

гидросфера – прерывистая водная оболочка Земли, расположенная между атмосферой и твердой земной корой (литосферой), представляющая собой совокупность океанов, морей и поверхностных вод суши.

Гидросфера - непрерывная оболочка системы лед – вода – водяной пар, включающая всю воду, находящуюся на Земле в трех агрегатных состояниях, в том числе атмосферную воду, подземные воды, льды и снежный покров, а также воду, содержащуюся в живых организмах, и воду, входящую в состав химических соединений.

Распределение запасов воды в гидросфере

Вид воды	Доля от общих запасов, %
Воды Мирового океана	96,5
Ледники и постоянный снежный покров	1,74
Подземные воды	1,7
Почвенная влага	$1 \cdot 10^{-3}$
Атмосферная влага	$1 \cdot 10^{-3}$
Вода живых организмов	$1 \cdot 10^{-4}$
Вода болот	$8 \cdot 10^{-4}$
Вода озер (соленых и пресных)	0,013
Вода рек	$2 \cdot 10^{-4}$

Средний элементарный состав воды гидросферы

Элемент	O	H	Cl	Na	Mg	S	Ca	K
% (мас.)	85,7	10,8	1,93	1,03	0,18	0,09	0,04	0,039

По характеру воздействия на формирование состава природных вод выделяют факторы:

- физико-географические (рельеф, климат);
- геологические (вид горных пород);
- биологические (деятельность живых организмов);
- антропогенные (состав сточных вод и твердых отходов);
- физико-химические (химические свойства соединений, кислотные-основные и окислительно-восстановительные условия).



Компоненты химического состава природных вод в гидрохимии делят на 6 групп:

1. Главные ионы, или макрокомпоненты. К этой группе относятся катионы K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} и анионы Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^-). Ионный состав природных вод в основном определяется растворением таких минералов, как галит ($NaCl$), гипс ($CaSO_4 \cdot nH_2O$), кальцит ($CaCO_3$) и доломит ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$). Среднее содержание главных

*Среднее содержание основных компонентов
ионного состава природных вод*

Компонент	Содержание компонента в воде, млн ⁻¹ (мас.)		
	Мирового океана	речной	дождевой
Na^+	10660	5,8	1.1
Mg^{2+}	1270	3,4	0,36
Ca^{2+}	400	20	0,97
K^+	380	2,1	0,26
Cl^-	18980	5,7	1,1
SO_4^{2-}	2650	12	4,2
HCO_3^-	140	35	1,2

В **открытом океане** соотношения между концентрациями главных ионов остаются примерно постоянными независимо от их абсолютных значений (**закон Дитмара**)

катионы: $\text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ \gg \dots$
анионы: $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^- > \text{Br}^- \gg \dots$

Содержание главных ионов и их количественные соотношения **в пресных поверхностных водах и атмосферных осадках** изменяются в достаточно широких пределах в зависимости от физико-географических особенностей местности.

Соотношения концентраций главных ионов в речной воде в целом отвечают следующим рядам:

катионы: $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} \gg \text{K}^+ \gg \dots$
анионы: $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- \gg \text{Br}^- \gg \dots$

Для **дождевой воды** в среднем характерно преобладание в ионном составе катиона Na^+ и аниона SO_4^{2-} .

2. Растворенные газы. В природных водах присутствуют растворенные газообразные вещества: O_2 , N_2 , H_2S , CH_4 и др. Их источниками являются контактирующий с водой воздух и внутриводоемные процессы.

Концентрации газов в воде определяются их парциальными давлениями в газовой фазе по закону Генри:

$$\hat{C}_{i, p-p} = K_{Gi} P_i$$

Растворимость газов в воде увеличивается с ростом внешнего давления и уменьшается с увеличением температуры.

3. Биогенные вещества В эту группу входят соединения азота (нитраты, аммонийный азот) и фосфора (фосфаты и гидрофосфаты). Их концентрации в пресных водоемах изменяются в широких пределах от следов до значений порядка 10 мг/л.

4. Микроэлементы. К этой группе относятся все катионы металлов, кроме главных ионов и железа, такие как Cu^{2+} , Mn^{2+} и другие, а также анионы, встречающиеся в водоемах в малых концентрациях (Br^- , I^- , F^- и др.).

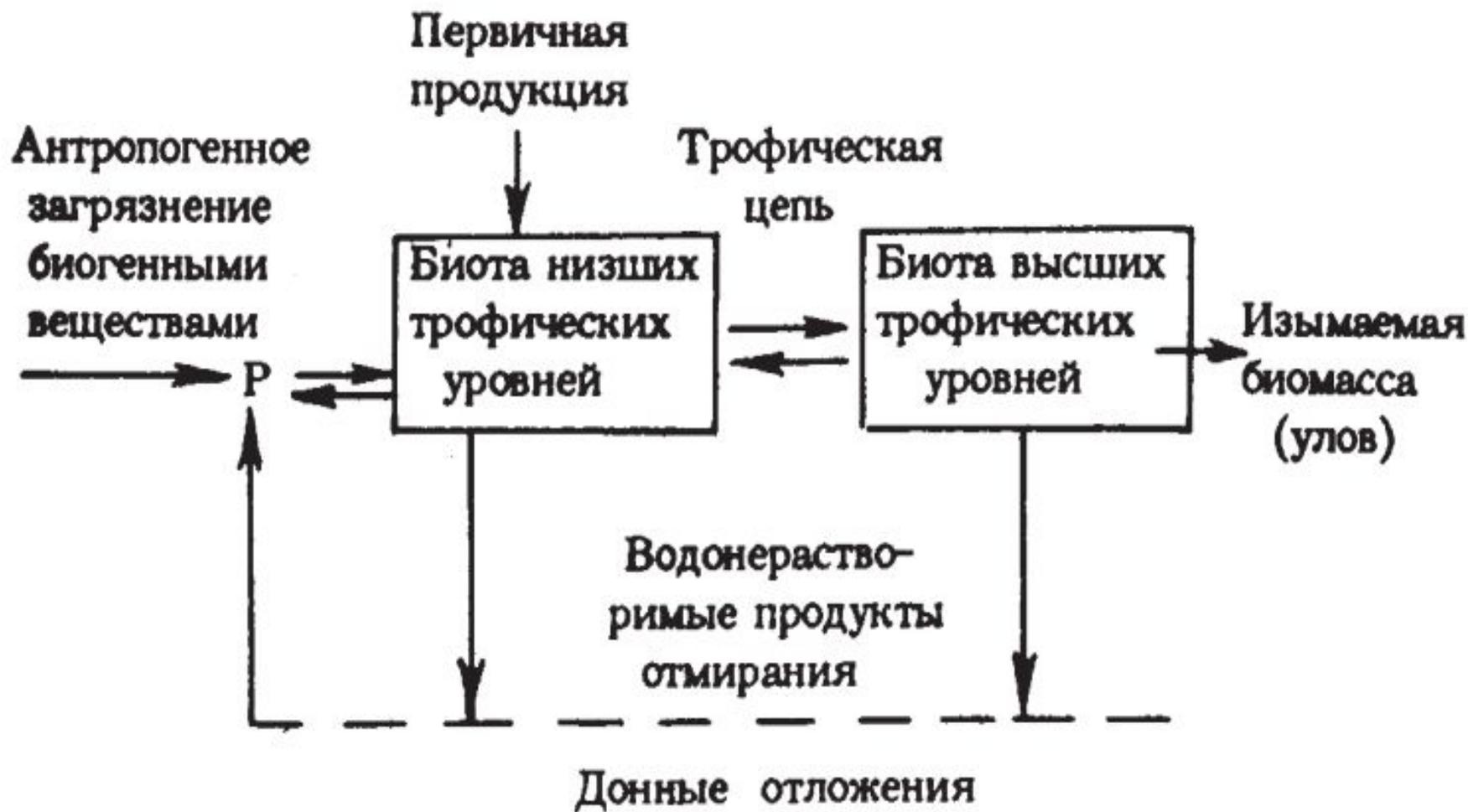
5. Растворенные органические вещества (РОВ). Эти вещества

представлены органическими формами биогенных элементов. В данную группу входят различные органические соединения: карбоновые кислоты, спирты, альдегиды и кетоны, сложные эфиры, в том числе эфиры жирных кислот (липиды), фенолы, гуминовые вещества, кремниевые соединения, углеводы, белки.

По происхождению органические вещества делят на две группы:

- продукты метаболизма (характерны для вод морей, озер и водохранилищ)
- продукты биохимического распада остатков организмов и вещества, поступающие с поверхностными стоками, атмосферными осадками и сточными водами (характерны речных вод).

Основной вклад в РОВ вносят фульвокислоты (высокомолекулярные азотсодержащие органические кислоты, растворимые в воде, как и их соли).



Круговорот растворимых органических веществ
в воде водоема

6. **Токсичные загрязняющие вещества**, попадающие в воду из

антропогенных источников.

Это соединения тяжелых металлов, нефтепродукты, хлорорганические соединения, СПАВ и др.

Природная вода является неомогенной средой из-за присутствия в ней взвешенных частиц:

- микроколлоидных (диаметр частиц 0,003 – 0,01 мк),
- коллоидных (диаметр 0,01 – 1 мк),
- седиментарных (оседающих) частиц размерами 1 – 3 мк,
- микропузырьков газа.

Природная вода - многофазную гетерогенную систему, обменивающуюся веществом и энергией с сопредельными средами: водными объектами, атмосферой, донными отложениями и с биологической составляющей водных экосистем.

Жесткость воды – свойство, обусловленное содержанием в воде катионов двухвалентных металлов, прежде всего кальция и магния, в меньшей степени железа.

Общая жесткость воды характеризуется содержанием в ней катионов жесткости.

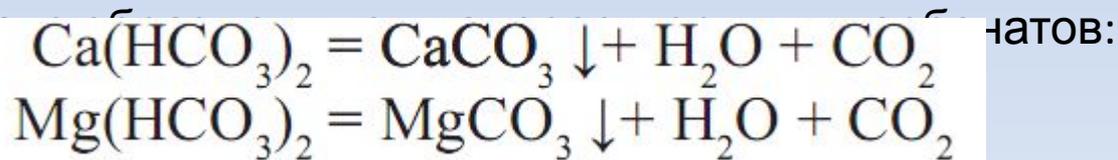
Величина общей жесткости может быть рассчитана по формуле:

$$Ж \text{ (мэкв/л)} = [Ca^{2+}]/20,04 + [Mg^{2+}]/12,06.$$

Карбонатная жесткость Ж воды представляет собой ту часть общей жесткости, которая эквивалентна содержанию в воде карбонат- и гидрокарбонат-ионов.

Жёсткость: временная (устраняемая кипячением) и постоянная (неустраняемая кипячением).

Временная жесткость соответствует содержанию в воде гидрокарбонатов кальция и магния. При кипячении воды происходит удаление катионов этих металлов в со-



Постоянная жесткость воды равна разности между общей и временной жесткостью, ее можно устранить только химическими реагентами.

Классификация природных вод по величине общей жесткости

Общая жесткость , моль/м ³	Вода
Меньше 1,5	Очень мягкая
1,5 – 3,0	Мягкая
3,0 – 5,4	Средней жесткости
5,4 – 10,7	Жесткая
Больше 10,7	Очень жесткая

Общая минерализация воды (М) определяется по массе сухого остатка предварительно отфильтрованной и выпаренной пробы воды после высушивания до постоянной массы при температуре 105 °С.

Классификация природных вод по величине общей минерализации

Минерализация, г/л	Воды
Меньше 0,2	Ультрапресные
0,2 – 0,5	Пресные
0,5 – 1,0	С повышенной минерализацией
1 – 3	Солоноватые
3 – 10	Соленые
10 – 35	С повышенной соленостью
35 – 50	Переходные к рассолам
50 – 400	Рассолы

Классификация, основанная на различии преобладающих в воде анионов и катионов

- класс гидрокарбонатных и карбонатных вод объединяет пресные и ультрапресные воды рек, озер и значительное количество подземных вод;
- класс хлоридных вод объединяет воды морей и океанов, а также подземные воды солончаковых районов; воды этого класса сильно минерализованы;
- класс сульфатных вод, которые по распространению и минерализации занимает промежуточное место.

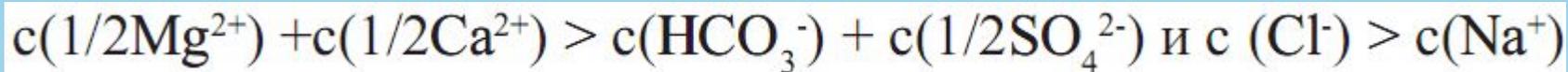
ТРИ ГРУППЫ: кальциевая, натриевая, магниевая.

К **первому типу** относится вода, в которой $c(\text{HCO}_3^-) > c(1/2\text{Mg}^{2+}) + c(1/2\text{Ca}^{2+})$.
Воды этого типа мало минерализованы и характеризуются избытком ионов HCO_3^- .

Во втором типе $c(\text{HCO}_3^-) + c(1/2\text{SO}_4^{2-}) > c(1/2\text{Mg}^{2+}) + c(1/2\text{Ca}^{2+}) > c(\text{HCO}_3^-)$ **ов:**

К этому типу относятся подземные воды, воды рек и озёр с малой и средней минерализацией.

Для **третьего типа** воды характерны соотношения концентраций:



Воды этого типа сильно минерализованы, это воды океанов и морей.

Четвёртый тип вод характеризуется отсутствием гидрокарбонат-ионов. Воды этого типа являются кислыми и присутствуют только в хлоридном и сульфатном классах.



Схема классификации природных вод по О.А. Алекину

Геохимическая классификация вод природных ландшафтов А.И. Перельмана

В этой классификации классы вод выделяются в соответствии с

КИСЛОРОДНЫЕ ВОДЫ обладают высокой окислительной способностью и содержат химические соединения в окисленной форме: железо и марганец образуют малорастворимые соединения $Fe(+3)$ и $Mn(+4)$, сера содержится в виде сульфатов, азот – в виде нитратов, переходные металлы (хром, ванадий и др.) в высших степенях окисления входят в состав анионов. Органические вещества в кислородных водах окисляются аэробными микроорганизмами до CO_2 и H_2O .

Воды с **ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ОБСТАНОВКОЙ** не содержат растворенного кислорода. В таких водах неорганические вещества находятся в восстановленной форме (железо – в виде ионов Fe^{2+} , марганец – в виде Mn^{2+}), окисление органических веществ происходит в результате жизнедеятельности анаэробных бактерий за счет кислорода неорганических соединений, в результате этих реакций происходит образование сероводорода, аммиака, метана. В зависимости от наличия сероводорода воды с восстановительной обстановкой разделяются на

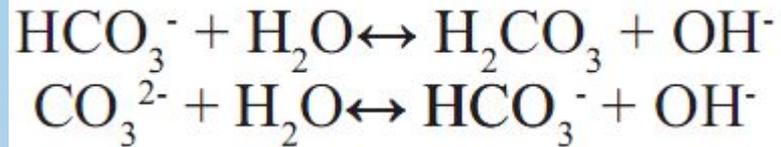
1. **сероводородные** (содержащие H_2S , HS^- , местами S^{2-}), характерно образование малорастворимых сульфидов железа и других тяжелых металлов
2. **глеевые** (не содержащие сероводорода, гидро-сульфид- и сульфид-ионов).

Геохимические классы природных вод (по А.И.Перельману)

Класс воды по щелочно-кислотным условиям	Класс воды по окислительно-восстановительным условиям		
	Кислородные воды	Глеевые воды	Сероводородные воды
Сильнокислые воды	1	5	9
Кислые и слабокислые воды	2	6	10
Нейтральные и слабощелочные	3	7	11
Сильнокислые (содовые)	4	8	12

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

В соответствии с ионным составом кислотно-основные равновесия в природных водах определяются в основном присутствием ионов HCO_3^- и CO_3^{2-} вследствие протолитических равновесий



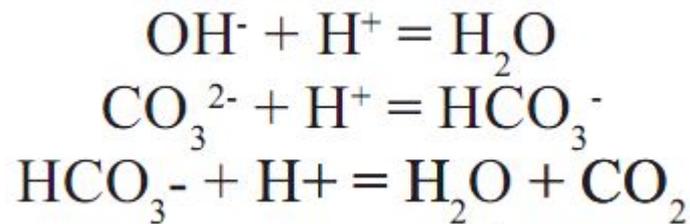
ЩЕЛОЧНОСТЬ ПРИРОДНЫХ ВОД

Наличие в природных водах карбонатных веществ определяет одну из важнейших их особенностей – способность нейтрализовать ионы водорода - **щелочность воды**.

Общая щелочность воды определяется как сумма эквивалентов оснований, титруемых сильными кислотами.

Основными компонентами, участвующими в процессе связывания ионов H^+ , являются ионы HCO_3^- , CO_3^{2-} и OH^- . Другие ионы, проявляющие свойства оснований (анионы органических кислот, фосфаты, бораты и др.), начинают играть роль после связывания ионов HCO_3^- и вносят в общую щелочность незначительный вклад.

Основные химически
нейтрализации ионов



в природном водоеме при
изменениях

Важными характеристиками **морской и океанической воды** являются соленость и хлорность.

Соленостью называется масса в граммах всех неорганических ионов, содержащихся в 1 кг воды. Величина солености определяется путем измерения электропроводности воды.

Хлорность называют массу в граммах хлорид-ионов, эквивалентных сумме всех галогенид-ионов, кроме фторидов, осаждаемых нитратом серебра из 1 кг морской воды.

Основными отличительными особенностями морской воды являются:

- высокая ионная сила, имеющая довольно постоянное значение: 0,7 моль/л при солености воды 35 г/л, в то время как в пресных водах значения ионной силы не превышают $10^{-3} - 10^{-4}$ моль/л;
- высокое содержание ионов натрия и хлорид-ионов;
- постоянство относительных концентраций главных ионов во всех океанах, при этом включение гидрокарбонат-ионов и ионов кальция в биотический круговорот приводит к вертикальному градиенту их отношений к другим ионам.

Процессы закисления водоемов

Выпадение осадков с повышенной кислотностью ($\text{pH} < 5,6$) может приводить к существенному изменению экологического состояния природных водоемов.

Вначале поступающие кислотные воды не меняют pH воды, так как ионы H^+ связываются с ионами HCO_3^- , образуя H_2CO_3 .

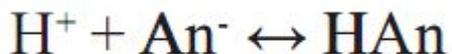
Пока щелочность не уменьшится в 10 раз, т. е. до значения порядка 0,1 ммоль/л, pH в водоеме сохраняется постоянным.

Первая стадия закисления – щёлочность снижается до значения 0,1 ммоль/л

Вторая стадия - pH не поднимается выше 5,6 в течение года

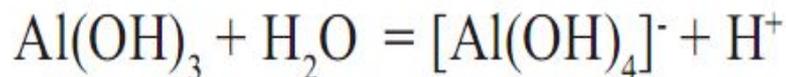
На **третьей стадии** закисления водоема pH стабилизируется на значении около 4,5, что связано с присутствием в воде гумусовых веществ и соединений алюминия.

Гумусовые вещества поступают в водоемы с частицами почвы, приносимыми поверхностным стоком. Анионы слабых гумусовых кислот, стабилизируют pH , связывая ионы водорода:

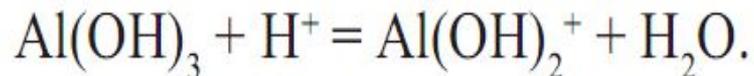


Источниками соединений алюминия в природных водах являются его минералы, из которых наиболее распространен гиббсит $\text{Al}(\text{OH})_3$.

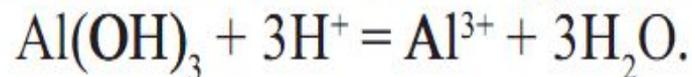
При $\text{pH} > 7$ в растворе преобладают гидроксокомплексы алюминия, образующиеся в соответствии с уравнением



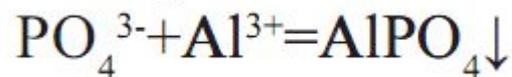
При $\text{pH} 5,6$ растворение преимущественно идет по реакции



При низких значениях pH (меньше 4,5) растворение гиббсита происходит в основном в соответствии с уравнением



При закисления водоемов уменьшается содержание в воде элементов питания, в частности, за счет удаления фосфатов в донные осадки в результате связывания в малорастворимое соединение с алюминием по реакции



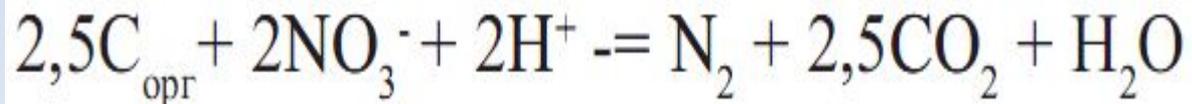
РЕДОКС-БУФЕРНОСТЬ ПРИРОДНЫХ ВОД

Природные воды характеризуются понятием редокс-буферности (или редокс-ёмкости), аналогичным понятию кислотно-основной буферности.

Под **редокс-буферностью** понимают способность системы сохранять постоянное значение редокс-уровня за счет присутствия соединений, способных окисляться или восстанавливаться при поступлении в систему небольших количеств окислителей или восстановителей.

В природных водах, контактирующих с атмосферным или почвенным воздухом, содержащим кислород, значение практически всегда остается ВЫСОКИМ.

Денитрификация. Это сложная серия реакций, происходящих в процессе жизнедеятельности бактерий, использующих для окисления органического вещества до CO_2 кислород нитрат-ионов. В результате этих реакций нитрат-ионы, являющиеся важными питательными веществами природных вод, превращаются в биологически инертный молекулярный азот, что отражается схемой



Восстановление сульфатов, или сульфат-редукция. В ходе этих реакций бактерии используют для окисления органического вещества кислород сульфат-ионов, образуя в качестве продуктов жизнедеятельности сульфидные формы:



Ферментация. Реакции ферментации представляют собой протекающие при участии микроорганизмов процессы разрушения органических веществ с образованием новых более простых органических соединений. Брутто-уравнение бактериальной ферментации выглядит следующим образом:



Самой простой и одной из наиболее важных реакций этого типа является реакция образования метана

