

Лекция 2. Химия гидросферы. Особенности структуры, состава, динамики и природных физико-химических процессов.

Гидросфера – совокупность всех океанов, морей, водных объектов суши (рек, озер, водохранилищ, подземных вод), а также запасов воды в виде льда (ледники, снежный покров). Верхней границей распространения воды считается высота тропопаузы (8...17 км); нижней границей – уровень на 10 км ниже дна океана, на 6...14 км ниже поверхности суши.

Объем воды на Земле составляет $1,4 \cdot 10^9$ км³ ($1,4 \cdot 10^{18}$ тонн), из них около 97 % – соленая вода Мирового океана. Суммарный объем вод суши (подземных, почвенных, ледниковых, в реках, болотах, озерах) исчисляется миллионами км³. Воды атмосферы имеют объем до 14 тыс. км³. Для питья пригодна пресная вода, на которую приходится около 3% объема всей воды на Земле. Кроме того, 3/4 пресных вод находится в Арктике и Антарктике, 1/5 – в подземных водах, и только 1/100 – в облаках, реках и озерах, то есть наиболее доступна для людей и животных.

Природная вода – это многокомпонентная смесь воды и неорганических солей, органических веществ, коллоидных и более крупных частиц, растворенных газов (кислород, азот, сероводород, инертные газы и др.). По солености (количеству граммов минеральных веществ, растворенных в 1 кг природной воды, обозначается ‰ (промилле)) воды подразделяют на пресные (менее 1 ‰), солоноватые (1...25 ‰), соленые (25...50 ‰), рассолы (более 50 ‰). По преобладающему аниону все природные воды делятся на гидрокарбонатные, сульфатные, хлоридные, по катиону – на кальциевые, магниевые, натриевые (в классификации О.А. Алекина).

Океаническая вода благодаря перемешиванию более однородна по солевому составу (30...37 ‰) по сравнению с морской, соленость которой варьирует от 10...12 ‰ (Балтийское, Азовское моря) до 40...42 ‰ (Красное море). Сильное влияние на соленость оказывает испарение и осадки. Преобладание дождей опресняет океанскую воду на экваторе, высокое испарение осолоняет воды Красного моря.

Реки и тающие льды оказывают опресняющее действие. Так, влияние Амазонки ощущается на расстоянии 1000 км от ее устья. Существенно опресняют арктические моря реки Обь, Енисей, Лена, значительно опреснена вода верхних слоев Северного Ледовитого океана (29...34 ‰, у берегов менее 10 ‰). При замерзании льда соленость остающейся воды увеличивается.

Распределение солености по глубине зависит от условий перемешивания с вышележащими слоями и от горизонтального переноса течениями. В океанах существуют

слои повышенной и пониженной солености толщиной в сотни метров, простирающиеся по горизонтали на тысячи километров.

Несмотря на то, что концентрация растворенных солей для морей и океанов различается, их соотношение для основных десяти ионов почти одинаково (закон Дитмара); эти ионы дают почти 100% от общей массы солей Мирового океана (см. табл. 1). На оставшиеся доли процента приходятся практически все другие элементы таблицы Менделеева.

Состав вод моря и суши сформировался и продолжает формироваться по различным механизмам. В морской воде большинство анионов своим происхождением обязаны газам, вырвавшимся из мантии (масштабы подводного вулканизма и в настоящее время в десять раз превосходят масштабы вулканизма на суше). Главные катионы морской воды происходят из материала, поступившего с суши.

Таблица 1

Концентрации основных ионов в морской воде средней солености (35,16 ‰) и их доля от массы солей, %

Анионы	Концентрация, ‰	Доля, % от массы солей	Катионы	Концентрация, ‰	Доля, % от массы солей
Cl ⁻	19,35	55,0	Na ⁺	10,76	30,6
SO ₄ ²⁻	2,70	7,7	Mg ²⁺	1,30	3,7
HCO ₃ ⁻	0,14	0,4	Ca ²⁺	0,41	1,2
Br ⁻	0,07	0,2	K ⁺	0,39	1,1
H ₃ BO ₃ ⁻	0,03	0,07	Sr ²⁺	0,01	0,03
Сумма	22,29	63,37	Сумма	12,87	36,63

Состав вод в реке, озере, подземном источнике формируется в результате прохождения дождевой, снеговой или ледниковой воды через грунты и почвы. Речные воды, как правило, относятся к гидрокарбонатному классу и кальциевой группе. Подземные воды нередко относятся к сульфатному классу и магниевой группе.

Наименьшую соленость имеют озера в зонах избыточного и достаточного увлажнения (например, Ладожское, Онежское – менее 0,1‰), наибольшую – в условиях засушливого климата (например, озера Эльтон, Баскунчак, Мертвое море – 200...300 ‰). От менее засушливых районов к более засушливым увеличивается соленость воды, причем в этом же направлении происходит трансформация основного катионного и

анионного состава: из гидрокарбонатного класса воды переходят в сульфатный и затем хлоридный, а из кальциевой группы – в магниевую и натриевую.

В условиях высокой концентрации солей может начаться их осаждение. В качестве примера можно привести содовые озера Кулундинской степи (осаждается $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), залив Кара-Богаз-Гол Каспийского моря (осаждаются $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), озеро Баскунчак (осаждается NaCl).

Содержание растворенных газов в разных частях Мирового океана варьирует. Концентрации атмосферных газов в поверхностных водах близки к равновесным концентрациям, определяемых процессом обмена между водной и газовой фазой. Они определяются по закону Генри:

$$C_i = K_H \times p_i,$$

где C_i – концентрация растворенного i -го компонента в воде, K_H – константа Генри, зависящая от температуры, p_i – парциальное давление газообразного i -го компонента в атмосфере. Для газов, активно участвующих в биохимических процессах (CO_2 , O_2 , CH_4 , H_2S), концентрации значительно отклоняются от равновесных и отличаются неравномерным распределением в толще воды.

Концентрация кислорода определяет величину окислительно-восстановительного потенциала и в значительной мере направление и скорость процессов химического и биохимического окисления органических и неорганических соединений. Кислородный режим оказывает глубокое влияние на жизнь водоема. Минимальное содержание растворенного кислорода, обеспечивающее нормальное развитие рыб, составляет около 5 мг/дм^3 . Понижение его до 2 мг/дм^3 вызывает массовую гибель (замор) рыбы.

К группе процессов, уменьшающих содержание кислорода в воде, относятся реакции потребления его на окисление органических веществ: биологическое (дыхание организмов), биохимическое (дыхание бактерий, расход кислорода при разложении органических веществ) и химическое (окисление Fe^{2+} , Mn^{2+} , NO_2^- , NH_4^+ , CH_4 , H_2S). Скорость потребления кислорода увеличивается с повышением температуры, количества бактерий и других водных организмов и веществ, подвергающихся химическому и биохимическому окислению.

Как уже было отмечено, водные объекты (озера, моря, океаны) характеризуются неоднородностью свойств. Тонкий слой воды, в котором изменение температуры с глубиной происходит более резко, чем в прилегающих слоях, называется термоклин. Уровень расположения и толщину термоклина определяют интенсивность прогревания воды Солнцем, турбулентное перемешивание воды ветром и др. Во многих случаях

термоклин отделяет верхний слой теплой перемешанной воды (толщиной до 100 м) от нижнего слоя спокойной холодной воды.

Хемоклин – это слой, в котором наблюдается резкое изменение содержания в воде химических веществ. Обычно хемоклин наблюдается, когда благодаря местным условиям создается придонный слой воды, обедненный растворенным кислородом, и поверхностный хорошо аэрированный слой. Классическим примером является Черное море, верхний (до 50м) и нижний слои которого не перемешиваются годами. Анаэробные организмы обитают под хемоклином, аэробные – над ним, а фотосинтезирующие анаэробы живут в области хемоклина, используя сероводород, образующийся в результате анаэробного разложения органических веществ на дне. Галоклином называют слой воды с резким изменением солености.

Содержание в воде биогенных элементов, участвующих в жизнедеятельности организмов (N, P, Si, Fe и др.), составляет несколько миллиграммов в литре. Их присутствие в виде усвояемых растворенных соединений определяет возможность существования и размножения продуцентов – микро- и макроорганизмов, создающих органические вещества из неорганических путем фотосинтеза или хемосинтеза. Биомасса бактериальных и растительных продуцентов (цианобактерий, фитопланктонных водорослей, других водных растений) является основой для развития остальных форм жизни в воде.

Большое значение для транспорта биогенов имеет такое явление как апвеллинг – подъем из глубины на поверхность холодных вод, которые более богаты соединениями азота и фосфора благодаря разложению тонущих органических остатков. В зонах апвеллинга хорошо развиваются фитопланктон и зоопланктон, что имеет большое значение для рыболовного промысла. Механизм формирования прибрежного апвеллинга связан с действием ветра, который дует вдоль берега моря. Он приводит в движение поверхностные слои воды, которые под действием силы Кориолиса отклоняются перпендикулярно направлению ветра (вправо в Северном полушарии, влево в Южном), в результате чего верхние слои воды отходят от берега, и на их место поднимается вода из глубины. Существуют и другие механизмы возникновения апвеллинга.

Значительное увеличение содержания биогенных элементов в воде может вызвать эвтрофикацию – повышение уровня первичной продукции, т.е. увеличение образования органического вещества организмами-продуцентами. Эвтрофикацию следует рассматривать как закономерное развитие экосистемы, однако оно сопряжено с перестройкой взаимосвязей между живыми и неживыми компонентами водного объекта. В результате происходит увеличение или уменьшение численности отдельных видов,

изменение свойств и состава воды, что может быть неприемлемо с точки зрения хозяйственного использования водных объектов (например, в качестве источника питьевой воды или для разведения рыбы).

Основной причиной эвтрофикации для озер часто является увеличение поступления фосфора (иногда азота), для морских водоемов – повышение содержания азота. В большом количестве биогенные элементы могут поступать с бытовыми сточными водами или в результате смыывания с полей удобрений, поэтому наиболее опасна антропогенная эвтрофикация (она происходит быстрее природной).

Повышение содержания в воде минеральных биогенов ускоряет развитие водных растений и накопление органического вещества в водоеме. В результате бурного развития фитопланктона происходит «цветение» воды: она приобретает интенсивную окраску, которая зависит от преобладающего вида водорослей (обычно зеленую, но возможна и желто-коричневая или красная окраска). Число водорослевых клеток при этом составляет от сотен до миллиона на миллилитр воды.

Увеличение численности водорослей, скапливающихся у поверхности, приводит к затенению нижерасположенных слоев воды. Это приводит к массовому отмиранию обитающих там водных растений. Их биомассу разлагают бактерии-редуценты, активно потребляющие при этом растворенный кислород, что приводит к дефициту кислорода в водоеме. Кроме того, в результате отмирания водорослей интенсифицируются анаэробные гнилостные процессы с выделением дурно пахнущих и токсичных компонентов (аммиак, сероводород, индол, скатол), и на дне водоема скапливаются черные липкие отложения. При «цветении» сине-зеленых водорослей в воду в значительном количестве выделяются цианотоксины – вещества, вызывающие аллергические реакции, поражающие печень, иммунную и нервную систему человека и животных. Из-за недостатка кислорода, пищи и убежищ гибнут ракообразные, рыба, моллюски. В результате вода становится непригодной для питья и купания.

Водное органическое вещество представлено по большей части гуминовыми кислотами и фульвокислотами, придающими воде желтый или коричневый цвет. Их содержание составляет до 3 мг/л в морской воде, до 20 мг/л в речной воде и до 200 мг/л в водах болот. Гуминовые соединения образуются в результате длительного разложения органических остатков в почве и воде. Они имеют сложную нерегулярную структуру (см. рис.), молекулярная масса гуминовых кислот может достигать десятков тысяч а.е.м.

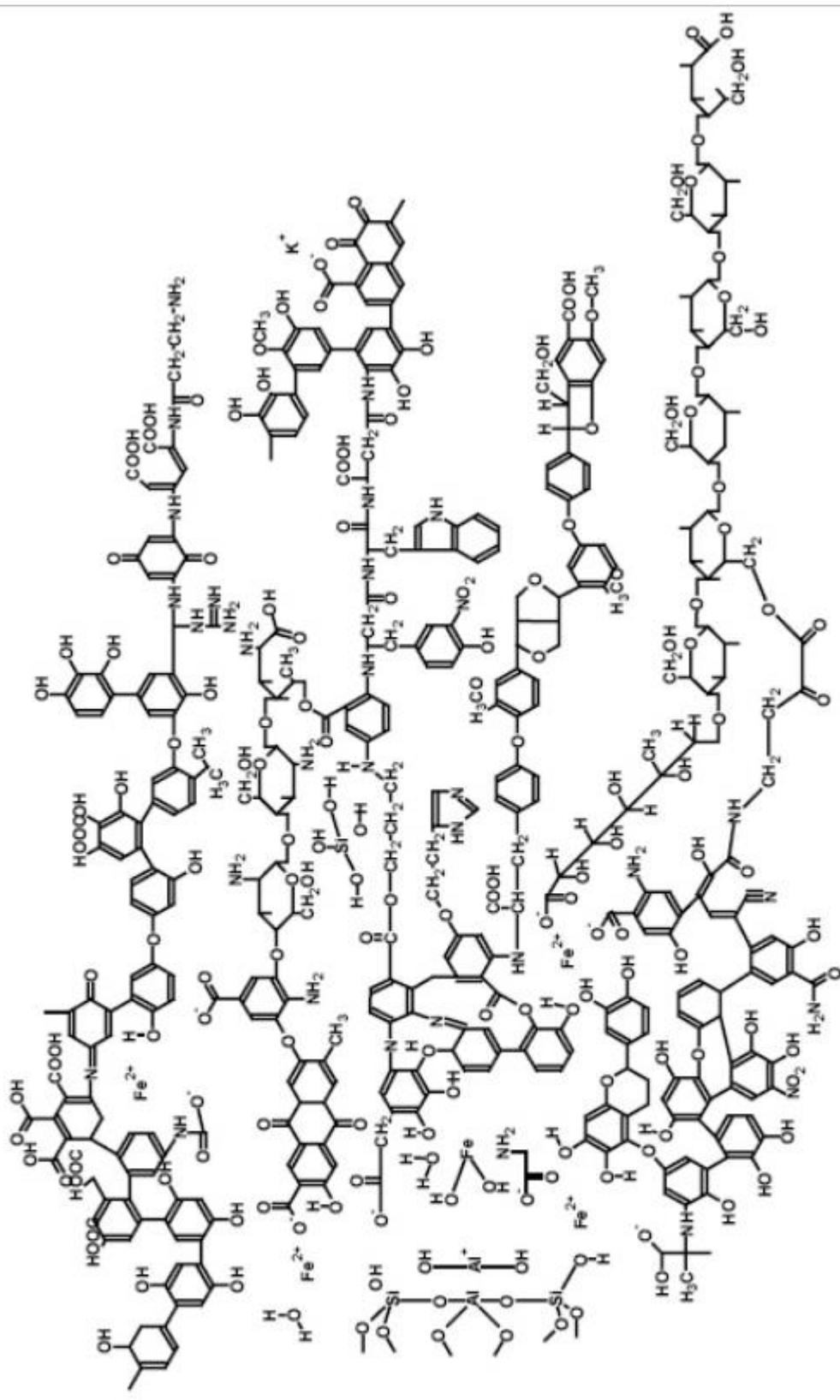


Рис. 1. Модель структурного фрагмента гуминовой кислоты (по Кляйнхемпелю, 1970)

В зависимости от источника элементный состав гуминовых веществ варьирует, они содержат (в масс %) 40...60% углерода, 3...5% азота, 3...6 % водорода, 33...37 % кислорода, до 0,7...1,2 % серы и до 0,5 % фосфора. Благодаря наличию различных функциональных групп (гидроксильных, карбоксильных, фенольных, аминогрупп, и т.д.) гуминовые и фульвокислоты могут связываться с широким спектром неорганических и органических веществ, в том числе токсичных (тяжелые металлы, радиоактивные изотопы, пестициды и др.). В результате вредное воздействие этих веществ на водных обитателей уменьшается (благодаря тому, что снижается их поступление из воды в организм), однако повышается мобильность этих веществ (например, металлы не образуют нерастворимых солей и не выпадают в осадок, а в виде комплекса с гуминовыми веществами остаются в воде и переносятся течениями на большие расстояния). Поэтому, изучая загрязнения окружающей среды, важно учитывать взаимодействие токсикантов с водным органическим веществом и помнить, что результат взаимодействия может носить сложный и неоднозначный характер.

В чистом виде гуминовые вещества не токсичны и благоприятно действуют на живые организмы – стимулируют рост растений, способствуют формированию и укреплению иммунной системы животных. Однако при дезинфекции природной воды для питьевого водоснабжения из гуминовых веществ образуются токсичные побочные продукты дезинфекции. Наиболее опасны хлорорганические соединения, образующиеся в результате взаимодействия гуминовых веществ с активным хлором – хлороформ, четыреххлористый углерод, хлорфенолы, диоксины и др. Они обладают мутагенным и канцерогенным действием. Для снижения содержания побочных продуктов хлорирования необходимо удалять из воды гуминовые соединения, применять более безопасные технологии очистки и дезинфекции воды.

Гидрологический цикл (круговорот воды) и цикл водорода

Общее количество воды на Земле можно считать постоянным (около 1,388 млрд. км³). Поступление воды с метеоритами и космической пылью (в виде льда) оценивается в 0,5 км³/год, потери при рассеивании паров воды (ионов водорода) в космос 0,5 км³/год, выделяется при дегазации мантии 0,5...1 км³/год.

Между водными массами Земли происходит обмен. Атмосфера содержит такое количество воды (пары, капли, кристаллики), которое способно покрыть Землю слоем в 25 мм; между тем среднглобальное годовое количество осадков составляет 920 мм. Таким образом, возраст атмосферной молекулы H₂O составляет около 10 суток. Для вод суши оценивают возраст ориентировочно с помощью гидрологических методик. Для

байкальской воды он достигает 400 лет, для ледников Антарктиды – 500 тысяч лет, подземных рассолов – сотен миллионов лет.

В составе молекул воды осуществляется существенная часть круговорота атомов водорода в биосфере.

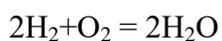
Водород играет важную роль в биологических и геохимических процессах. В биоте Земли содержится около $6,5 \cdot 10^3$ Гт этого элемента в органических молекулах и примерно столько же – в составе рыхло связанной воды. Геохимическая роль Н обуславливается ионами гидроксония H_3O^+ : большие количества этого катиона поглощаются при образовании гипергенных глинистых силикатов. По современным оценкам на континентах в эти процессы ежегодно вовлекается до 2,5 Гт воды. Высвобождающиеся анионы гидроксила OH^- связываются главным образом с CO_2 , образуя гидрокарбонатные ионы HCO_3^- , включающиеся в водную миграцию.

Большие количества H_2 поступают в атмосферу в составе вулканических газов и поствулканических эксгаляций. Тем не менее в атмосфере присутствует только лишь 0,2 Гт H_2 , поскольку этот легкий газ постепенно рассеивается в околоземном пространстве.

Значительные количества водорода образуются при анаэробном разложении микробами (бактериями, сине-зелеными водорослями) мертвого органического вещества в несколько стадий до ацетата, CO_2 и H_2 . Однако этот водород не поступает в атмосферу: он практически полностью перехватывается другими микроорганизмами.

Метанообразующие бактерии используют H_2 (или формиат, метанол, ацетат, образующиеся при брожении) для восстановления CO_2 с образованием CH_4 . Метаногенные бактерии участвуют в разложении осадков сточных вод и органических отходов. При этом наряду с получением биогаза (потенциального топлива, содержащего до 60% метана) в осадках после разложения сохраняются биогенные элементы, так что возможно их использование в качестве удобрения.

Особая группа микроорганизмов – водородные бактерии, открытые в начале XX века – даже могут использовать реакцию



для получения энергии (некоторые обитают в термальных источниках и для образования органического вещества используют CO_2).

Кислотность природных вод

Для химических и биологических процессов, происходящих в природных водах, большое значение имеет концентрация (активность) ионов водорода H^+ и ионов и

гидроксид ионов OH^- , выражающаяся через величину водородного показателя рН, являющегося мерой кислотности водных растворов.

От величины рН зависит развитие и жизнедеятельность водных растений, устойчивость различных форм миграции элементов, агрессивное действие воды на металлы и бетон. Величина рН воды также влияет на процессы превращения различных форм биогенных элементов, изменяет токсичность загрязняющих веществ.

Активная кислотность раствора (водородный показатель, рН, произносится «пэ-аш») вычисляется по формуле

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+} = -\lg(C_{\text{H}^+} \cdot \gamma) \approx -\lg C_{\text{H}^+},$$

где a_{H^+} – активность ионов водорода, γ – коэффициент активности ионов водорода (в разбавленных растворах примерно равен 1), C_{H^+} – молярная концентрация ионов водорода.

В чистой воде концентрации ионов водорода ($[\text{H}^+]$) и гидроксид-ионов ($[\text{OH}^-]$) одинаковы и при 22 °С составляют по 10^{-7} моль/л, это напрямую следует из определения ионного произведения воды, которое равно $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$ и составляет 10^{-14} моль²/л² (при 25 °С).

Соответственно:

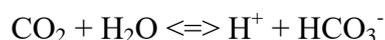
$\text{pH} < 7$ соответствует кислотному раствору

$\text{pH} = 7$ соответствует нейтральному раствору;

$\text{pH} > 7$ соответствует основному раствору.

Когда концентрации обоих видов ионов в растворе одинаковы, говорят, что раствор имеет нейтральную реакцию. При добавлении к воде кислоты концентрация ионов водорода увеличивается (на самом деле увеличивается не концентрация собственно ионов — иначе как способность кислот «присоединять» ион водорода могла бы приводить к этому — а концентрация именно таких соединений с «присоединённым» к кислоте ионом водорода), а концентрация гидроксид-ионов соответственно уменьшается, при добавлении основания — наоборот, повышается содержание гидроксид-ионов, а концентрация ионов водорода падает. Когда $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$, говорят, что раствор является кислотным, а при $[\text{OH}^-] > [\text{H}^+]$ — основным.

Содержание ионов водорода (вернее, гидроксония) в природных водах определяется в основном концентрацией угольной кислоты и ее ионов (растворенным углекислым газом).



Для поверхностных вод, содержащих небольшие количества диоксида углерода, характерна щелочная реакция. Изменения рН тесно связаны с процессами фотосинтеза (из-за потребления CO_2 водной растительностью). Источником ионов водорода являются также гумусовые кислоты, присутствующие в почвах.

Значение рН в речных водах обычно варьирует в пределах от 6,5 до 8,5, в болотах от 5,5 до 6,0, в морских водах от 7,9 до 8,3.

Концентрация ионов водорода подвержена сезонным колебаниям. Зимой величина рН для большинства речных вод составляет от 6,8 до 7,4, летом от 7,4 до 8,2. Существенное значение для регулирования величины рН природных вод может иметь наличие контакта с карбонатными горными породами (известняк CaCO_3 , доломит $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ и др.).

За счет растворения CO_2 естественная (без учета воздействия человека) кислотность атмосферных осадков колеблется от 4,6 до 6,1.

С 1751 по 1994 гг. рН поверхностных океанских вод снизился с 8,179 до 8,104, что соответствует увеличению C_{H^+} на 19%. За первое десятилетие XXI века рН снизился до 8,069, т.е. концентрация C_{H^+} выросла на 30% по сравнению с доиндустриальной эпохой. Считают, что большую роль в этом процессе играет деятельность человека, а именно антропогенное увеличение выбросов CO_2 в индустриальную эпоху. Если недавние темпы прироста кислотности сохранятся, к 2100 году рН снизится до 7,824 (C_{H^+} вырастет на 126% по сравнению с доиндустриальной эпохой).

Описанный процесс негативно сказывается на формировании скелета на основе кальция у кораллов, моллюсков и других животных, составляющих основу океанских экосистем (коралловых рифов, устричных банок и др.). Скорость увеличения C_{H^+} в последние годы на несколько порядков выше той, что была на протяжении нескольких последних миллионов лет. Существует опасение, что у морской биоты может не хватить времени для эволюционных изменений, обеспечивающих лучшую адаптацию к происходящим переменам окружающей среды. Возможно, что видовой состав и численность океанской флоры и фауны сильно обеднеют уже в течение ближайшего столетия.