимости газов, химическому выветриванию). Именно карбонатная система, как правило, определяет рН большинства природных вод и их буферную емкость.

С учетом процессов газообмена с атмосферой, твердой фазой карбоната кальция, связывания и выделения растворенной CO_2 организмами, комплексообразования карбонат- и бикарбонат-ионов, равновесия карбонатной системы можно представить схемой:



Символом D в этой схеме обозначено выделение CO_2 при дыхании организмов и разложении отмершей органики, символом P - поглощение CO_2 при создании первичной продукции (биомассы) фотосинтетиков.

В водной фазе рН регулируется соотношением молекулярной формы и карбонат-иона, которые, в свою очередь, сопряжены с комплексными формами металлов, атмосферной $\text{CO}_2(\text{г})$, CaCO_3s , биомассой, представленной $(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)_b$.

Рассмотрим примеры использования схемы карбонатной системы для расчета некоторых равновесий в пресных поверхностных водах, используя справочные данные (при 25°C): $\text{p}K_1 = 6.37$, $\text{p}K_2 = 10.33$, $\text{p}K_3 = 1.23$, $\text{p}K_4 = 3.15$, $\text{p}K_s = 8.42$, и аналитические данные (Новосибирское водохранилище, летний период): $\text{Alk}_{\text{карб}} = 1.3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{Ca}]_{\text{общ}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

1. Оценим равновесное значение рН поверхностной воды в предположении отсутствия биотических процессов. Основными параметрами в этих условиях будут равновесие газообмена с атмосферой (действие этого резервуара углекислоты определит равновесную растворимость молекулярных форм $(\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3)_{\text{aq}}$, которые примем как H_2CO_3) и аналитическая карбонатная щелочность $\text{Alk}_{\text{карб}}$. Концентрацию $[\text{H}_2\text{CO}_3] = 1.17 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ найдем из

применимости закона Генри (см. лекцию 4); поскольку эта величина много меньше Alk , равновесная концентрация $[HCO_3^-] \cong 1.3 \cdot 10^{-3}$. Записывая соотношение $pH = pK_1 + \lg [HCO_3^-] + \lg [H_2CO_3]$, соответствующее K_1 , получим $pH = 8.4$.

2. Оценим насыщенность воды в данных условиях по $CaCO_3$, в первом приближении пренебрегая образованием карбонатных комплексов кальция в растворе. Используя значение pK_2 , $[HCO_3^-] \cong 1.3 \cdot 10^{-3}$, найдем $[CO_3^{2-}] \cong 1.3 \cdot 10^{-5}$, откуда $[Ca^{2+}][CO_3^{2-}] \cong 6.5 \cdot 10^{-9}$, что близко к произведению растворимости $CaCO_3$ (из значения $pK_s = 8.42$, оно равно $3.8 \cdot 10^{-9}$). Проведенная грубая оценка показывает, что в рассматриваемой ситуации в объеме воды может происходить образование осадка карбоната кальция; эта реакция лимитирует содержание кальция в воде. Заметим, что мы не учитывали коэффициентов активности и пренебрегли связыванием части ионов кальция и карбоната в комплексной растворенной форме. С учетом этих факторов, равновесные концентрации $[H_2CO_3]$ и $[CO_3^{2-}]$ следует записать в виде:

$$[H_2CO_3] = Alk/V, [CO_3^{2-}] = (Alk K_1 K_2) / (a_{H^+} f_2 V),$$

$$\text{где } V = 1 + K_1 / (a_{H^+} f_1) + (K_1 K_2) / (a_{H^+}^2 f_2) + (K_1 K_2 [Ca_{\text{общ}}]) / (a_{H^+}^2 K_4) + (K_1 [Ca_{\text{общ}}]) / (a_{H^+}^2 K_3).$$

Оценим эффективность биотических процессов по суточной динамике pH воды, воспользовавшись схемой карбонатной системы и пренебрегая газообменом с атмосферой. В ночное время за счет дыхания гидробионтов и разложения органики увеличивается $(CO_2 + H_2CO_3)_{\text{aq}}$, а днем к этим процессам добавляется противоположный процесс фотосинтетического производства биомассы. Это приводит к снижению pH в ночное время и росту pH днем (рис. 6.1). В "равновесном" функционировании биоигроценоза итоговое изменение pH будет равно 0. Превышение продукции над дыханием и деструкцией, что характерно для начала лета, приведет к росту pH за сутки; к концу вегетативного периода снижение активности фотосинтеза относительно дыхания и деструкции определит постепенное понижение pH воды.

Таким образом, суточная амплитуда pH отражает интенсивность биотических продукционно-деструкционных процессов. С некоторыми допущениями можно оценить суточную продукцию по уравнению $P = \Delta[CO_2^*]_{\text{max}} + \Delta[CO_2^*]_n (n_1 + 0.5n_2/n_3) + 0.5\Delta[CO_2^*]_{\text{max}}(n_2/n_1)$, где первый член определяет наблюдаемое

потребление CO_2 от рассвета до максимума рН, второй - выделение CO_2 в дневное время, третий - потребление CO_2 от максимума рН до заката. Суточное выделение CO_2 определится $D = \Delta[\text{CO}_2^*]_{\text{н}} (24 / n_3)$. Значения $\Delta[\text{CO}_2^*]_{\text{max}}$ и $\Delta[\text{CO}_2^*]_{\text{н}}$ находят суммированием изменений равновесных концентраций $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ и $[\text{CO}_3^{2-}]$, вычисляемых по экспериментальным данным для рН в точках суточной амплитуды: на рассвете, при достижении максимума, на закате дня и на рассвете следующих суток.

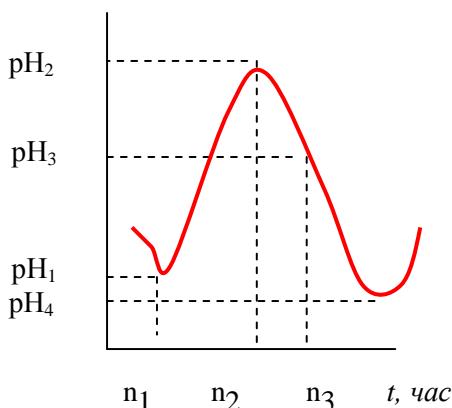


Рис. 6.1. Влияние продукционно-деструкционных процессов в водоеме на суточную динамику рН воды

В качестве примера, для тех же аналитических и табличных данных, которые были приведены выше, и экспериментальных данных по рН в четырех точках (8.04, 9.11, 9.01 и 7.83, соответственно), суточная первичная продукция была найдена равной $3.2 \cdot 10^{-4}$ М CO_2 на литр воды (в пересчете на углерод в сухой биомассе 3.8 мг/л). Сопоставляя найденную величину с суммарным содержанием карбонатной системы ($\text{Alk}_{\text{карб}} = 1.3 \cdot 10^{-3}$ М), можно заключить, что весь растворенный неорганический углерод потребляется и преобразуется в биотических процессах менее, чем за 5 суток. Этот пример демонстрирует влияние биотических процессов на регулирование кислотно-основных равновесий в водных экосистемах.

Значение рН воды в водоемах зависит и от других факторов. В частности, в период весеннего паводка поступление в ручьи, реки, озера значительного объема снеготалых вод с водосборной территории сопровождается снижением рН воды; это явление получило название "весенний кислотный шок". Такое кратковременное закисление поверхностных вод оказывает не только непосредственное влияние на функционирование гидробионтов, но играет большую роль в биогеохимических циклах многих элементов для данной гидросистемы. Как будет показано в следующей лекции, изменения рН водной среды оказывает существенное влияние на перераспределение химических форм растворенных металлов, обладающих разной миграцией, биодоступностью и токсичностью для водных организмов.

Задания по материалам лекции 6:

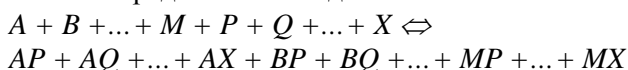
1. Используя данные по константам диссоциации угольной, кремниевой и борной кислот, рассчитайте соотношения их молекулярных и диссоциированных форм при рН, равном 5, 6, 7, 8, 9 и 10.
2. На основе примера 1, оцените направленность потока CO_2 на границе атмосфера - водная поверхность при рН, равном 7 и 9.
3. Как изменится насыщенность воды по CaCO_3 , оцененная в примере 2, в ситуации повышения рН до 9 и снижения до 8?
4. Представьте графически (качественно) суточную динамику рН: а) в олиготрофном и эвтрофном водоемах; б) на поверхности и у дна; в) в летний и зимний периоды.
5. При анализе природной воды было найдено: рН = 5.6, общая минерализация 20 мг/л, $\text{Alk}_{\text{общ}} = 0.26$ мМ, $[\text{HCO}_3^-] = 0.12$ мМ. Выскажите суждение о месте отбора данной пробы.

Лекция 7. Процессы комплексообразования в природных водах

Характеризация химического состава природных вод *на уровне элементов* позволяет выявить факторы их формирования, т. е. связать состав вод с условиями их нахождения. Однако многие элементы в водных растворах могут находиться в *различных формах*, миграция и биодоступность которых существенно различаются. В предыдущих лекциях были рассмотрены закономерности окислительно-восстановительных и кислотно-основных превращений в природных водах. На примере карбонатной системы

мы коснулись еще одного вида превращений, связанного с реакциями комплексообразования кальция с карбонат- и бикарбонат-ионами. Такие реакции характерны не только для макрокомпонентов природных вод, но и для многих микрокомпонентов, как катионов, так и анионов, причем одновременно могут сосуществовать различные комплексные формы одного и того же элемента.

В общем виде совокупность реакций комплексообразования в сложной системе, содержащей $A, B, C...M$ катионов и $P, Q, R...X$ анионов можно представить в виде



Аналитические возможности получения информации о распределении разных форм интересующего элемента весьма ограничены. Поэтому важное значение приобретают *расчетные* методы, основанные на применении химико-термодинамического моделирования равновесного состава сложных систем с использованием экспериментальных данных и табулированных констант устойчивости комплексов. В настоящее время разработаны различные компьютерные программы для расчета равновесных составов природных вод в гомогенных (раствор) и гетерогенных (раствор – взвеси - донные осадки) системах на уровне *химических форм*. Они основаны на следующих принципах.

Равновесия в природных водах никогда не бывают полными, однако можно говорить о *локальных* (т.е. при локальных значениях T, P, p_A, \dots, p_X) и *частичных* (т.е. для лабильных, незаторможенных) равновесиях для некоторой термодинамической системы, *совместимой* с заданной реальной природной при выбранных *полноте описания* и *уровне детализации*. Таким образом, исходя из конкретной задачи, на основе информации о параметрах реальной системы, моделируется состояние некоторой абстрактной порции природной воды - *исходной системы*. Исходная система - внутренне равновесная, совместимая с реальной системой выбором необходимых и достаточных параметров для отображения ее конкретного состояния. Если в ходе моделирования выясняется необходимость расширения уровня детализации, напр., учета дополнительных параметров, формируется новая исходная система. Далее на основе дополнительного знания о взаимосвязи переменных параметров реальной системы (напр., влияния T, P , гетерогенных равновесий) формируется *исследуемая* система, для которой

записывают список *детальных* компонентов и устанавливается их взаимосвязь с *базисными* компонентами. Так, в примере с рассмотрением карбонатной системы в качестве базисных компонентов целесообразно выбрать Ca^{2+} и CO_3^{2-} ; взаимосвязь с ними детальных компонентов – H_2CO_3 , HCO_3^- , CaHCO_3^+ , CaCO_3^0 - записывают с использованием табулированных значений констант соответствующих реакций. В нашем примере потребуется рассчитать равновесные концентрации детальных компонентов при разных величинах рН, поэтому рационально, оставаясь в рамках той же исследуемой системы, заменить константы на эффективные: $K_1^* = (K_1^\emptyset K_2^\emptyset / [\text{H}^+]^2)^{-1}$, $K_2^* = (K_2^\emptyset / [\text{H}^+])^{-1}$, $K_3^* = (K_3^\emptyset / K_2^\emptyset) [\text{H}^+]$, $K_4^* = K_4^\emptyset$, символ \emptyset отражает учет первичных эффектов среды (коэффициентов активности) в значениях соответствующих констант. При фиксированных значениях рН совместным решением уравнений находят равновесное распределение интересующих форм карбонатной системы. Так, при рН = 8.02, аналитических данных для карбонатной щелочности и концентрации кальция, приведенных в предыдущей лекции для воды Новосибирского водохранилища, вычислены равновесные концентрации CO_3^{2-} , Ca^{2+} , H_2CO_3 , HCO_3^- , CaHCO_3^+ , CaCO_3^0 , равные $7.39 \cdot 10^{-6}$, $4.87 \cdot 10^{-4}$, $2.56 \cdot 10^{-5}$, $1.25 \cdot 10^{-3}$, $8.64 \cdot 10^{-6}$ и $3.95 \cdot 10^{-6}$ М, соответственно. При сравнении с аналитическими данными можно заключить, что в данном примере около 2 % кальция находятся в форме карбонатных комплексов; их доля будет расти с повышением рН.

Приведенная схема химико-термодинамического моделирования равновесий в природных водах с участием комплексообразования относится к простым задачам, однако она применима и к более сложным системам, включающим конкуренцию комплексообразования с несколькими лигандами одновременно.

Комплексообразование в природных водах целесообразно рассматривать для неорганической и органической подсистемы: для первой имеется достаточный арсенал табулированных данных по константам нестойкости с обычными для природных вод неорганическими лигандами (H_2O , OH^- , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , F^- и т.д.), для второй достаточно оценивать интегральные параметры связывания того или иного Me с РОВ переменной природы (фульво- и гуминовые кислоты, полифенолы, белки и др. продукты жизнедеятельности, находящиеся в процессе распада). Т.о., в

описании органической и неорганической подсистем одной и той же природной воды уровень их детализации разный: индивидуальные формы для второй и в интегральном виде для всех совокупности РОВ, способных связывать металлы (по разным механизмам, с разными функциональными группами и т.д.). Для минерализованных вод большую роль играют неорганические лиганды. Так, Савенко оценивает долевое распределение форм главных ионов в океанической воде (%):

Ион	Св. ионы	Ca-A	Mg-A	Na-A	K-A
SO ₄ ²⁻	46.6	5.0	25.9	21.9	0.7
HCO ₃ ⁻	73.5	3.1	12.5	10.9	-
CO ₃ ²⁻	21.1	14.7	45.2	19.0	-
Cl ⁻	100	-	-	-	-
F ⁻	47	1.3	45.8	5.8	-
Ион	Св. ионы	M-SO ₄	M-HCO ₃	M-CO ₃	
Ca ²⁺	85.5	13.7	0.6	0.2	
Mg ²⁺	85.7	13.7	0.5	0.1	
Na ⁺	98.6	1.3	0.1	-	
K ⁺	98.0	2.0	-	-	

Значительная часть микроэлементов - переходных металлов в океанических и сильноминерализованных подземных водах находится в форме комплексов с неорганическими лигандами, таких как MnSO₄, CuCO₃, ZnCl⁺, PbCO₃, PbHCO₃⁺, Pb(CO₃)₂²⁻, PbCl⁺, CdCl₂, CdCl⁺, UO₂(CO₃)₃⁴⁻.

В маломинерализованных пресных водах большую роль играют формы, связанные с РОВ. Процессы связывания ионов металлов с РОВ разнообразны и включают хелатообразование с донорскими атомами S, N, O, лэнгмюровскую адсорбцию на поверхности макромолекул; в зависимости от природы РОВ и металла, концентрации конкурирующих главных ионов воды (кальция, магния), доля металлов-микрокомпонентов, связанных с РОВ, сильно варьирует. В этой ситуации рационально оперировать величиной интегральной связывающей способности компонент природных вод и характеризовать эти процессы величиной условной константы связывания k^* .

По способности РОВ связывать металлы в природных водах выделяют:

- экзаметаболиты водной биоты (полифенолы, белки, пептиды, углеводы, др. специфические вещества), первая группа которых образует сравнительно малоустойчивые комплексы $0.5 < \lg k^* < 7.5$, при обычном содержании в поверхностных водах 1.8 - 2.6 мкмоль/л, вторая группа РОВ образует более прочные комплексы, $7.0 < \lg k^* < 10.2$, характерна в период бурного цветения диатомовых водорослей, концентрации достигают 0.02 - 0.07 мкмоль/л;
- трансформированные в водоеме аллохтонные РОВ - гумусовые (0.01 - 30 мг/л) и фульвокислоты (1-100 мг/л);
- загрязняющие вещества различной химической природы.

Для оценки интегральной условной константы связывания k^* и концентрации L связывающих компонентов в реальной природной воде используют методологию титрования анализируемой воды стандартными растворами исследуемого металла с индикацией несвязанного M^{z+} различными методами. В предположении, что $[L] \gg [M^{z+}]$, т.е. образовании комплекса со стехиометрией 1:1 можно записать:

$$[M]/([M_0] - [M]) = [M]/[L_0] + 1/[L_0] k^*$$

Угловым коэффициентом этого линейного уравнения дает $1/[L_0]$, а отсекаемый отрезок $1/[L_0] k^*$.

О том, как влияют процессы связывания с РОВ на распределение различных форм некоторых металлов в пресных водоемах, можно судить по результатам химико-термодинамического моделирования, выполненного для вод Новосибирского водохранилища (рис. 7.1).

Для кадмия вклад неорганических комплексов (гидроксо- и карбонатных), уступает вкладу форм, связанных с РОВ, при высокой доле аква-ионов. Для свинца доминирующими формами являются карбонатная и связанная с РОВ, а для меди наблюдается конкуренция гидроксо- карбонатных комплексов. Соотношение форм является функцией рН, причем доля свободных аква-ионов растет с понижением рН. Этот пример наглядно показывает, что формы миграции металлов в пресных водоемах существенно зависят от индивидуальных особенностей состава воды как по неорганическим, так и по органическим компонентам, и изменяются по сезонам и по глубине.

Таким образом, в природных водах многие элементы представлены совокупностью химических форм, отличающихся по заряду, сольватационным свойствам, молекулярной массе. Это

определяет разную их миграцию в гидроэкосистеме из-за разной способности сорбироваться на взвешях и выводиться в донные осадки при их седиментации. Кроме того, разные формы одного и того же элемента обладают разной способностью проникать через мембраны клеток и, соответственно, разной биоаккумуляцией и токсичностью

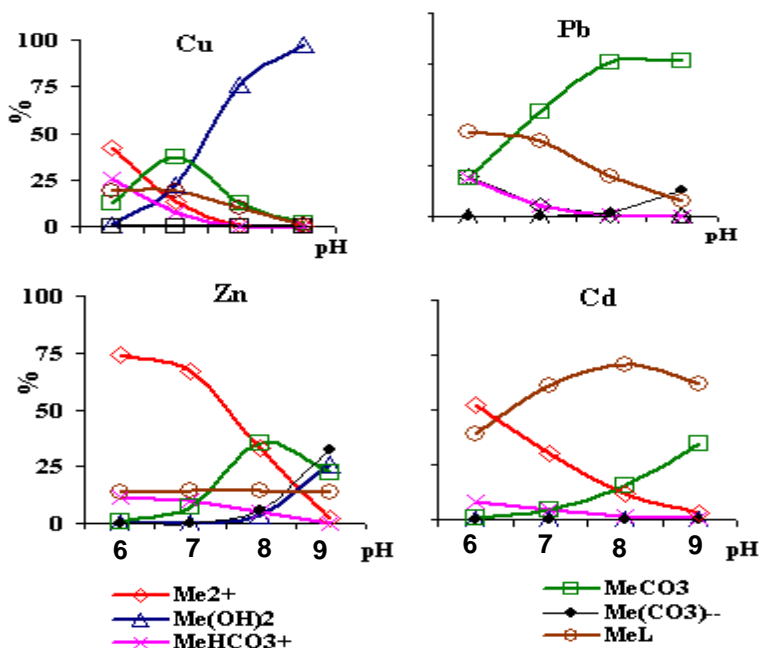


Рис. 7.1. Формы металлов в воде Новосибирского водохранилища при разных pH

для водных организмов. К наиболее токсичным относят свободные аква-ионы и катионы гидроксокомплексов, к наименее токсичным – формы металлов, связанные с высокомолекулярными РОВ. Следовательно, химический состав воды (минеральный – неорганические лиганды, pH, состав и концентрация РОВ) в существенной мере определяет поведение (распределение в системе вода-взвеси-донные отложения; воздействие на организмы) многих элементов в водных экосистемах.

Задания по материалам лекции 7:

1. Оцените соотношение форм $\text{MeCl}^+/\text{Me}^{2+}$ в морской воде, содержащей $5.5 \cdot 10^{-1} \text{ M Cl}^-$ для $\text{Me} = \text{Cu}, \text{Pb}, \text{Cd}$, используя табулированные значения констант устойчивости $\lg k_1$, равные 0.07, 1.62 и 2.05, соответственно. Будут ли играть значимую роль хлоридные комплексы этих металлов в пресных водоемах, содержащих хлориды при концентрации менее 10^{-4} M ?
2. Оцените соотношение форм $\text{MeOH}^+/\text{Me}^{2+}$ для тех же металлов в воде при pH, равном 6 и 8, используя значения $\lg k_1$, равные 6.0, 7.52 и 3.92.

Лекция 8. Гидрохимия атмосферных осадков.

Предыдущие лекции были посвящены общей характеристике химического состава природных вод, факторам их формирования, основным закономерностям кислотно-основных, окислительно-восстановительных превращений, комплексообразования. В последующих лекциях будут рассмотрены отдельные виды природных вод: атмосферные осадки, речные, озерные, подземные, океанические воды. Все они взаимосвязаны в Биосфере единым гидрологическим циклом, образуя единую систему - гидросферу. Однако их химический состав существенно различен, что обусловлено отличиями условий нахождения. Начнем рассмотрение отдельных видов природных вод с атмосферных осадков.

Воды атмосферы составляют очень незначительную часть общего объема гидросферы (1.3 тыс. км^3 из ≈ 1500000), однако они являются источником поверхностных, почвенных, грунтовых и подземных континентальных вод и характеризуются быстрой обновляемостью (≈ 8 суток). Т.о., процессы конденсации паров воды в атмосфере с образованием осадков в виде дождя и снега играют важную роль в функционировании наземных экосистем и массопереносе веществ в Биосфере.

Химический состав атмосферных осадков отличается изменчивостью во времени и в пространстве, что обусловлено факторами их формирования. На первом этапе при конденсации паров воды внутри облака химический состав дождевых капель определяется процессами адсорбции аэрозолей и абсорбции газов (*внутриоблачное вымывание*), фотохимическими реакциями. Состав и количество аэрозольных частиц над океаническими и континентальными регионами существенно отличаются, как и

концентрация примесных газов, включая летучие органические соединения. Следует учитывать и временную (сезонную, суточную) динамику их концентрации, а также переменный характер достижения состояния пересыщения водяных паров. Циклы конденсации-испарения многократно повторяются, прежде чем капли из облака выпадут в виде дождя или снега. На втором этапе *подоблачного вымывания* состав осадков также изменяется за счет адсорбции, абсорбции и испарения. Существенную роль играет периодичность и количество выпадающих осадков, размер капель – факторы, определяющие степень вымывания аэрозолей и примесных газов из атмосферы.

Спецификой химического состава атмосферных осадков относительно других видов природных вод является *малая минерализация, высокий окислительный потенциал, характер преобладающих ионов и растворенных органических соединений*. В составе РОВ гумусовые соединения, продукты метаболизма гидробионтов не играют значимой роли, но содержание летучих органических соединений (ЛОС) /формальдегид, углеводороды, карбоксильные кислоты/ может быть значительным. Состав и концентрации микроэлементов определяются процессами растворения аэрозольных частиц, с учетом кислотности и специфики неорганических лигандов в водной фазе. В целом, осадки представляют растворы низких концентраций, лишь в отдельных ситуациях она может достигать 10^{-3} М.

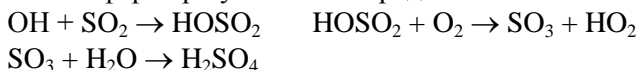
Учитывая изменчивость состава и количества атмосферных осадков, выделяют *глобальные, региональные и локальные* факторы их формирования. *Глобальные* факторы - общие закономерности образования вод атмосферы и их переноса в масштабах Биосферы - изучаются в связи с проблемами биогеохимических циклов элементов, радиационного баланса Земли. *Региональные* факторы, обусловленные климато-географическими особенностями (удаленность от океана, годовая неравномерность температуры и количества осадков, степень индустриально-урбанизированной освоенности региона), изучаются в связи с проблемами функционирования наземных и водных экосистем в естественном и нарушенном состоянии. *Локальный* уровень исследований - характеристика влияния источников загрязнения на состав атмосферных осадков. Для обеспечения исследований и контроля

атмосферных осадков создана система мониторинга, включающая сеть наблюдательных станций в разных регионах мира.

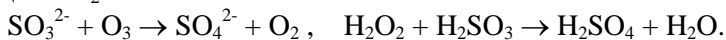
Ионный состав атмосферных осадков определяется газофазными, морскими и терригенными предшественниками реагирующих в атмосфере веществ с растворением продуктов в водной фазе. Из условий электронейтральности вытекает баланс между суммой эквивалентов катионов и анионов, из чего можно записать:

$$[\text{H}^+] = \{[\text{HCO}_3^-] + [\text{Cl}^-] + [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-] + [\text{F}^-] + [\text{CH}_3\text{SO}_3^-] + [\text{HCOO}^-] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{OH}^-]\} - \{[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] + [\text{Na}^+] + [\text{K}^+] + [\text{NH}_4^+]\} \quad (8.1)$$

Как правило, pH осадков ниже 7, поэтому концентрация $[\text{OH}^-]$ не играет роли в балансе. Концентрации $[\text{CH}_3\text{SO}_3^-]$, $[\text{HCOO}^-]$ и $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ становятся значимыми относительно редко. Первые четыре катиона не имеют летучих форм, поэтому их предшественниками в осадках могут быть лишь аэрозольные частицы, вынесенные в атмосферу с наземной или морской, океанической поверхности. Остальные ионы могут иметь предшественниками и летучие компоненты атмосферы. Сульфаты образуются в атмосфере при участии OH-радикала:

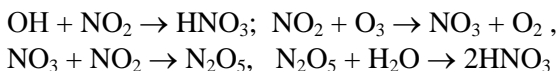


и при окислении анионов сернистой кислоты в водной фазе после абсорбции SO_2 :

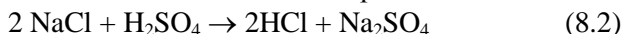


Обобщенную константу скорости превращения SO_2 в H_2SO_4 принимают равной $0,0027 \text{ ч}^{-1}$, откуда время жизни SO_2 в атмосфере составляет в среднем 37 час. С учетом атмосферного переноса это означает, что максимальная концентрация H_2SO_4 достигается не в непосредственной близости, а на достаточном удалении от источника выбросов газообразного предшественника - SO_2 .

Концентрация диоксида серы в атмосфере над континентами выше, чем над океанами, что определяет более высокую концентрацию сульфатов и катионов ряда металлов за счет действия серной кислоты на материал аэрозольных частиц в континентальных осадках. Аналогичные газофазные процессы ведут к образованию нитратов в осадках:



Среднее значение константы скорости превращения оксидов азота в HNO_3 близко к такому для образования H_2SO_4 . В результате этих реакций атмосферные осадки значительно обогащены нитратами и сульфатами относительно поверхностных вод и терригенного материала аэрозолей. Понятна и причина высокого содержания аммония при относительно малой концентрации аммиака в воздухе (см. лекцию 4). При взаимодействии серной и азотной кислот с хлоридами в морских аэрозолях последние теряют хлор из-за летучести HCl , что может быть причиной обогащения хлоридами осадков относительно аэрозолей:



Важно отметить, что при дефиците катионов, нейтрализующих анионы сильных кислот, компенсация суммы эквивалентов катионов до баланса с суммой анионов реализуется за счет повышенной концентрации H^+ -ионов. Это обстоятельство приводит к закислению осадков и возникновению проблемы "кислотных дождей". Единственным катионом осадков, имеющим газофазный предшественник, является аммоний (ур. 8.1), концентрация которого лимитирована низкой концентрацией аммиака в атмосфере (особенно в зимний период, учитывая его биогенную природу). Следовательно, для кислотности осадков важное значение имеет наличие карбонатных солей в составе аэрозольных частиц, которые могли бы нейтрализовать анионы газофазного происхождения, а также солей из морских источников (см. реакцию 8.2)

В индустриально-урбанизированных зонах повышенные выбросы в атмосферу оксидов серы и азота являются причиной повышенной кислотности, и это отражается наличием линейной зависимости типа $\text{pH} = a + b[\text{SO}_4^{2-}]$. В "фоновых" регионах тот же результат может быть следствием действия природных факторов - дефицита литофильных катионов наземного происхождения из-за длительного зимнего периода изоляции наземной поверхности, т.е. закисление осадков может усиливаться при снижении их минерализации, в наиболее чистой атмосфере. Типичные данные по суммарной минерализации Σ , мк-экв/л, и долевого распределению ионов (% эквивалентов относительно суммы катионов или анионов, соответственно) для разных регионов приведены в таб. 8.1.

Минимальная минерализация снежных осадков в Антарктиде из-за дефицита литофильных катионов кальция, магния, натрия,

калия сочетается с повышенной вкладом H^+ ; очень высокая минерализация дождей над океаном обусловлена ионами натрия и хлорида - основных компонентов морской воды, при низкой доле аммония и нитратов и пониженной доле сульфатов; над "фоновым" континентальным регионом существенно растет доля аммония, нитрата и сульфата за счет снижения доли натрия и хлорида; кислотность в этих пунктах наблюдений близка к расчетной для контакта дистиллированной воды с атмосферным воздухом (лекция 4). Она резко повышена в условиях индустриально-урбанизированных территорий, главным образом, за счет избытка сульфатов.

Таблица 8.1.

Место наблюдений	1	2	3	4	5	6	7
Σ	10.2	682	121	209	452	229	331
NH_4^+	20	0.7	42	15.8	22.2	34.5	16.9
$Ca^{2+}+Mg^{2+}$		20.1	34.7	13	37.4	38.1	61.6
Na^+	12*	75	11.9	3.0	7.0	13.2	12.5
K^+		1.7	3.4	0.7	5.1	8.6	5.3
H^+	68	2.5	8	67.5	28.2	5.4	3.6
HCO_3^-	0	1.1	15.2	0	0	29.1	15.4
F^-	-	-	-	-	4.0	3.4	8.8
Cl^-	24	88	7.1	5.2	6.6	14.3	18.2
NO_3^-	40	0.5	31.6	26.6	22.6	17.2	24.4
SO_4^{2-}	30	10.4	46.1	68.1	66.8	36.0	33.1

* - сумма эквивалентов $Ca^{2+}+Mg^{2+}$, Na^+ и K^+

1 – Антарктида; **2** – Индийский океан; **3** – континент, с.-хоз. зона США; **4** – там же, индустриальная зона; **5** – Европа, индустриальная зона; **6** – Новосибирская обл., лето; **7** – там же, зима.

Для оценки влияния техногенных источников выброса окислов серы и азота на кислотность атмосферных выпадений, с учетом констант скоростей трансформации в атмосфере и выведения на подстилающую поверхность, а также метеорологических параметров (скорость и направление ветра, количество осадков) разработаны математические модели. На их основе показано, что вблизи источника выбросов при малом времени переноса определяющую роль играют газообразные продукты, а по мере удаления от источника - серная и азотная кислота. Если принять, что

в слое атмосферы 1000 м над территорией крупного промышленного источника концентрация SO_2 и NO_x находятся на уровне санитарно-гигиенических ПДК (50 и 20 мкг/м^3), скорость ветра составляет 20 км/час, а среднегодовое количество осадков 600 мм, расчеты показывают, что рН осадков, равное ≈ 3.8 , сохранится через 30 часов, т.е. на удалении 600 км от техногенного источника газообразных оксидов серы и азота. Этот пример иллюстрирует, с одной стороны, действие локальных факторов на процессы формирования состава атмосферных осадков, а с другой - ограниченность санитарно-гигиенического нормирования содержания вредных веществ в природных средах для характеристики их воздействия на состояние экосистем.

Микроэлементы в атмосферных осадках представлены как в растворенных формах, так и в составе аэрозольных частиц. Для региона средней части Европейской территории России среднее содержание этих форм составляет (мкг/л): As - 0,64 и 0,023; Br - 0,8 и 0,02; Cr - 10 и 2,3; Cu - 11 и 13; Fe - 140 и 530; Hg - 0,25 и 0,028; Mn - 25 и 30; Zn - 0,64 и 0,01. Приведенные данные показывают роль атмосферных осадков в поступлении в наземные и водные экосистемы различных веществ, как биогенных, так и вызывающих негативные воздействия в их функционировании.

Задание по материалам лекции 8:

1. По данным для ионного состава атмосферных осадков, приведенных в таблице 8.1, вычислите рН осадков. Выскажите суждения о причинах закисления осадков в некоторых регионах.

2. На основе данных по ионному и микрокомпонентному составу атмосферных осадков, приведенных выше для типичных условий континентального региона, рассчитайте годовой поступление на 1 км^2 наземной поверхности при суммарном выпадении 500 мм основных катионов и анионов, микроэлементов As, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Zn.

Лекция 9. Экологическая гидрохимия рек.

Речные системы как часть гидросферы характеризуются быстрой обновляемостью (≈ 16 суток); в общем гидрологическом цикле в Биосфере они выполняют роль транспортных систем переноса веществ в виде растворенных и взвешенных компонент с

континентов в океаны, внутренние моря и озера. Общая длина рек и ручьев на территории России приближается к 100 млн. км., из них около 0,5 млн. км представлены реками протяженностью более 10 км. Из этого ясно, что речные системы являются составной частью вещественного баланса не только Биосферы в целом, но и отдельных биогеоценозов суши. В то же время специфика химических превращений в водных растворах и своеобразии функционирования и структуры водных биоценозов выделяют речные системы как самостоятельные гидроэкосистемы.

О.А. Алекин выделяет основные особенности рек, от которых зависит химический состав и гидрохимический режим речных вод:

- быструю смену воды в русле, в результате чего она находится в контакте с породами ограниченное время и относительно мало подвержена процессам испарения;
- в формировании состава воды участвуют лишь поверхностные слои земной коры;
- сильную зависимость водного режима от климатических и погодных условий;
- хорошее взаимодействие воды с атмосферой;
- интенсивное воздействие на состав воды биотических процессов.

Вследствие этого речные воды отличаются малой минерализацией (однако более высокой, чем атмосферные осадки), насыщенностью газами атмосферного происхождения, заметным влиянием процессов вне русла (на водосборной территории, в почвах и грунтах) на ионный состав, микроэлементы, РОВ; состав речных вод изменчив во времени и в пространстве. В зависимости от климато-географических условий роль внеусловных процессов может существенно варьировать не только для разных рек, но и в пространственной и сезонной динамике для одной и той же реки.

Выделяют 3 основных источника или типа питания рек: поверхностные воды (включая почвенно-поверхностный сток), подземные воды и атмосферные осадки. *Горно-снеговое и ледниковое* питание характерно малой минерализацией вод с преобладанием Ca^{2+} и HCO_3^- , низким содержанием РОВ и взвешенных веществ; *снеговое* питание имеет близкие характеристики, но в зависимости от интенсивности таяния и состава почв поступающие в русло воды могут содержать повышенную концентрацию солей, РОВ и взвесей. *Дождевое* питание характерно более высоким вкладом компонент

почвенных растворов. *Подземные* воды обычно являются основным источником питания рек в меженные периоды, когда уровень воды в реке падает и создаются благоприятные условия для разгрузки водоносных горизонтов в русла рек. Минерализация, содержание микрокомпонентов, РОВ, взвешенных веществ в этой ситуации повышены и в минимальной степени связаны с составом атмосферных осадков. Связь минерализации и расхода воды в реках разного типа в годовой динамике (годограф) имеет вид:

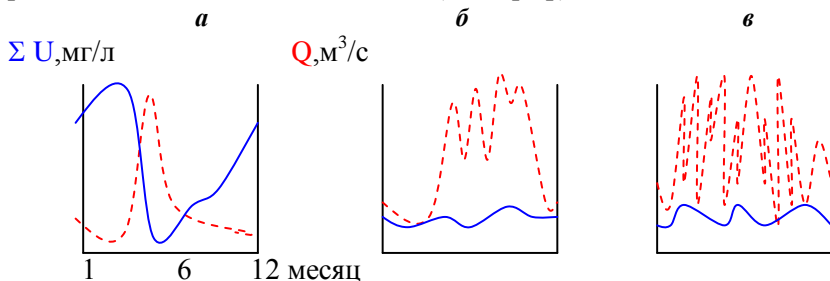


Рис. 9.1. Типичные годографы минерализации и расхода рек для разных регионов

Тип *а* характерен для континентальных регионов с выраженным периодом снегового питания в период паводка; *б* - для рек в регионах с обильными летними дождями; *в* - для рек в приморских областях с частым выпадением осадков.

Сезонная динамика состава речных вод дополняется пространственной, особенно для протяженных рек, пересекающих разные зоны питания. Так, для верховьев Оби характерно горно-снеговое питание, ниже по течению возрастает роль почвенных и грунтовых вод. На значительном протяжении Обь протекает по заболоченной местности. Соответственно, растет концентрация РОВ, меняются формы миграции многих микроэлементов-металлов. Река Волга по химическому составу от истоков до впадения в Каспийское море делится на 3 участка. Верхний, до впадения Оки, имеет малую минерализацию и высокую концентрацию РОВ (зона избыточного увлажнения, хорошо промытые ледниковые отложения). Воды Оки имеют более высокую минерализацию за счет дренирования гипсоносных отложений, что сказывается на составе волжской воды. Ниже впадения Камы растет доля хлорида и натрия. На протяжении течения минерализация волжской воды увеличивается в 3 раза с изменением долевого соотношения главных ионов.

По минерализации большинство крупных рек относится к пресным с содержанием растворенных солей 40 - 600 мг/л; в аридных регионах, где гидрокарбонатно-кальциевые воды сменяются хлоридно-натриевыми - до 1000 и более мг/л. В составе *микроэлементов* речных вод в регионах с достаточным увлажнением $Mo > Cu > Ni > Zn > V > Mn > Ag > Sn > Co > Pb$, в аридных регионах $Cu > Ni > Zn > V > Mn > Co > Ag > Pb$. Их концентрации определяются типом питания. Для большинства основная часть находится во взвешях; в условиях, способствующих комплексообразованию с РОВ увеличивается доля растворенных форм. Наибольшее *содержание РОВ* характерно для таежных рек, наименьшее - для рек степей и пустынь; оно мало зависит от внутриусловных процессов. Напротив, *режим растворенных газов* сильно зависит от продолжительности подледного периода и активности биотических процессов в русле реки. Увеличение концентрации CO_2 в зимний период сопровождается снижением pH (летом pH большинства рек 7.4 - 8.2, зимой 6.8 - 7.4). В реках с болотным питанием pH снижается до 6.0, а в южных регионах pH повышается до 8.5 и выше.

Функцию переноса веществ в Биосфере с речными водами характеризуют величинами *речного стока (ионный сток, сток микроэлементов и биогенных веществ)*. Ионный сток количественно характеризует расходную часть солевого баланса бассейна реки, эрозию почв и пород, процесс химического выветривания, карстообразования, засоления территории. О масштабах ежегодного стока главных ионов, микроэлементов, РОВ и взвешенных веществ (ВВ) с территории бывш. СССР в океаны и внутренние бессточные бассейны можно судить по данным:

Водный сток, км ³	Ионный сток, 10 ⁶ т					
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ +K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl
4300	79	18	37	127	72	41

Сток микроэлементов, 10 ³ т									
В	F	I	Cu	Zn	V	Mn	Ni	Mo	Сток РОВ и ВВ, 10 ⁷ т
104	791	46	20	91	5,4	43	12,3	5,4	8,2 1,6

Очевидно, вынос веществ из наземных экосистем с речными потоками и их поступление в принимающие водоемы играют важную роль в локальных и глобальных биогеохимических циклах элементов.

Загрязнения речных экосистем могут отразиться не только в эффектах ухудшения качества воды, но и в нарушении естественных

биогеохимических циклов. *Физические* загрязнения (изменение русла, тепловые загрязнения) могут отразиться на структурных и функциональных параметрах речных гидросистем. *Химические* загрязнения (сброс загрязняющих веществ с промышленными, сельскохозяйственными, коммунальными стоками) имеет как прямое, так и опосредованное воздействие на химический состав воды. Под опосредованным воздействием следует понимать влияние загрязняющих веществ на процессы формирования состава воды (изменение уровня кислотности, окислительно-восстановительных превращений, комплексообразования). *Биологическое* загрязнение (изменение структурных параметров речной экосистемы) также влечет изменение ее функциональных характеристик и, как следствие, нарушение химического состава воды. Важно понимать, что загрязнения речных экосистем происходят не только при антропогенных воздействиях непосредственно в русле рек, но и на водосборной территории. В частности, интенсификация лесных, сельскохозяйственных, гидромелиоративных работ, организация отвалов горнодобывающей промышленности и многие другие виды хозяйственной деятельности сказываются на процессах формирования химического состава речных вод. Отсюда меры предотвращения загрязнения речных экосистем имеют комплексный характер и не ограничиваются только предотвращением сброса загрязнений в русла рек.

Задание по материалам лекции 9: По приведенным выше данным по ионному стоку, стоку микроэлементов, РОВ и ВВ, представьте гидрохимическую характеристику "средней" реки.

Лекция 10. Экологическая гидрохимия озер и искусственных водоемов.

Озера (естественные образования), водохранилища (искусств. водоемы объемом > 1 млн.куб.м.) и пруды (то же, $V < 1$ млн.куб.м.) - отличаются от речных систем уменьшенным водообменом, в результате чего усиливается роль внутриводоемных процессов и способность накапливать вещества, циркулирующие в зоне водосбора. Т.о., относительно речных систем озера представляют существование более закрытые системы; разнообразие климато-географических, геологических условий их нахождения определяют более выраженное разнообразие химического состава озерных вод.

Общая характеристика. Озера занимают значительную площадь континентальных систем: общая площадь озер мира ≈ 2 млн.км², объем ≈ 176400 км³, из них 91 тыс. км³ - пресные. На территории бывш. СССР ≈ 2850000 озер, $S \approx 550$ тыс. км² ($\approx 2\%$ от общей S), $V \approx 26500$ тыс.км³. Из них примерно 95% озер пресные, > 98% имеют $S < 1$ км² и глубину 1-1,5 м. Т.о., для большинства озер весь объем их вод находится в фотическом слое, что определяет огромную роль биотических процессов в формировании химического состава таких озер и его динамики. В то же время основной объем (26243 куб.км.) озерных вод сосредоточен в 15 наиболее крупных озерах с площадью зеркала более 1000 км², из которых оз.Байкал вмещает 23000 км³ ($\approx 26\%$ мировых запасов пресных вод).

Влияние физико-географических факторов на химический состав озерных вод. С учетом климатических особенностей, проточности, ландшафта, состава почв и пород, О.А. Алекин выделяет 3 типа озер: **1 - пресные**, в зоне избыточного увлажнения, приток и отток воды осуществляется поверхностным и подземным путями, суммарная минерализация близка к минерализации притоков; **2 - солоноватые**, периодически сточные (обычно - весной) озера, что определяет повышенную минерализацию и переход от гидрокарбонатно-кальциевого к сульфатно-натриевому типу вод; **3 - соляные**, бессточные, в которых происходит интенсивное минералообразование (рис. 10.1).

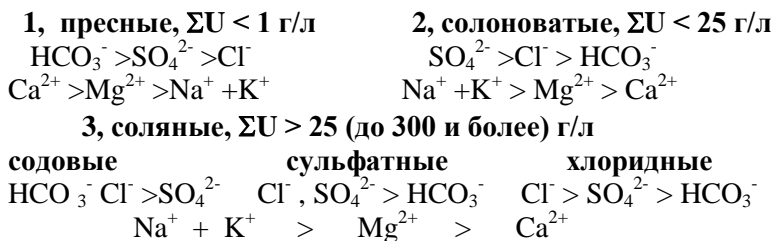


Рис. 10.1. Минерализация и ионный состав озер разных типов

В содовых соляных озерах в летнее время за счет испарительного концентрирования происходит осаждение (садка) соды, NaCl и тенардита (Na_2SO_4), а в зимнее время при понижении температуры - соды и мирабилита ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). В сульфатных озерах, обычно более минерализованных, чем содовые, происходит

садка тенардита, мирабилита и астраханита ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Интересно отметить, что природная садка солей может сопровождаться их уносом с атмосферными потоками; в условиях понижения уровня воды и температуры соли, оставшиеся на наземной поверхности, обезвоживаются и могут захватываться ветром (эоловый вынос). Эффектом осаждения солей с давних времен люди пользуются для их добычи

Газовый режим озерных вод существенно зависит от глубины озера и интенсивности биотических процессов. В верхних слоях за счет фотосинтеза в летний период концентрация кислорода может достигать 120-150% от уровня насыщения при данной температуре; в придонных слоях - существенно падать за счет потребления на разложение отмершей органики. Типичный вертикальный профиль концентрации кислорода и изменения температуры для олиготрофного (**а**) и евтрофного (**б**) водоемов для разных сезонов показан на рис. 10.2.

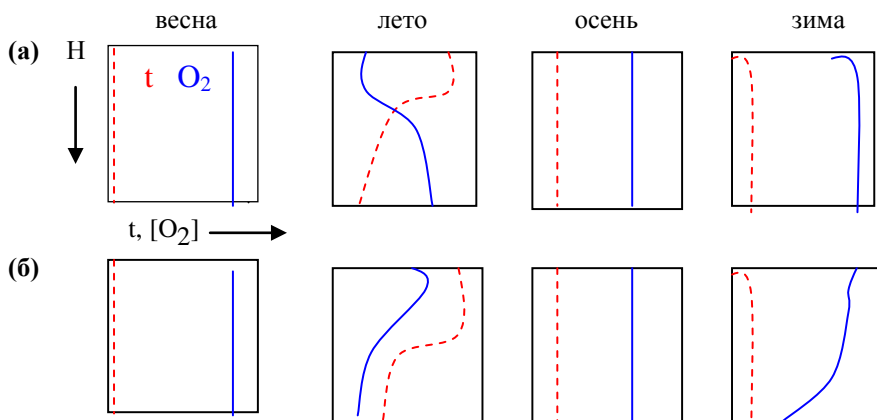


Рис. 10.2. Динамика температуры и кислорода по глубине в озерах

В олиготрофных озерах режим растворенного кислорода определяется главным образом физическими факторами - температурой, давлением; в евтрофном водоеме - продукцией и потреблением кислорода. Аналогичные изменения по глубине будут проявляться для рН (роль фотосинтеза и дыхания, растворимости CO_2 в зависимости от температуры и давления). С влиянием биотических процессов связана и неоднородность по глубине и по

сезонам концентрации биогенных элементов - фосфора, азота, марганца, кремния, железа и др. Поступающие с водосборной территории аллохтонные вещества вовлекаются в биотические процессы; после отмирания организмы медленно оседают на дно, частично минерализуясь в толще воды. Высвобождающиеся в этих процессах аллохтонные биогенные элементы вновь используются организмами.

Таким образом, озера представляют динамичные, неоднородные по химическому составу, сложно организованные водные экосистемы, в которых активно реализуются физико-химические и химико-биологические процессы трансформации веществ.

Для характеристики эффективности внутриводоемных процессов трансформации веществ в озерах рассчитывают балансы их поступления и выноса всеми потоками (обмен с атмосферой, речной сток, сток почвенных и подземных вод). Для каждого озера составляющие баланса носят индивидуальный характер. Так, для оз. Байкал по данным К.К. Вотинцева (тыс.т/год):

Таблица 10.1. Схема баланса веществ в оз. Байкал

	П о т о к и					
	1	2	3	4	5	
HCO_3^-	4543	53	4596	4051	545	(11.9%)
SO_4^{2-}	364	9	373	265	118	(31.6%)
Cl^-	47.6	0.9	48.5	26	22.5	(46.4%)
Ca^{2+}	1107	18	1125	1007	118	(10.5%)
Mg^{2+}	197	1	198	133	65	(32.8%)
$\text{Na}^+ + \text{K}^+$	284	4	288	258	30	(10.4%)
$\text{N}_{\text{мин. и орг.}}$	36.1	1.3	37.4	17.9	19.5	(52.1%)
$\text{P}_{\text{мин. и орг.}}$	5.5	0.1	5.6	2.3	3.3	(58.9%)
Si	31.3	0.2	31.5	6.8	24.7	(78.4%)
Fe	29.5	-	29.5	0.6	28.9	(98%)

1 – речной приток; 2 – атмосферные осадки; 3 – суммарный приток; 4 – сток в Анггару; 5 – остается в Байкале.

Баланс по $\text{C}_{\text{орг.}}$: автохтонное 3951 тыс.т/год, в т.ч. 3925 - продукция фитопланктона, 26 - фитобентоса, аллохтонное орг. в-во 304, в т.ч. 292 - речные притоки; расход: 4154 - деструкция в Байкале, 126 - седиментация, 74 - сток в Анггару.

Данные показывают существенную роль биотических факторов самоочищения воды в Байкале не только по отношению к биогенным элементам, но и для некоторых макрокомпонентов (сульфаты, хлориды, магний), концентрация которых в маломинерализованной воде Байкала находится на низком уровне. Для других озер значимую роль в балансе могут играть поступление подземных вод, процессы испарения; роль этих географических, физико-химических факторов может быть более существенной, чем биотических факторов. Таким образом, балансовые методы являются мощным инструментом изучения функционирования гидроэкосистем.

Для искусственных водоемов, созданных относительно недавно, внутриводоемные процессы связаны с трансформацией веществ, ранее находившихся в иных условиях (наземная растительность, почвы) и химических формах. По этой причине, а также вследствие неустойчивого гидрологического режима, функционирование водохранилищ и прудов имеет специфические особенности, проявляющиеся в нарушении закономерностей, свойственных естественным озерам

Загрязнения озер, водохранилищ, прудов связаны не только с техногенным воздействием на состав воды в водоеме, но и с изменением режима и состава источников питания. В настоящее время наиболее актуальны два вида загрязнения водоемов: евтрофирование и воздействие "кислотных" дождей. Изменение трофического статуса гидроэкосистемы может быть результатом поступления биогенных элементов (фосфора, азота) или нарушения гидрологического режима. Массовое развитие водорослей (диатомовых в северных водоемах, синезеленых в более теплых) - "*цветение*" воды - приводит к резкому снижению концентрации кислорода и развитию анаэробных условий после их отмирания; в пятнах "цветения" содержание минеральных форм биогенных веществ увеличивается в 5-10 раз, органических - в 20-50 раз.

Воздействие "кислотных" дождей проявляется не только снижением рН воды в водоеме, что изменяет структуру гидробиоценоза, но и в эффектах вторичного загрязнения за счет повышенной миграции ряда металлов, находящихся в донных отложениях, их перехода в наиболее токсичные формы. Существенную роль играет буферная емкость воды, определяемая карбонатной системой. Соответственно, негативное проявление

повышенной кислотности осадков и поверхностного стока сильнее скажется на водоемах с пониженной минерализацией воды. Полуэмпирическая модель Хенриксена, обобщившего данные для озер Норвегии, связывает жесткость их вод и pH осадков в виде номограммы (рис. 10.3). При характерных объемах озер и атмосферных осадков, составе пород граница истощения буферности карбонатной системы и перехода к кислым озерам для того или иного уровня жесткости может быть соотнесена с pH осадков. Номограмма может быть использована и для решения обратной задачи: для каких озер будет критичным заданный уровень кислотности атмосферных осадков.

Учитывая разнообразие факторов, определяющих функционирование озерных экосистем, а также их роль как водохозяйственных объектов, необходимо разрабатывать методологию нормирования и контроля их состояния. Эти вопросы будут рассмотрены в лекции 13.

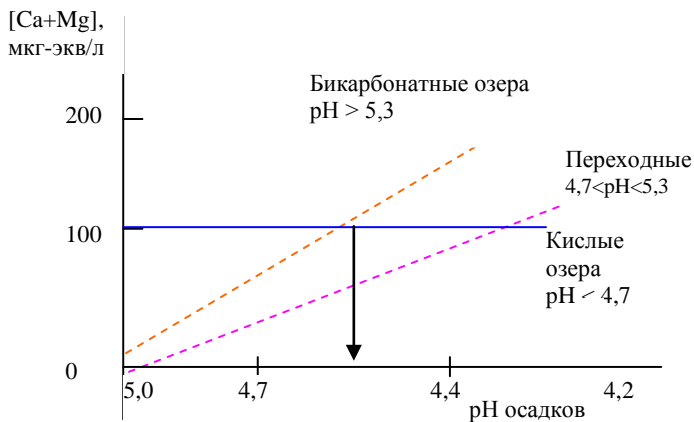


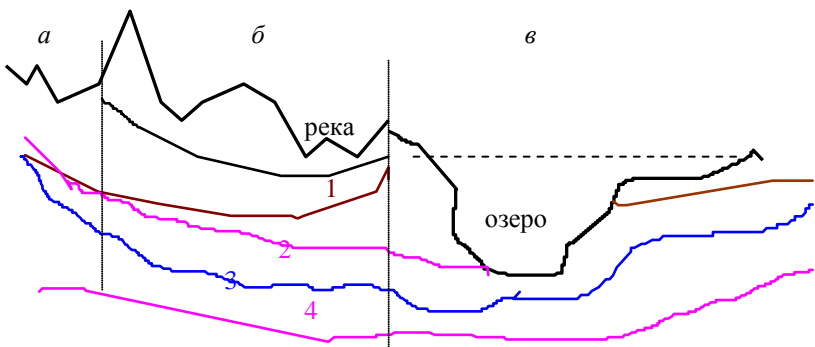
Рис. 10.3. Роль состава воды озера в эффектах их закисления атмосферными осадками (на примере озер Норвегии)

Лекция 11. Грунтовые и артезианские воды

В общей структуре гидросферы заметная часть ($\approx 10^{17}$ т) представлена подземными водами, залегающими ниже поверхности

земли. Подземная гидросфера генетически связана с поверхностной, эта взаимосвязь тем теснее, чем ближе к поверхности земли находятся водоносные горизонты.

Выделяют два основных типа подземных вод: *грунтовые* и *артезианские*; первые залегают ближе к поверхности, более подвижны и в большей степени взаимодействуют с речными и озерными водами; их объем $\approx 4 \cdot 10^{15}$ т, т.е. грунтовые воды представляют меньшую часть общего резервуара подземных вод. Артезианские воды залегают ниже 2-3 водоупорных слоев, в зоне затрудненного водообмена, часто в условиях повышенных давлений и температур. Факторы формирования химического состава грунтовых и артезианских вод существенно отличаются. Общую схему формирования и взаимосвязи грунтовых и артезианских вод можно представить следующим образом:



1- горизонт грунтовых вод; 2,4 - водоупорные слои; 3 - горизонт артезианских (напорных) вод

а - область питания водонапорного бассейна, в которой происходит инфильтрация поверхностных и атмосферных вод в пласт (обычно - на наиболее высоких гипсометрических отметках); *б* - область создания напора, в которой воды находятся под давлением и движутся к зонам разгрузки, где обычно давление меньше; *в* - область разгрузки - места выхода пласта на поверхность земли на более низких гипсометрических отметках, чем область питания.

Сверху водоносный пласт, заключающий грунтовую воду, обычно не перекрыт водоупорной породой, и воды могут иметь

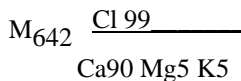
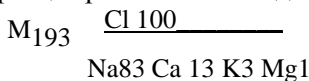
свободную поверхность (“зеркало”). Выше зеркала часть порового пространства содержит атмосферный воздух и относится к зоне аэрации. Ниже зеркала поровое пространство заполнено водой, где создаются условия насыщения. В зависимости от формы и структуры глинистого водоупора, на котором залегают грунтовые воды, они приобретают способность двигаться к зонам разгрузки или дренажа; в этом случае образуется поток грунтовых вод. В случае отсутствия движения образуются бассейны грунтовых вод. Таким образом, формирование химического состава грунтовых вод обусловлено *гидрогеологическими* факторами, определяющими их подвижность и взаимосвязь с поверхностными водами. Речные и озерные воды могут служить источником питания грунтовых вод, если их уровень лежит выше зеркала грунтовых вод; в обратной ситуации грунтовые воды могут питать речные и озерные. При сезонных колебаниях уровней воды в реках и озерах эти ситуации могут чередоваться.

По условиям формирования химического состава выделяют 2 группы грунтовых вод: зоны *выщелачивания* и зоны *континентального засоления*. *Грунтовые воды выщелачивания* формируются в областях избыточного увлажнения или в областях умеренно влажных, но характеризующихся наличием хорошо проницаемых пород и активным дренированием. Минерализация таких вод, как правило, < 1 г/л, состав обычно $\text{HCO}_3 - \text{Na}$, $\text{HCO}_3 - \text{Ca}$; в южных районах могут встречаться грунтовые воды состава $\text{SO}_4 - \text{Cl-Na}$, $\text{SO}_4 - \text{Cl-Ca}$ с минерализацией > 1 г/л. Для вод этой зоны характерно повышенное содержание РОВ гумусового ряда (до 35 мг/л), обусловленное обогащением продуктами разложения наземной растительности, служащих питательной средой для гнилостных бактерий и сапрофитов при общей численности живых клеток $n 10^4 - n 10^5$ /мл. Первые разлагают белковые вещества с образованием H_2S и H_2 , вторые развиваются на глюкозно-пентозной среде с образованием CO_2 . Кроме того, в пресных грунтовых водах имеются водородно-окисляющие, десульфурierende, денитрифицирующие, разлагающие клетчатку, метанобразующие и другие бактерии. Бактериальной деятельностью определяется газовый режим грунтовых вод: в дополнение к воздушным газам, в них может быть повышенное содержание H_2S , H_2 , CH_4 , CO_2 . В зависимости от степени водообмена, это может приводить к возникновению восстановительной обстановки, стимулирующей миграцию ряда микроэлементов в формах с низшими степенями

окисления. Кроме того, РОВ способны связывать металлы и тем самым увеличивать их миграцию в комплексных формах.

Грунтовые воды зоны континентального засоления формируются в условиях аридного климата. В таких районах наблюдается большое разнообразие химических типов вод: по минерализации - от пресных до соленых с содержанием солей до 200 г/л, соответственно, от гидрокарбонатно-сульфатного до хлоридного. Более полное разложение органических остатков в условиях более высоких температур, чем в зоне выщелачивания, определяет меньшую концентрацию РОВ (20 мг/л); воды обычно не окрашены, рН > 7. Газовый режим, определяемый протеканием анаэробных процессов, и концентрация микроэлементов зависят также от минерализации вод. В целом, ведущими факторами формирования химического состава являются рельеф и состав водоносных пород, а также превышение испарения над увлажнением наземной поверхности.

Артезианские воды, находящиеся в водопроницаемых пластах, перекрытых сверху и подстилаемых снизу водоупорными породами, в значительной степени утрачивают взаимосвязь с поверхностными водами. Их химический состав обусловлен длительным взаимодействием с вмещающими породами, отсутствием контакта с атмосферными газами, действием повышенных температур и давлений. Общие закономерности минерального состава, режима растворенных газов, содержания и состава микроэлементов, РОВ в связи с изменением этих факторов рассматривались ранее (лекции 3-5). По *минерализации* артезианские воды, как правило, относятся к солоноватым и (по мере нарастания температуры) рассолам, гидрокарбонатно-кальциевый тип сменяется хлоридно-натриевым и хлоридно-кальциевым (сравните с растворимостью солей в воде). Иллюстрацией могут служить два образца артезианских вод:



(по мере нарастания концентрации растворенных солей (с 193 до 642 г/л) из-за меньшей растворимости NaCl доминирующими катионами хлоридных солей становятся Ca и Mg).

В связи с повышенным давлением в глубокоподземных водах растет концентрация *растворенных газов* (до 1500 см³/л и более), в

составе которых (см. лекцию 4) характерны CH_4 , H_2S , CO_2 , N_2 , He, Ag, Rn, образующиеся за счет термических, термокаталитических и радиоактивных процессов. В свою очередь, состав и концентрация газов определяют восстановительную обстановку, выступая как потенциалзадающие системы (см. лекцию 5). Это обстоятельство, в сочетании с такими факторами, как повышенная температура, состав вмещающих пород, определяют состав и концентрацию *микроэлементов* – Br, I, Li, Rb, Fe, Cu, Sr, Mn; вблизи рудных тел в артезианских водах отмечаются повышенные концентрации Pb, Zn, V и др. металлов. В составе РОВ вещества *гумусового* ряда, образующиеся в результате завершения разложения органических остатков в инфильтрованных поверхностных водах, по мере удаления от поверхности и затруднения водообмена сменяются веществами *нефтяного* ряда (низкомолекулярные жирные кислоты, фенолы, сложные эфиры). Поэтому для вод зоны активного водообмена характерна миграция металлов в Me-органических комплексах с РОВ гумусового ряда. В частности, в гидротермах Камчатки в этих формах присутствуют Cu, Zn, Au и др. металлы. В нефтегазоносных провинциях среднее содержание РОВ (в расчете на $C_{\text{орг}}$) в подземных водах составляет 55 мг/л (иногда сотни мг/л). Общее содержание РОВ в подземных водах, по расчетам В.М. Швеца, составляет $2,5 \cdot 10^{12}$ т, т.е. более чем в 10 раз превышает запасы нефти, в 2,5 раза – запасы газа и лишь в 2 раза уступает запасам угля.

Особая ситуация возникает в условиях умеренных давлений и низких температур при скоплении больших количеств углеводородных газов (главным образом, метана) вследствие возможности образования твердых газ-гидратов. Формирование газ-гидратных месторождений происходит как на континентах, так и в донных осадках морей и океанов; недавно они обнаружены на дне оз. Байкал. Область термодинамической стабильности клатратных гидратов относительно невелика, но эти параметры реализуются на значительной площади суши и океана при постепенном увеличении давления и запаздывающем росте температуры. Общие запасы разведанных запасов метана в форме твердых газ-гидратов огромны и начинается их интенсивная разработка.

Таким образом, по своему химическому составу подземные воды существенно отличаются от поверхностных вод. В зонах их контакта, в т.ч. в форме подземного питания рек и озер, происходит

изменение ключевых параметров (температуры, давления, окислит.-восстановительного потенциала, рН); как следствие, меняется минерализация, газовый состав, концентрация и формы нахождения микроэлементов. В этих условиях складываются особые гидробиоценозы, не характерные для природно-климатических факторов, определяющих состояние поверхностных вод.

Это следует учитывать при специальном или сопутствующем иным видам деятельности (горные разработки, нефтегазовые месторождения, гидротермальная энергетика) извлечении подземных вод. В связи с замедленностью процессов трансформации растворенных веществ в подземных водах, в т.ч. биологического самоочищения, специального внимания заслуживает проблема загрязнения подземных вод. Мероприятия по охране подземных вод от загрязнения должны учитывать их генетическую связь с поверхностными водами.

Лекция 12. Химия океана

В общей гидросфере Земли океанические и морские воды представляют наиболее емкий резервуар ($1,37 \cdot 10^9$ км³, 96.5% вод гидросферы), аккумулирующий сток поверхностных и подземных вод материков, дренирующих разнообразные изверженные и осадочные породы. Занимая 71% поверхности Земли, океаны испаряют $4.48 \cdot 10^{14}$ т/г воды и активно взаимодействуют с атмосферой в вещественном обмене (газы, аэрозоли); значительный поток веществ выводится в донные отложения. При средней глубине 3795 м, громадном суммарном объеме, единый мировой Океан представляет раствор, высокостабильный по таким показателям, как суммарная минерализация (≈ 35 г/л). В то же время ряд показателей изменяется в достаточно широких пределах по глубине, в различных широтах, в связи с неоднородностью биотической деятельности, температуры, условий газообмена. В годовой продуктивности живого вещества ($\approx 2.5 \cdot 10^{11}$ т/г) примерно 1/3 реализуется в океане, т.е. доля океанических экосистем в биотической составляющей вещественных превращений в Биосфере велика; при этом концентрация биомассы в наземных экосистемах (≈ 10000 т/км³) намного выше, чем в океанических (2.3 т/км³). Следовательно, эффективность биотических процессов в водной среде оказывается более высокой, чем на суше. Таким образом, мировой океан играет

особую роль в формировании химического состава Биосферы в целом.

О происхождении и эволюции океана мы говорили ранее (лекция 1); напомним, что единый мировой океан возник около 2 млрд. лет назад; первичные воды имели кислую реакцию и восстановительную обстановку; за счет дегазации мантии формировался анионный состав, а за счет процессов выветривания изверженных пород – катионный состав океанических вод. В современном минеральном составе океана, по расчетам В.М. Гольдшмидта (1954) на 1 кг воды приходится 0.6 кг первичных изверженных пород; часть привнесенного материала при изменении кислой среды на слабощелочную выведена в донные осадки (табл. 12.1).

Таблица 12.1. Оценка вклада поступления различных элементов из первичных пород континентов в Мировой океан

	Внесено 0.6кг пород	Совр. содержание г/кг	г-экв/кг	Внесено г/0.6кг пород	Совр. содержание г/кг	г-экв/кг
Cl ⁻	0,29	19,35	0,546	Na ⁺ 17,0	10,76	0,468
SO ₄ ²⁻	0,9(0,3S)	2,70(0,9S)	0,056	Mg ²⁺ 13,0	1,297	0,107
HCO ₃ ⁻	-	0,143	0,0023	Ca ²⁺ 22,0	0,408	0,020
Br ⁻	0,003	0,066	0,0008	K ⁺ 15,0	0,388	0,0099
F ⁻	0,160	0,0013	0,00007	Sr ²⁺ 0,25	0,0136	0,00031
H ₃ BO ₃	0,002(B)	0,0265(0,0045B)				

Суммарная минерализация океанической воды составляет 35,16 г/л (35 ‰) или 1,21 г-экв/л (в среднем). Небольшие вариации, обусловленные локальным действием речного стока или испарением, отражаются на абсолютных концентрациях при сохранении соотношения главных ионов.

Высокое постоянство соотношения ионов в морских и океанических водах, установленное экспериментально, в кругосветных научных экспедициях, отражает закон *Дитмара (1888)* – количественные соотношения между главными компонентами основного солевого состава постоянны. На этой основе различные параметры можно отнести к единым реперам – солёности *S*, хлорности *Cl*, удельной электропроводности *R*, а также найти соотношения между ними. Так, $S \text{ ‰} = 1,80655 Cl \text{ ‰}$, $\Sigma \text{ ‰} = 1,81578$

$Cl \text{ ‰}, \quad \Sigma \text{ ‰} = 1,005109 S \text{ ‰}, \quad S \text{ ‰} = -0,08996 + 28,29720 R + 12,80832 R^2 - 10,67869 R^3 + 5,98624 R^4 - 1,3231 R^5$ (здесь R – отношение удельной электропроводности пробы воды к электропроводности стандартной морской воды с $S = 35,000 \text{ ‰}$, при температуре 15^0 C). Например, ионная сила морской воды может быть вычислена из хлорности: $\mu = 0,60147 + 0,603592 Cl \text{ ‰} + 0,000068 (Cl \text{ ‰})^2$; зависимость концентрационных констант диссоциации воды, слабых кислот, установленных для стандартной морской воды, растворимости газов и т.д. выражают через те же характеристические показатели: $pK_w = 14,170 - 0,1517 (Cl \text{ ‰})^{1/3} + 0,0083 Cl \text{ ‰}$; $pK'_{H_2CO_3} = 6,34 - 0,01 Cl - 0,008 T + 8 \cdot 10^{-5} T^2$; коэффициенты α_n инвазии и α_3 эвазии (см. ниже), отражающие кинетику обмена газов из атмосферы в воду или из воды в атмосферу, относят к солености S (так, для $CO_2 \alpha_n$ (моль/ m^2 сутки) = $3.6 + 0.20 S + 10.205 Alk$; α_3 (моль/ m^2 сутки) = $3.6 + 0.046 S + 4.79 Alk$).

Таким образом, постоянство соотношения главных ионов в водах открытого океана используется для унификации практических наблюдений (достаточно измерения с высокой точностью электропроводности воды, в т.ч. для выяснения тонкой структуры вертикального профиля состава воды), а также в проведении химико-термодинамических расчетов равновесий в океанических водах, когда возникают осложнения учета коэффициентов активности, на основе табулированных значений констант и коэффициентов.

Закономерности распределения солености в океанах: на поверхности открытого океана S меняется в пределах $32 - 37,5 \text{ ‰}$, минимальные значения – в высокоширотных областях (опресняющее действие мощного материкового стока), максимальные – в тропических районах (вклад испарения), сезонные колебания (до $0,7 \text{ ‰}$) связаны с вариациями влагообмена с атмосферой и сезонами таяния льдов; вертикальная неоднородность S имеет сложный характер, связанный с общей трехмерной циркуляцией вод океана вследствие переноса опресненных холодных вод высоких широт и температурной зависимостью плотности воды (явление термоклина).

Ионный состав морских и океанических вод существенно влияет на формы *микроэлементов* в океанических водах. При переходе от пресных речных вод к соленым устойчивость взвесей, на которых сорбированы многие металлы, резко снижается, и в океанах

они находятся в растворенных формах. При этом значительная часть микроэлементов находится не в формах аква-ионов, а связана в комплексы (см. лекцию 7) с неорганическими лигандами. Седиментация взвесей при переходе от пресных к соленым водам определяет осаждение части микроэлементов речного стока в заливах, примыкающих к устьям рек. Другим процессом, происходящим в открытом океане, является биоаккумуляция и седиментация отмерших организмов, в ходе которой часть микроэлементов возвращается в растворенные формы. О масштабах биологического поглощения некоторых элементов можно судить по данным В.В. Гордеева и А.П. Лисицына (1979) (Таблица 12.2, *A* – извлечение фитопланктоном, *B* – поступление с речным стоком, 10^6 т/г):

Таблица 12.2. Оценка биоаккумуляции элементов в океане

Элемент	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>A/B</i>	Элемент	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>A/B</i>
Fe	260	15	17.3	Zn	160	0.71	225
Al	22	5.7	3.9	Ba	11	0.7	15.7
Cu	11	0.25	44	Ti	5.6	0.11	50.8
Mn	2.4	0.35	6.8	Ni	2.2	0.079	24.7
Pb	0.45	0.035	12.8	Cd	0.19	0.007	26.8
Ag	0.045	0.0071	6.3				

Эти данные показывают, что по многим микроэлементам биотический круговорот в толще вод океана имеет более высокую значимость по сравнению с гидрологическими и физико-химическими процессами. Поскольку седиментация отмерших организмов происходит с задержками в термоклине, а также из-за разной скорости возврата аккумулированных микроэлементов в растворенные формы, с учетом пространственной неоднородности распределения фитопланктона, вертикальный профиль их распределения в океанических и морских водах имеет сложную структуру. Дополнительным фактором, влияющим на вертикальную неоднородность распределения металлов, может быть изменение окислительно-восстановительной обстановки в некоторых областях (глубокие фиорды с затрудненным водообменом, Черное море): из-за интенсивного потребления кислорода разлагающимися органическими остатками.

Режим *растворенных газов* определяется совокупностью физических (газообмен с атмосферой), гидродинамических (перенос водных масс), химических и биотических процессов. В условиях пересыщения или недонасыщения поверхностных слоев воды атмосферными газами межфазный газообмен характеризуют потоком F газа в единицу времени на единицу поверхности, который зависит от температуры, скорости ветра и градиента концентрации относительно равновесной: $F = n_v n_t \alpha_{и,э} \Delta O_2$, где два первых коэффициента отражают факторы скорости ветра и температуры, $\alpha_{и,э}$ – коэффициенты *инвазии* ($\Delta O_2 > 0$, поступление из атмосферы в воду) и *эвазии* (обратный поток), равные 22,0 и 11,5 л/(м² час), соответственно. В целом Мировой океан поглощает из атмосферы $1,89 \cdot 10^{10}$, а выделяет $2,05 \cdot 10^{10}$ т/г кислорода, т.е. находится в равновесии с атмосферой. По CO_2 поглощение океаном ($1,315 \cdot 10^{10}$) выше выделения в атмосферу ($0,315 \cdot 10^{10}$ т/г), главным образом, в центральных широтных зонах. С учетом антропогенного поступления в атмосферу ($16,5 \cdot 10^{10}$ т/г), можно заключить, что действие этого источника превышает естественный закономерный обмен CO_2 в системе атмосфера-океан.

Повышенная растворимость атмосферных газов в холодных водах высоких широт обеспечивает их поступление в толщу вод и перенос в другие районы мирового океана. В фотическом слое, при наличии биогенных веществ, за счет фотосинтеза уменьшается концентрация CO_2 (что приводит к росту рН) и увеличивается концентрация O_2 относительно равновесия с атмосферой. Глубина, на которой уравниваются процессы продуцирования и потребления кислорода (*глубина кислородной компенсации*), обычно 25-50 м, но зависит от сезона, интенсивности фотосинтеза, района океана. Ниже фотического слоя, в промежуточной зоне (200-1400 м), за счет дыхания организмов происходит снижение концентрации кислорода и повышение концентрации CO_2 . В глубинной зоне содержание кислорода обычно растет из-за снижения его потребления и переноса масс воды из других зон.

В ситуациях замедленного обмена водных масс и высокой продукции биомассы в фотическом слое при исчерпании запасов кислорода, создаются анаэробные условия и окисление органики происходит сначала за счет нитратов, а затем – сульфатов (см. *уравнения 4.1-4.3, лекция 4*).

Это приводит к резкому градиенту не только концентрации растворенных газов, но и форм многих элементов из-за смены окислительной обстановки на восстановительную. Примером может служить вертикальный профиль ряда показателей в Черном море (рис. 12.1). Аналогичные явления возникают и в других регионах, напр., в фиордах Норвегии, чему способствуют затрудненный водообмен и высокая продуктивность экосистемы.

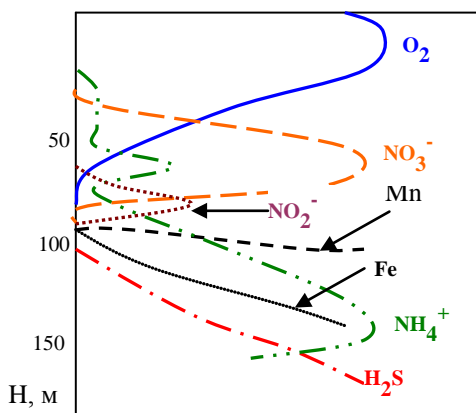


Рис. 12.1. Пространственная (по глубине) неоднородность форм некоторых элементов в морской воде в зонах высокой продуктивности и затрудненного водообмена

Увеличение концентрации нитратов на глубинах ≈ 50 м обусловлено аэробным окислением биомассы; ниже этот процесс идет с образованием нитритов, а затем – аммония. Смена потенциалзадающих систем по мере удаления от резервуара кислорода (атмосферного воздуха) приводит к повышению растворимости Mn и Fe; увеличение концентрации сероводорода обусловлено использованием сульфата морской воды на окисление остатков органики.

Концентрации и неоднородность распределения в океане биогенных элементов обусловлены разнонаправленными процессами фотосинтеза, дыхания и разложения биомассы. Интересно отметить, что соотношение неорганических форм азота и фосфора меняется

для разных океанов и в каждом из них с глубиной, но отношение $N_{\text{вал}}/P_{\text{вал}}$ постоянно и равно 16 – величине, равной их мольному соотношению для планктона в целом. На основании констант скоростей нитратификации ($K_N = 0.044$) и фосфатификации ($K_P = 0.11-0.13$), с учетом скорости оседания отмерших организмов и дефицита кислорода, можно оценить долю *окисленных* и *преформных* (оставшихся в составе органических соединений) биогенных элементов на той или иной глубине. Эти доли зависят от температуры воды; продолжительность 90 %-ного окисления азот- и фосфорсодержащих частей планктона составляет при 22⁰ 22 и 10 суток, при 1⁰ С – 111 и 56 суток, соответственно. Приведенный пример показывает, что значительная часть биогенных элементов возвращается к исходным неорганическим формам при оседании отмерших организмов; благодаря большим глубинам Океана, перемешиванию водных масс, эффективно реализуется биотический круговорот.

Органическое вещество в океанических экосистемах представлено *аллохтонным* (привнесенным с речным стоком) и *автохтонным* (образованным непосредственно в океане в процессах жизнедеятельности организмов). Аллохтонные источники поставляют около $1 \cdot 10^9$ т/г органического углерода, что составляет менее 5 % суммы автохтонного $C_{\text{орг}}$. Очевидно, что продукционно-деструкционные процессы в Океане играют огромную роль в общих химических процессах, определяя такие ключевые параметры, как рН, окислительно-восстановительный потенциал, концентрацию растворенных газов. Около 99 % $C_{\text{орг}}$ находится в виде РОВ гумусового ряда, около 1 % - в виде взвесей, часть которых достигает дна. В ряду планктон – взвесь – поверхностный слой донных осадков содержание белковоподобных соединений уменьшается в 100-200 раз, аминокислот в 10-20 раз, углеводов в 1.5-2 раза, а содержание устойчивых гетерополициклических структур возрастает в 10-20 раз, что отражает закономерности процессов гумификации. Дальнейшее разложение органики в условиях низких температур, высоких давлений может приводить к образованию твердых гидратов метана, запасы которых рассматривают как альтернативу углеводородного сырья на континентах.

Таким образом, воды мирового Океана представляют сложную, неоднородную и динамичную систему, параметры которой в значительной степени определяются закономерностями

биотических процессов в эволюционно сложившихся биогидроценозах.

Лекция 13. Проблемы загрязнения, нормирования и мониторинга природных вод

Проблема загрязнения Биосферы и ее составных частей – атмосферы, гидросферы, почв – одна из острейших проблем современного этапа развития цивилизации. Она имеет различные аспекты – технические, мировоззренческие, научные. В рамках профессионального научного подхода важно определить, что называть **загрязнением природной среды**. Такое определение было выработано мировым сообществом в 1969 г.: *Загрязнение – введение человеком, прямо или косвенно, веществ или энергии в природную среду (атмосферу, океан, пресные поверхностные воды ...), влекущее такие последствия, как ущерб живым ресурсам, опасность для здоровья людей, помехи законному пользованию, ухудшение качества и уменьшения полезных свойств (атмосферы, воды, почв...).*

В рамках такого подхода неправомерно использование термина «естественное загрязнение», «антропогенное загрязнение»; загрязнение всегда является результатом прямого или косвенного воздействия человека. По виду воздействия выделяют *физические* (тепловые, изменение ландшафта,...), *химические* (введение веществ), *биологические* (изменение структуры биоценозов), *информационные* загрязнения. Источники химических загрязнений – локальные (стационарные) и рассеянные (транспорт) – все виды техносферы (добывающая и перерабатывающая промышленность, сельское хозяйство, строительство, энергетика, транспорт). При этом локальные источники могут поставлять вещества, переносимые на далекие расстояния (напр., с водными и воздушными потоками, океаническими течениями), т.е. не следует считать, что локальные источники имеют локальный масштаб воздействия.

Судьба загрязняющих веществ в природных средах во многом зависит от их миграции, определяемой химическими и биологическими процессами трансформации в природных системах, при этом водная миграция (с почвенными, грунтовыми, подземными,

речными, океаническими потоками) представляет важную часть естественных биогеохимических циклов элементов в Биосфере. В материалах предыдущих лекций рассматривались основные факторы формирования состава природных вод и основные типы превращений веществ (кислотно-основные, окислительно-восстановительные, реакции комплексообразования и т.д.). Очевидно, что загрязняющие вещества, мигрируя с водными потоками, могут превращаться в другие соединения, с изменением миграционной способности и степени утилизации водными организмами (пример – судьба и биодоступность соединений ртути).

Сложные пути переноса и трансформации загрязняющих веществ, многообразие их химических форм и источников, порождают трудности в проблемах нормирования и контроля эффектов изменения состояния природных вод. Наиболее разработана санитарно-гигиеническая система нормирования загрязняющих веществ, прежде всего – наиболее токсичных для человека, в питьевой воде и водоемах, имеющих рыбо-хозяйственное значение. В основе нормативов – предельно-допустимых концентраций (ПДК) – лежит экспериментально установленная подпороговая концентрация, вызывающая гибель 50 % особей за 48 час их нахождения в воде (ЛД₅₀): ПДК = 0.1 ЛД₅₀. По характеру воздействия выделяют мутагенные, канцерогенные, аллергенные вещества; с учетом величины концентрации их делят на классы опасности (1-4). В настоящее время нормируется более 600 соединений в питьевой воде и около 140 – в рыбохозяйственных водоемах.

Санитарно-гигиеническое нормирование загрязняющих веществ в природных водах решает задачи охраны здоровья людей, использующих непосредственно питьевую воду или рыбопродукты. Эта система не предназначена для нормирования состояния гидроэкосистем, т.е. не связана с установлением «нормального» функционирования гидроэкосистем. Определенным шагом в разработке «экологического» нормирования, учитывающего разнообразие эволюционно сложившихся пресноводных экосистем, являются нормативы качества поверхностных вод с экологических позиций. Здесь выделены 6 классов качества вод: 1 – для олиготрофных, 6 – для политрофных водоемов; соответственно, для каждого класса определены свои ограничения по содержанию того или иного показателя (всего около 50), разбитых на группы: *общие*

показатели и показатели неорганических веществ; общие показатели органических веществ; показатели неорганических промышленных загрязнений; показатели органических промышленных загрязнений; биологические показатели.

Однако и разработанные нормативы качества воды в водоемах по 6 градациям их типа не решают проблемы оценки нормального функционирования конкретной гидроэкосистемы. Вспомним, что в реальных условиях многие показатели химического состава речных, озерных систем не являются постоянными во времени и в пространстве. Следовательно, проблема заключается в том, чтобы на основе многолетних наблюдений естественной динамики ряда ключевых параметров химического (главные ионы, рН, Eh, характерные микроэлементы, газовый режим, РОВ) и биологического состава (функциональные и структурные параметры сообщества) установить не фиксированное их значение, а *диапазон естественных вариаций*. Именно этот подход, по мнению Ласкорина и Лукьяненко, должен лежать в основе следующего шага в проблеме нормирования экологического состояния реальных пресноводных экосистем. Тогда, регистрируя отклонения от этого интервала «нормальных» параметров, можно фиксировать нарушение «нормы» для данного водоема.

Следует учитывать разный статус водоема (заповедный; используемый для питьевого, технического, сельскохозяйственного водоснабжения, рыбозаведения; имеющий рекреационное назначение; не используемый человеком). Степень нарушений (отклонений от нормы) функционирования гидроэкосистемы также можно ранжировать в терминах *экологического модулирования, экологического прогресса, экологического регресса*. Такой подход, в частности, разрабатывается Абакумовым. Однако, в целом, комплексная система нормирования состояния гидроэкосистем, еще не создана.

Важное значение имеет разработка методологии моделирования *возможных изменений* состояния природных водоемов под действием тех или иных загрязняющих веществ. В принципе, для построения модели необходимы сведения о судьбе загрязняющего вещества в данном водоеме (разбавление, механизмы выведения, химические превращения) и отклике биоты к его воздействию. Гидрологические факторы изучаются на водоеме для построения адекватной математической модели переноса вещества.

Изучение физико-химических параметров осложняется в ситуации трансформации исходного загрязняющего вещества в водоеме в различные химические формы, сорбция, биоаккумуляция и токсичность которых могут существенно отличаться. Поэтому лишь частично такие параметры могут быть реализованы в лабораторных экспериментах. То же справедливо и в отношении отклика биоты, поскольку в лабораторных экспериментах рационально использовать отдельные виды тестовых организмов. В последние годы в лабораторных экспериментах с использованием микрокосмов исследуют эффекты внутриводоемной трансформации химических форм поллютантов в токсичном воздействии на те или иные организмы. Однако результаты, полученные таким способом, не вполне соответствуют условиям целостной гидроэкосистемы.

А.М. Никаноровым предложена методология *натурного моделирования* – постановка комплексных химико-биологических экспериментов с использованием микрокосмов, устанавливаемых непосредственно в водоеме, в которые вводят заданную порцию исследуемого вещества и затем контролируют динамику его концентрации, функциональные и структурные параметры биогидроценоза. По результатам таких экспериментов можно оценить *буферную емкость* к поллютанту реальной гидроэкосистемы в *ее текущем состоянии*, динамику выведения поллютанта в донные отложения и интенсивность биоаккумуляции. Тем самым можно получить информацию о допустимом уровне нагрузки данного водоема по загрязняющему веществу.

Натурное моделирование, позволяющее учесть индивидуальные особенности конкретного водоема, является перспективным методом оценки судьбы загрязняющего вещества и отклика биогидроценоза к его воздействию. Кроме того, в натурном моделировании можно исследовать экологические последствия трансформации химических форм поллютантов (за счет варьирования параметров состава воды), их сочетаний (комбинированное загрязнение), а также искусственно изменять состав биотического звена гидроэкосистемы (напр., вводить макрофиты или создавать условия для интенсивного роста перифитона, которые способны аккумулировать поллютанты). Эта методология, с одной стороны, позволяет сохранить уникальность реальной экосистемы в сложной совокупности ее параметров, а с другой – выполнять направленный эксперимент (подобно

лабораторным условиям) с вариацией и контролем заданного параметра. В сочетании с «пассивными» наблюдениями экологического состояния, она составляет основу химико-экологического мониторинга – системы наблюдений, оценки и прогноза состояния водных экосистем. Очевидно, эта система требует развития соответствующей аналитической базы, в том числе автоматизированных систем многокомпонентного анализа, а также методов математического моделирования. Хотя не все задачи нашли решения, именно такие подходы отвечают современным требованиям экологической гидрохимии.

Лекция 14. *Поведение загрязняющих веществ в поверхностных водах*

Термин «поведение» включает два взаимосвязанных аспекта: *судьба* загрязняющих веществ (ЗВ), т.е. их распределение в системе раствор – взвеси – организмы - донные осадки, и их *воздействие* на гидробионтов. Индивидуальные свойства ЗВ определяют их способность к трансформации в природных условиях (в результате процессов - фотохимических, гидролиза, сорбции, окислительно-восстановительных, кислотно-основных, комплексообразования) и устойчивость к разложению. В предыдущих лекциях (напр., в лекциях 5-7) рассматривались примеры влияния параметров природных вод на состояние различных растворенных веществ. Следовательно, исходные формы ЗВ после поступления в водоем могут трансформироваться в иные, что будет определять их дальнейшую судьбу и воздействие на водные организмы.

Основными каналами выведения нерастворяющихся ЗВ являются *седиментация* и *биоаккумуляция* водными организмами. Действие седиментационного канала определяется сорбцией ЗВ на минеральных взвесах и биосорбцией на планктонных организмах; действие биоаккумуляционного канала – способностью к накоплению ЗВ организмами с длительным периодом жизни. Т.о., параметры водоема (как химические, так и биологические) играют важную роль в эффектах его химического загрязнения.

Методы изучения поведения загрязняющих веществ

На этапе лабораторных исследований изучают:

- способность ЗВ к трансформации в природных водах, включая оценку кинетики превращений и устойчивости продуктов трансформации;
- отклик тестовых организмов на загрязнение с учетом вариаций химических параметров воды;
- механизмы биосорбции и биоаккумуляции ЗВ организмами.

На основе полученных данных разрабатывают модели, в которых переменными величинами являются параметры водоема.

Такая методология позволяет установить *общие* закономерности поведения ЗВ. Однако из-за невозможности воспроизведения в лабораторном эксперименте совокупного действия разных факторов в условиях целостной гидросистемы возникает задача более адекватного учета их действия.

Методология натурального моделирования

Методология *мезомоделирования* предусматривает использование изолированных участков реального водоема (*мезокосмов*), в которых сохраняются основные компоненты (вода, донные отложения, организмы) и параметры (физические, химические, биологические) материнской экосистемы. В мезокосмы вводят исследуемое ЗВ и контролируют динамику его распределения между компонентами экосистемы и отклик водных организмов. В качестве переменных параметров можно варьировать степень проточности, освещенность, рН, концентрацию и состав взвешенных частиц, РОВ, наличие дополнительных ЗВ. Применение мезомоделирования для изучения поведения ЗВ (нутриентов, пестицидов, солей металлов) позволило выявить эффекты, не проявляющиеся для отдельных фрагментов экосистем в лабораторных исследованиях. Т.о., данная методология позволяет более адекватно описывать эффекты загрязнения водоемов.

Пример изучения действия планктонного канала выведения металлов (ТМ) при загрязнении водоема методами мезомоделирования

Организмы фитопланктона могут быть *возобновляемым* источником взвешенных частиц. При суточной продукции $P = 1$ мг С/л ежедневно генерируется ≈ 25 мг биомассы организмов, способных к сорбции ТМ. В натурном эксперименте в мезокосмах моделировали загрязнение реального водоема металлами при вариации условий жизнедеятельности фототрофов. Хотя на начальном этапе загрязнения происходит угнетение многих видов,

некоторые из них оказываются толерантными к действию ТМ. Интенсивность их воспроизводства зависит от параметров водоема, вариации которых в эксперименте реализовались за счет освещенности (использовали светлый ТМ_{светл} и темный ТМ_{темн} мезоэкосмы) и добавки питательных веществ (ТМ + Кемира). Эти вариации отразились на динамике Р (рис. 14.1). В светлом мезоэкосме после начального периода угнетения продукционной активности отчетливо проявляется ее восстановление; а в темном она оставалась на низком уровне. Добавка питательных веществ стимулировала рост продукционной активности фитопланктона. Различный уровень воспроизводства этих организмов отразился на динамике остаточной концентрации ТМ в воде (на рис. 14.2 пример для Cd). Она снижалась медленно в темном мезоэкосме, где моделировалась низкая активность воспроизводства фитопланктона и резко возрастала в условиях высокой продукционной активности.

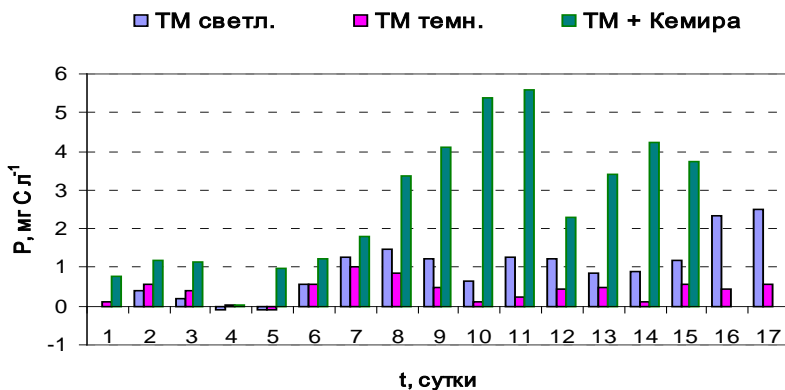


Рис. 14.1. Динамика первичной продукции в разных мезоэкосмах

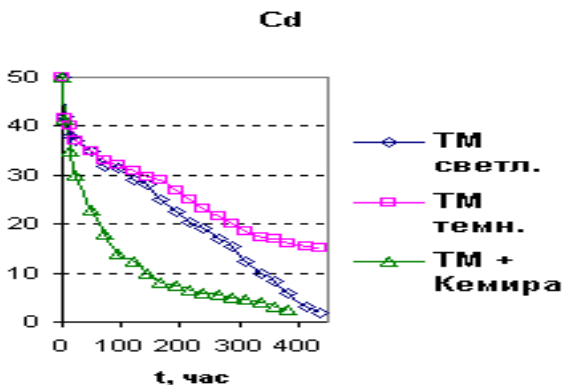


Рис. 14.2. Динамика остаточной концентрации Cd в тех же мезокосмах

По результатам этого натурального эксперимента можно заключить, что негативные последствия загрязнения водоема будут выражены сильнее в водоемах с низкой продукцией фитопланктона.

Лекция 15. Методы ремедиации загрязненных водоемов

Негативные последствия химического загрязнения природных водоемов представляют актуальную проблему во многих регионах мира. Очевидна необходимость совершенствования технологий очистки сточных вод как первого шага в решении этой проблемы. В настоящее время применяются разнообразные методы очистки сточных вод, такие как экстракция, ионный обмен, сорбция, электрокоагуляция и т.д. Однако разнообразие источников такого загрязнения ограничивает возможности их локализации, в связи с чем насущной задачей является разработка технологий ремедиации уже загрязненных водоемов или водоемов, примыкающих к потенциально опасным источникам загрязнения.

По своему содержанию термин ремедиация предусматривает не только снижение концентрации загрязняющих веществ (ЗВ) до заданного уровня, но и восстановление функционирования водоема как природной гидроэкосистемы. В отличие от сточных вод, для загрязненных водоемов объем обрабатываемой воды значительно больше, концентрация ЗВ – меньше, состав растворов в большей

степени определяется природными факторами, чем технологией производства. По этим причинам методы очистки сточных вод не всегда достаточно эффективны для ремедиации водоемов; кроме того, следует учитывать ограничения технологического обустройства, доступности, экономические и экологические аспекты. Для решения второй задачи ремедиации водоемов (восстановления нормального функционирования биотического звена гидроэкосистемы) необходимо учитывать особенности поведения конкретных ЗВ в реальных водоемах и буферную емкость конкретной гидроэкосистемы к данному ЗВ. Термин поведение включает два взаимосвязанных аспекта: судьбу ЗВ (т.е. их распределение в системе раствор – взвеси – донные осадки – водные организмы, способность к деструкции) и воздействие на водные организмы.

Процессы трансформации ЗВ и факторы, определяющие их миграцию в природных водах, меняются по мере удаления от источника загрязнения. В зоне *A*, непосредственно примыкающей к источнику, основными процессами являются физико-химические (осаждение и/или сорбция), а основным фактором их реализации является состав стоков. Для более удаленной зоны *B*, где завершаются процессы осаждения и сорбции на материале стоков, концентрации ЗВ снижаются, и их дальнейшая судьба определяется химическими и биологическими параметрами природных вод. Эти отличия определяют выбор технологий для интенсификации процессов выведения ЗВ из загрязненных вод: в зоне *A* основными являются сорбционные технологии, включая использование биосорбентов или специфических живых организмов, толерантных к высоким концентрациям ЗВ.

В отличие от зоны *A*, где возможно создание специально обустроенных систем очистки сточных вод, большие объемы воды в принимающем водоеме при меньших концентрациях ЗВ, а также необходимость сохранения функционирования биогидроценозов в природных условиях определяют задачу разработки иных технологий извлечения поллютантов. Для этого рационально использовать естественные механизмы самоочищения водоемов, в основе которых лежат седиментационные и биоаккумуляционные процессы. Процессы седиментации включают в себя сорбцию ЗВ на минеральных и органических взвесьях, а также их биосорбцию и аккумуляцию планктоном с последующим выведением в донные

осадки. Такие процессы играют ведущую роль для достаточно глубоких водоемов, а для мелких водоемов существенный вклад могут играть процессы биоаккумуляции ЗВ водными организмами разного уровня – от микробных сообществ до высших растений и животных.

Начальной стадией этих процессов является биосорбция ЗВ на наружной поверхности организмов, последующие стадии включают перенос ЗВ через мембраны внутрь клеток, транспорт и накопление в разных органах организмов. Таким образом, эффективность биоаккумуляции обеспечивается как физикохимическими факторами, так и биохимическими процессами внутри клеток и физиологическими факторами, характерными для живых организмов. Известны организмы – гипераккумулянты, способные накапливать в своих тканях высокие концентрации ЗВ (в том числе высокотоксичные, такие как As, Cd, U и др.) при сохранении жизнеспособности. Для других видов растений те же ЗВ могут оказать угнетающее воздействие, в силу чего процессы накопления поллютантов во внутренних тканях имеют ограниченный характер, и эффективность аккумуляции реализуется лишь за счет процессов биосорбции. В настоящее время интенсивно развиваются оба направления использования биоматериалов для целей очистки сточных вод и загрязненных водоемов от разнообразных ЗВ: фиторемедиация с использованием живых растений и биосорбция с использованием биомассы в естественном или модифицированном виде.

Ремедиация водоемов, загрязненных биогенными элементами. Последствия загрязнения водоемов соединениями N и P известны как евтрофирование – бурное развитие биомассы, последующее отмирание которой влечет снижение содержания кислорода, закисление, рост концентрации РОВ – продуктов метаболизма организмов, как результат – резкое изменение параметров гидроэкосистемы. Для снижения концентрации биогенных элементов в зоне А (вблизи источника) могут применяться различные физикохимические методы; они эффективны лишь для соединений P. Более подходящими для этой цели являются биологические методы: системы биологической очистки коммунальных сточных вод с использованием микроорганизмов и применение фиторемедиации с использованием высших растений. Для открытых водоемов методы фиторемедиации нашли применение в США, где на этой основе

удалось существенно снизить концентрацию биогенов в водах Великих озер и предотвратить деградацию крупных гидроэкосистем.

Ремедиация закисленных водоемов. Закисление водоемов происходит за счет поступления кислот из локальных источников (сбросные воды предприятий) или из рассеянных источников с водосборной территории. В первом случае нейтрализация избыточной кислотности достигается непосредственно на очистных сооружениях и в технологическом оснащении не вызывает проблем. Метод нейтрализации остается действенным и для рассеянных источников, вариации технологического обустройства определяются характером источника. Источником закисления многих озерных систем в Скандинавии являлись паводковые воды, поступающие с водосборной территории в период таяния снеготалыка. Для их нейтрализации в период ледостава вносили известковые материалы на поверхность озер и прилегающую территорию, что позволило предотвратить закисление озерных вод. Для складированных отвалов горнорудного производства, образующих кислые дренажные стоки, необходима организация слоя из материалов щелочной природы (карбонатные породы, золы и т.д.) с пониженной водопроницаемостью. Однако в процессах длительного (десятилетия) функционирования защитные слои могут разрушаться, дренажные воды достигают водоемов, принося кроме избыточной кислотности большие количества металлов. В частности, в результате формирования AMD в бассейне рек Тинто и Одиэль (Испания) ежегодный транспорт с речными водами Fe, Al, Zn, Cu, Mn составляет 7900, 5800, 3500, 1700, 1600 т (при наличии других металлов). В этой ситуации основную опасность представляют повышенные концентрации металлов, и методы ремедиации принимающих водоемов направлены на решение этой проблемы.

Ремедиация водоемов, загрязненных металлами. Наиболее распространенными методами извлечения металлов из сточных вод в зоне *A* являются сорбционные; те же методы могут применяться и для очистки вод в зоне *B*, однако их специфика (низкие концентрации металлов, большие объемы, трудности технологического обустройства) требуют разработки специальных сорбентов. В последнее время особое внимание уделяют биосорбентам. В химическом плане биосорбенты характеризуются наличием разнообразных функциональных групп (R-OH, R-COOH, R-CH₂NH₂, R-CH₂SH, R-COH, фосфатных, фенольных), встроенных в

мембрану клеток. Это определяет эффективную сорбцию ЗВ как при высоких, так и при низких концентрациях, причем процесс происходит быстро и обратимо. Так, эффективность сорбции катионов металлов зависит от конкурирующего действия H^+ и других катионов (напр., Ca^{2+}), преобладания тех или иных функциональных групп (основные – карбоксильные при pH 5 и фенольные при pH 8). Пример емкости биосорбции, мг/г:

	Pb^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}	Ni^{2+}
Живые, pH 5	35.7	7.8	8.5	11.1
Мертвые, pH 5	25.2	16.6	8.4	6.3
Мертвые, pH 6	53.8	53.9	20.3	20.5

Дальнейший прогресс применения биосорбентов может быть достигнут за счет химической модификации биоматериалов и использования организмов, толерантных к токсичным ЗВ. Цель модификации – расширить состав и увеличить концентрацию функциональных групп, ответственных за связывание металлов в области низких концентраций металлов в природных водах, т.е. при наличии конкурирующих ионов, в достаточно широком диапазоне pH. Способы введения сорбентов могут быть разными: в виде суспензии или в связанном состоянии (фиксация на матрице). В первом сорбенты действуют в режиме седиментации: оседая на дно водоема, они выводят туда металлы из объема воды. Во втором варианте сорбенты с сорбированными металлами можно извлечь из воды, металлы выделить путем десорбции, а сами сорбенты использовать повторно. Преимущества второго варианта очевидны, однако его реализация сопряжена с технологическими трудностями и требует больше затрат.

Наименьшие затраты присущи методам фиторемедиации с использованием плавающих растений, поскольку воспроизводство их биомассы происходит естественным способом за счет энергии Солнца. Ряд водных растений проявляют свойства гипераккумулянтов, т.е. способны расти в загрязненной воде, аккумулируя металлы в биомассе. Некоторые растения отличаются очень высокой урожайностью: так, биомасса водного гиацинта может достигать 400 т/га. Если такое количество биомассы с накопленными металлами извлечь из водоема, можно решить задачу ремедиации загрязненной гидросистемы. Однако метод фиторемедиации имеет недостатки, связанные с ограниченным

временем его действия (вегетационный сезон), выбором растений, толерантных к загрязнению и способных развиваться в данном водоеме.

В целом, можно отметить, что в последнее время за счет углубления знаний о поведении загрязняющих веществ в природных средах, развития физикохимических и биологических приемов извлечения поллютантов созданы предпосылки для решения задач ремедиации загрязненных водоемов.

3. Заключение

Основной задачей курса «Экологическая гидрохимия» является изложение современных представлений о закономерностях формирования химического состава природных вод, проблемах оценки их состояния и методах ремедиации нарушенных гидроэкосистем. В данном методическом пособии изложен основной материал по данному курсу. Для его более подробного изучения рекомендуется литература, приведенная ниже.

4. Список литературы

1. Никаноров А.М. Гидрохимия. Изд. 2-е (2001). С-Пб.: Гидрометеиздат.
2. Перельман А.И. Геохимия природных вод. (1982). М.: "Наука".
3. Алекин О.А., Ляхин Ю.И. Химия океана. (1984) Л.: Гидрометеиздат.
4. Тинсли И. Поведение химических загрязнителей в окружающей среде. (1982). М.: Мир.
5. Исидоров В.А. Экологическая химия. (2001). С.-Пб., Химиздат.
6. Stephen Lower. Электронный учебник по химии: <http://www.chem1.com/acad/webtext/virtualtextbook.html>, главы 21. Acid-base equilibrium; 32. Survey of Environmental Biogeochemistry; 40. Advanced aquatic chemistry

7. Смоляков Б.С. Проблема кислотных выпадений в Западной Сибири. // Химия в интересах устойчивого развития. 10 (2002) 521-545.
8. Линник П.Н., Набиванец Б.И. Формы миграции металлов в природных поверхностных водах. (1986). Л.: Гидрометеиздат.
9. Экологическое нормирование и моделирование антропогенного воздействия на водные экосистемы. (1988). Вып. 1. Ред. А.М. Никаноров. Л.: Гидрометеиздат.
10. Smolyakov B.S., Ryzhikh A.P., Bortnikova S.B., Saeva O.P., Chernova N.Yu. Behavior of metals (Cu, Zn and Cd) in the initial stage of water system contamination: Effect of pH and suspended particles // Applied Geochemistry. 2010, 1153-1161.

11. Smolyakov B.S., Ryzhikh A.P., Romanov R.E. The fate of Cu, Zn, and Cd in the initial stage of water system contamination: the effect of phytoplankton activity // Journal of Hazardous Materials. 2010, 819-825.
12. Smolyakov B.S. Uptake of Zn, Cu, Pb, and Cd by water hyacinth in the initial stage of water system remediation // Applied Geochemistry. 2012, 1214-1219.