

Федеральное агентство по образованию

Государственное образовательное учреждение высшего
профессионального образования

Владимирский государственный университет

Е.П. ГРИШИНА

ОСНОВЫ ХИМИИ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Часть 2

Химические процессы в гидросфере

Учебное пособие

Владимир 2008

УДК 54:504
ББК 24:28.081

Рецензенты:

Кандидат химических наук, доцент кафедры химии
Владимирского государственного педагогического университета
Н.П.Шулаев

Кафедра химии Владимирского государственного педагогического
университета, зав. кафедрой доктор медицинских наук, профессор
Ларионов Н.П.

Гришина Е.П.

Основы химии окружающей среды. Часть 2. Химические процессы в гидросфере/ Владим. Гос. Ун-т. Владимир, 2005, 48 с.

Рассмотрены основные вопросы химии гидросферы: факторы формирования состава природных вод, химические процессы, происходящие в поверхностных водоемах, в мировом океане и подземных водах, последствия антропогенного воздействия на гидросферу.

Предназначено прежде всего для студентов направления бакалавриата«Химия», а также специальности «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов», изучающих курс «Химия окружающей среды» в цикле специальных дисциплин, а также может быть полезно широкому кругу читателей, интересующихся проблемами охраны окружающей среды и экологии.

Илл.11. Табл.8. Библиогр.: 9 назв.

1. Общая характеристика гидросферы

Согласно традиционному определению, *гидросфера – прерывистая водная оболочка Земли, расположенная между атмосферой и твердой земной корой (литосферой), представляющая собой совокупность океанов, морей и поверхностных вод суши*. В более широком смысле гидросфера понимается как *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.

Для гидросферы в целом характерен постоянный обмен веществом и энергией с литосферой и атмосферой. С термодинамической точки зрения гидросфера представляет собой открытую термодинамическую систему.

Общее количество воды на планете оценивается в пределах $(1,5 - 2,5) \cdot 10^{18}$ т; объем - $(1,5 - 2,5) \cdot 10^9$ км³. Распределение запасов воды в гидросфере представлено в таблице 1.:

Таблица 1

Распределение запасов воды в гидросфере

Виды вод	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	$2 \cdot 10^{-4}$

Основное количество воды на Земле содержится в Мировом океане. Общие запасы пресной воды не превышают 2,53% общих запасов.

2. Физико-химические свойства и роль воды в биосфере

Вода играет исключительно важную роль в поддержании жизни на Земле благодаря комплексу ряда специфических физико-химических свойств. При реально существующих на Земле диапазонах атмосферного давления и температуры вода может находиться в разных агрегатных состояниях. В этом отношении вода существенно отличается от других веществ, которые в естественных условиях находятся преимущественно в

одном агрегатном состоянии (твердые минералы, металлы, газообразные компоненты атмосферы). Зависимость агрегатного состояния воды от давления и температуры отражается ее фазовой диаграммой (рис.1)

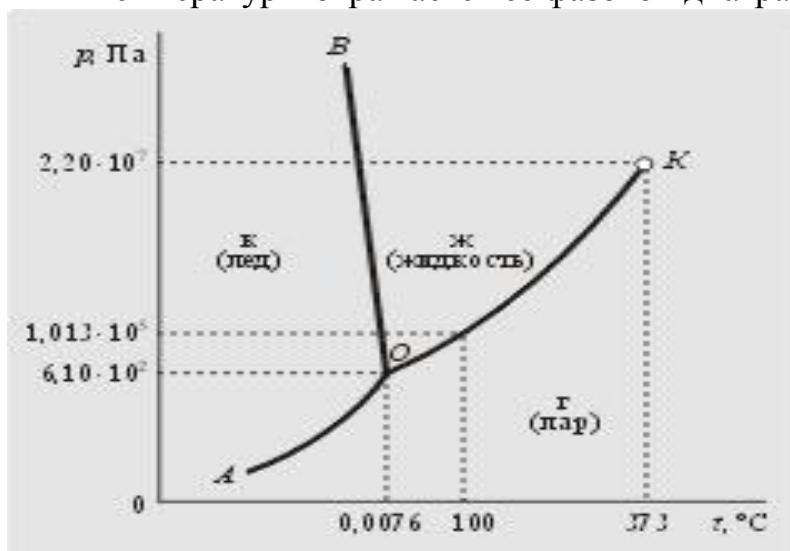


Рис.1 Фазовая диаграмма воды

Диаграмма состояния воды иллюстрирует «аномалии» воды, оказывающие огромное влияние на природные условия планеты.

Вода имеет необыкновенно высокие температуры кипения и замерзания по сравнению с водородными соединениям электронных аналогов кислорода – H_2S , H_2Se , H_2Te , что и определяет возможность существования воды на Земле как в жидком, так и в газообразном и твердом состоянии.

Температура кипения и замерзания воды зависят от давления. При нормальном атмосферном давлении (101,3 КПа) точки кипения и замерзания соответствуют $100\text{ }^{\circ}C$ и $0\text{ }^{\circ}C$. Температура кипения снижается с уменьшением давления. При реальном атмосферном давлении на Земле пресная вода замерзает при температуре около $0\text{ }^{\circ}C$. На максимальных глубинах в океане (около 11 км), где давление превышает 10^8 Па (1000 атм), температура замерзания пресной воды составляла бы примерно минус $12\text{ }^{\circ}C$. В свою очередь к снижению температуры замерзания морской воды приводит увеличение ее солёности (рис.3).

Другая «аномалия» воды проявляется в температурной зависимости ее плотности. Зависимость плотности химически чистой воды от температуры представлена в таблице 2.

Таблица 2

Зависимость плотности химически чистой жидкой воды от температуры при нормальном давлении

	Температура, $^{\circ}C$									
	0	1	2	3	4	5	10	15	20	30
ρ , кг/м ³	999,87	999,93	999,97	999,99	1000	999,99	999,73	999,13	998,23	995,68

Температурная зависимость плотности воды характеризуется максимумом плотности при температуре 4⁰С, в то время как для других жидкостей характерно уменьшение плотности во всем интервале от температуры замерзания до температуры кипения.

Плотность воды в твердом состоянии меньше, чем в жидком, что не характерно для подавляющего большинства других веществ. При 0⁰С плотность льда составляет 916,7 кг/м³, при минус 20⁰С – 920 кг/м³.

Особенности изменения плотности воды связаны с перестройкой молекулярной структуры воды

Эти две «аномалии» воды имеют огромное гидрологическое значение: лед из-за более низкой плотности остается на поверхности воды; водоемы не промерзают до дна, так как охлажденная до температуры ниже 4⁰С вода становится менее плотной и поэтому остается в поверхностном слое.

Плотность воды изменяется также в зависимости от содержания в ней растворенных веществ и увеличивается с ростом солености. Плотность морской воды при нормальном давлении может достигать 1025 – 1033 кг/м³. Увеличение солености приводит также к понижению температуры наибольшей плотности.

Соотношения между температурой наибольшей плотности и температурой замерзания влияют на характер процесса охлаждения воды и вертикальной конвекции – перемешивания, обусловленного различиями в плотности. Охлаждение воды в результате теплообмена с воздухом приводит к увеличению плотности воды и опусканию вниз более плотной воды, на место которой поднимаются более теплые и менее плотные воды. Однако для пресных и солоноватых вод, имеющих соленость менее 24‰, этот процесс продолжается лишь до момента достижения температуры наибольшей плотности. Дальнейшее охлаждение воды ведет к уменьшению ее плотности, и вертикальная конвекция прекращается.

Удельная теплоемкость воды – 4190 Дж/(кг · град) выше, чем почти у всех твердых и жидких веществ. Благодаря огромной теплоемкости, Мировой океан сглаживает колебания температуры и перепад температур от экватора до полюса составляет всего около 30⁰.

Теплота плавления твердой воды(льда) составляет 6,012 кДж/моль, что значительно выше соответствующих значений для других веществ. Фазовые переходы (таяние снега и льда, замерзание воды) сопровождаются соответственно значительным поглощением и выделением энергии (при замерзании 1 м³ воды выделяется теплота примерно столько же, что и при сжигании 10 кг угля). Благодаря высокой теплоте плавления на Земле растягиваются во времени и сглаживаются сезонные переходы.

Теплота испарения воды (при 0⁰С – 2,5·10³ кДж/кг, при 100⁰С – 2,26·10³ кДж/кг) также имеет аномально высокое значение. Это приводит к тому, что большая часть солнечной энергии, достигающей Земли, расходуется на испарение воды, тем самым препятствуя перегреву земной поверхности. Конденсация паров воды в атмосфере сопровождается

выделением тепла. Изменение температуры воздуха является причиной атмосферных циркуляций.

Поверхностное натяжение воды максимально среди жидких веществ (за исключением ртути). Высокое значение поверхностного натяжения приводит к появлению на водной поверхности ряби и волн уже при слабом ветре, в результате чего сильно возрастает площадь контакта с атмосферой и интенсифицируются процессы теплопередачи и газообмена.

С высоким поверхностным натяжением воды связано и действие капиллярных сил, благодаря которым вода может подниматься на высоту до 10-12 метров от уровня грунтовых вод.

Благодаря высокому значению *диэлектрической постоянной* вода является универсальным полярным растворителем, обладающим высокой растворяющей способностью по отношению к веществам с ионной и полярной связью. Поэтому в природе вода встречается всегда в виде растворов.

3. Состав природных вод

Средний состав природных вод близок к составу океанической воды. В океанической воде обнаруживаются почти все химические элементы, но 99,78 % массы приходится всего на 8 элементов (табл.3).

Таблица 3

Средний элементный 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:

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

Среди факторов, определяющих формирование химического состава природных вод принято выделять главные и второстепенные, а также прямые и косвенные факторы. Главные – определяют содержание главных анионов и катионов. Второстепенные – вызывают появление некоторых особенностей данной воды (цвета, запаха). Прямые факторы связаны с химическим составом контактирующих с данной природной водой веществ (минералов, горных пород, почв) и оказывают непосредственное влияние на

состав воды, косвенные факторы (температура и давление) оказывают влияние на состав природных вод опосредованно, влияя на растворимость веществ в воде.

Компоненты химического состава природных вод в гидрохимии принято делить 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^- (CO_3^{2-}). Ионный состав природных вод в основном определяется растворением таких минералов как галит ($NaCl$), гипс ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), кальцит ($CaCO_3$) и доломит ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$). Среднее содержание главных ионов в различных природных водах представлено в таблице 4.

Таблица 4

Среднее содержание основных компонентов ионного состава природных вод

Компонент	Содержание, млн ⁻¹ (мас.)		
	Воды мирового океана	Речная вода	Дождевая вода
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

По результатам многочисленных анализов морской воды установлено, что в открытом океане соотношения между концентрациями главных ионов остаются примерно постоянными независимо от их абсолютных значений (закон Дитмара). В порядке убывания концентраций в морской воде катионы и анионы составляют следующие ряды:

катионы: $Na^+ > Mg^{2+} > Ca^{2+} > K^+ \gg \dots$

анионы: $Cl^- > SO_4^{2-} > HCO_3^- > Br^- \gg \dots$

На основании закона Дитмара возможно определение ионного состава океанической воды по экспериментально определенному значению для одного компонента. Для этих целей обычно используют экспериментально определяемую величину хлорности воды. Хлорность воды выражается массой (в граммах) количества ионов хлора, эквивалентного сумме ионов галогенов, осаждаемых из 1 кг воды нитратом серебра.

Содержание главных ионов и их количественные соотношения в пресных поверхностных водах и атмосферных осадках изменяется 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 и константами Генри:

$$C_{i, \text{p-p}} = K_{\text{Гi}} P_i$$

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. Также к биогенным веществам относятся соединения кремния, находящиеся в воде в виде коллоидных или истинно растворенных форм кремниевой и поликремниевых кислот, и соединения железа, в основном в виде гидроксида (+3) и в виде комплексов железа (+3) с органическими кислотами. Наиболее важными источниками биогенных веществ являются внутриводоемные процессы и поступление с поверхностным стоком, атмосферными осадками и сточными водами.

4. Микроэлементы. К этой группе относятся все катионы металлов, кроме главных ионов и железа, такие как Cu^{2+} , Mn^{2+} и др., а также анионы, встречающиеся в водоемах в малых концентрациях (Br^- , F^- , I^- 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, ароматические соединения, углеводы, белки, аминокислоты, амины и др. В виду сложности определения индивидуальных органических веществ, их многообразия и малых концентраций, для количественной характеристики содержания биогенных веществ используют косвенные показатели: общее содержание $C_{\text{орг.}}$, $N_{\text{орг.}}$, $P_{\text{орг.}}$, перманганатную или бихроматную окисляемость воды, биохимическое

потребление кислорода. Обычно содержание РОВ в поверхностных водоемах не превышает 0,1 мг/л.

По происхождению органические вещества делятся на две группы: продукты метаболизма и биохимического распада остатков организмов и вещества, поступающие с поверхностными стоками, атмосферными осадками и сточными водами. Вещества первой группы характерны для вод морей, озер и водохранилищ, второй – для речных вод.

Круговорот РОВ в водоеме может быть представлен следующей схемой, изображенной на рисунке 2.

Основной вклад в РОВ вносят фульвокислоты (высокомолекулярные азотсодержащие органические кислоты, растворимые в воде как и их соли). Особенно велико содержание этих веществ в поверхностных водах северных регионов (до 100 мг/л в воде гумифицированных рек), с чем связана характерная коричневая окраска таких вод.

6. Токсичные загрязняющие вещества, попадающие в воду из антропогенных источников Это соединения тяжелых металлов, нефтепродукты, хлорорганические соединения, СПАВ и др.

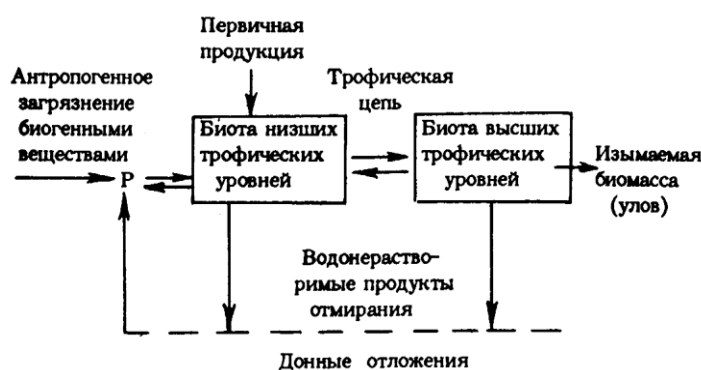


Рис. 2. Круговорот растворимых органических веществ в воде водоема

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) и седиментарных (оседающих) частиц размером 1 – 3 мк, а также микропузырьков газа. Седиментарные частицы как правило состоят из минерального ядра и органического слоя, т.е. представляют собой органоминеральный комплекс. В качестве зародышей образования взвешенных веществ в природных водах чаще всего выступают частицы SiO₂ и CaCO₃.

Помимо твердых частиц и микропузырьков газа толща воды содержит множество микроорганизмов, образующих отдельную фазу биоты, находящуюся в равновесии с абиотической средой.

Природная вода, таким образом, представляет собой многофазную гетерогенную систему, обменивающуюся веществом и энергией с сопредельными средами: водными объектами, атмосферой, донными отложениями и с биологической составляющей.

4. Классификация природных вод

Существуют несколько способов классификации природных вод, в основу которых положены те или иные характеристики химического состава воды.

Важной характеристикой природных вод, определяющей возможности их использования, и используемой для классификации, является значение жесткости воды (табл.5). 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 воде (в мэкв/л) катионов жесткости. Величина общей жесткости может быть рассчитана по формуле:

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

В общей жесткости воды выделяют карбонатную и некарбонатную жесткость. *Карбонатная жесткость* воды представляет собой ту часть общей жесткости, которая эквивалентна содержанию в воде карбонат- и гидрокарбонат-ионов. Также различают жесткость временную (устраняемую кипячением) и постоянную (неустраняемую кипячением). *Временная жесткость* отвечает содержанию в воде гидрокарбонатов кальция и магния. При кипячении воды происходит удаление катионов этих металлов в составе образующихся малорастворимых карбонатов:



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

В качестве единицы измерения жесткости воды в России используется моль (жесткости) на кубический метр, численно равный мэкв/л.

Таблица 5

Классификация природных вод по величине общей жесткости

Общая жесткость , моль/м ³	Группа
< 1,5	Очень мягкая
1,5 – 3,0	Мягкая
3.0 – 5,4	Средней жесткости
5.4 – 10,7	Жесткая
> 10,7	Очень жесткая

Более общим признаком, используемым для классификации, является величина общей минерализации воды. Эта классификация (табл.4) является одной из наиболее распространенных.. Величина *общей минерализации воды*

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

Таблица 6

Классификация природных вод по величине общей минерализации

Минерализация, г/л	Наименование вод
<0,2	Ультрапресные
0,2 – 0,5	Пресные
0,5 – 1,0	С повышенной минерализацией
1 – 3	Солонеоватые
3 – 10	Соленые
10 – 35	С повышенной соленостью
35 – 50	Переходные к рассолам
50 - 400	Рассолы

В гидрохимии широкое распространение получила классификация природных вод, основанная на различии преобладающих в воде анионов и катионов (классификация О.А.Алекина). Согласно этой классификации воды делятся по преобладающему аниону на три класса:

- *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 жэтого класса сильно минерализованы.
- *класс сульфатных вод*, которые по распространению и минерализации занимают промежуточное место.

Каждый класс вод подразделяется по преобладающему катиону на три группы: *кальциевую, натриевую, магниевую*. Группы в свою очередь делятся на типы в соответствии с количественными соотношениями ионов в воде (в моль-экв/л).

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^- .

Воды *второго типа* характеризуются соотношениями концентраций ионов: $c(\text{HCO}_3^-) + c(1/2\text{SO}_4^{2-}) > c(1/2\text{Mg}^{2+}) + c(1/2\text{Ca}^{2+}) > c(\text{HCO}_3^-)$. К этому типу относятся подземные воды, воды рек и озёр с малой и средней минерализацией.

Для *третьего типа* воды характерны соотношения концентраций: $c(1/2\text{Mg}^{2+}) + c(1/2\text{Ca}^{2+}) > c(\text{HCO}_3^-) + c(1/2\text{SO}_4^{2-})$ и $c(\text{Cl}^-) > c(\text{Na}^+)$ 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 приведена на рисунке 3.



Рис.3. Схема классификации природных вод по О.А.Алекину

Наиболее подробной классификацией природных вод является геохимическая классификация вод природных ландшафтов А.И.Перельмана. В этой классификации классы вод выделяются в соответствии с сочетанием окислительно-восстановительных и кислотно-основных условий. По окислительно-восстановительным условиям в ландшафтах выделяются воды с окислительной и восстановительной обстановкой.

Окислительная обстановка имеет место в водах, содержащих растворенный кислород. Такие воды называются кислородными, они 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 сероводородные (содержащие H_2S , HS^- и местами S^{2-}) и глеевые (не содержащие сероводорода, гидросульфид- и сульфид- ионов). Для сероводородных вод характерно образование малорастворимых сульфидов железа и других тяжелых металлов.

По щелочно-кислотным условиям в классификации Перельмана выделяются воды «сильнокислые» ($pH < 3-4$); «кислые и слабокислые» (pH от 3-4 до 6,5); «нейтральные и слабощелочные» (pH от 6,5 до 8,5) и

«сильнощелочные» ($\text{pH} > 8,5$). Сильнокислые воды, содержащие серную кислоту образуются в результате окисления пирита FeS_2 и других дисульфидов, в вулканических районах встречаются и солянокислые воды. Сильнокислые воды получили довольно большое распространение в техногенных ландшафтах. Кислотность слабокислых вод чаще всего обусловлена разложением органических веществ, приводящим к поступлению в воду углекислого газа, фульвокислот и других органических кислот. Такие воды исключительно широко распространены в гумидных ландшафтах (областях с избыточным увлажнением). Нейтральными и слабощелочными обычно являются воды аридных ландшафтов (областей с малым количеством осадков), воды, находящиеся в контакте с известняками и изверженными породами. Углекислый газ, образующийся в этих водах при разложении органических веществ, полностью нейтрализуется кальцитом (CaCO_3) и другими минералами кальция, а также минералами магния, натрия и калия, которыми богаты почвы и породы. К нейтральным и слабощелочным относятся также воды морей и океанов. Сильнощелочные воды обычно обязаны своей реакцией присутствию гидрокарбоната натрия, реже – карбоната натрия.

В каждом из трех классов вод, выделенным по окислительно-восстановительным условиям, щелочно-кислотные условия могут быть различны. Поэтому с учетом этих двух оснований классификации выделяются всего 12 классов вод (таблица 5). При этом в одном и том же ландшафте разные воды могут относиться к различным классам: грунтовые воды – к одному, почвенные – к другому, речные – к третьему и т.д.

Таблица 7

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

Щелочно-кислотные условия	Окислительно-восстановительные условия		
	Кислородные воды	Глеевые водв	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

Внутри геохимических классов классификация вод продолжается далее по ряду признаков.

- По величине общей минерализации выделяются семейства вод от ультрапресных до рассолов.
- По содержанию растворимых органических веществ (РОВ) выделяются в свою очередь четыре рода вод: воды, богатые РОВ гумусового ряда (распространены в гумидных ландшафтах); воды, богатые РОВ нефтяного

ряда (в ландшафтах лостаточно редки), и воды, бедные РОВ (воды аридных ландшафтов, воды некоторых горных рек и высокогорных озер); воды, промежуточные по содержанию РОВ.

- По ионному составу выделяются три вида вод: гидрокарбонатные, сульфатные и хлоридные, которые в свою очередь разделяются на типы (по преобладающему катиону) и группы (в соответствии с ионными соотношениями в эквивалентах). Ионный состав определяет, в частности, практическое использование вод – пригодность для водоснабжения, орошения, лечения болезней и т.д.

Для характеристики содержания в природных водах макрокомпонентов и примесей используются единицы массовой концентрации: г/л, мг/л, мкг/л, промилле (‰) - тысячные доли, миллионные доли (млн^{-1}), а также единицы молярной и эквивалентной концентрации (моль/л, ммоль-экв/л, ‰-экв.).

Значениями содержания компонентов в соответствующих единицах связаны соотношениями:

$$c_i(\text{‰}) = c_i'(\text{млн}^{-1}) \cdot 10^{-3}$$

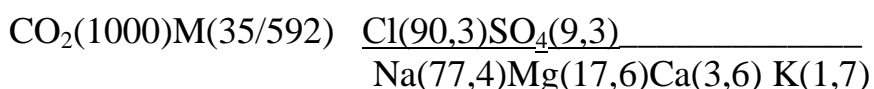
$$c_i''(\text{моль/л}) = c_i(\text{‰}) \cdot \rho(\text{кг/л}) \cdot 1000 / M_i(\text{г/моль})$$

$$c_i'''(\text{моль-экв/л}) = c_i(\text{моль/л}) / f_i, \text{ где } f_i - \text{ фактор эквивалентности.}$$

Концентрация в ‰-экв. представляет собой отношение количества (ммоль-экв.) данного компонента к общему количеству (ммоль-экв.) ионов данного знака в единице объема раствора.

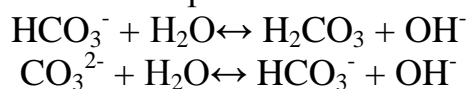
В гидрохимии состав природных вод принято представлять в виде формулы, представляющей собой дробь, в числителе которой в порядке уменьшения концентраций (в ‰-экв.) записываются анионы, а в знаменателе – катионы. В скобках после формул анионов указываются численные значения концентраций; в формулу вносятся только ионы, содержание которых превышает 1‰-экв. Слева перед дробью записываются формулы содержащихся в воде растворимых примесей (обычно газообразных) с указанием в скобках их содержания в мг/л, затем микроэлементов, если они представляют геохимический интерес. Далее указывается округленное значение величины общей минерализации (M , г/л), деленное на значение суммарного содержания в растворе анионов (в ммоль экв./л). Справа от дроби записываются значения рН воды и ее окислительно-восстановительный потенциал (Eh), если эти показатели известны.

Например,



5. 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:



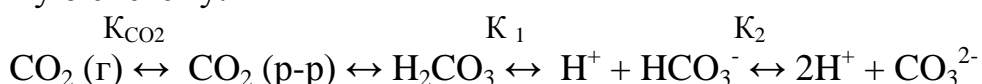
Остальные ионы, присутствующие в воде в заметных количествах (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^-), на pH раствора влияния не оказывают.

5.1. Карбонатная система и pH природных вод

Для большинства природных вод, таким образом, при $\text{pH} \approx 7$, в соответствии с принципом электронейтральности, соблюдается соотношение:

$$[\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-]$$

Находящиеся в природных водах неорганические соединения углерода взаимосвязанные системой равновесий, образуют так называемую карбонатную систему:



Равновесия в этой системе характеризуются константами:

$$K_{\text{CO}_2} = a(\text{CO}_2(\text{р-р})) / p(\text{CO}_2) = a(\text{H}_2\text{CO}_3) / p(\text{CO}_2) \quad (5.1)$$

$$K_1 = a(\text{H}^+) \cdot a(\text{HCO}_3^-) / a(\text{H}_2\text{CO}_3) \quad (5.2)$$

$$K_2 = a(\text{H}^+) \cdot a(\text{CO}_3^{2-}) / a(\text{HCO}_3^-) \quad (5.3)$$

Значения констант при 298К составляют:

$$K_{\text{CO}_2} = 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}, K_1 = 4,45 \cdot 10^{-7}, K_2 = 4,69 \cdot 10^{-11}$$

Зависимость соотношения активных концентраций компонентов карбонатной системы (в мольных долях) от pH природной воды, вычисляемая путем решения системы уравнений (1) – (3) при различных значениях pH отражается распределительной диаграммой (рис.4).

Карбонатная система природных вод при значениях $\text{pH} < 8,34$ ($\text{pH} < \frac{1}{2} \text{p}K_1 \text{p}K_2$) представлена практически только растворенным диоксидом углерода и гидрокарбонат-ионами, мольные доли которых одинаковы при $\text{pH} = \text{p}K_1 = 6,35$. При значениях $\text{pH} > 8,34$ значимые компоненты карбонатной системы – гидрокарбонат- и карбонат- ионы, мольные доли которых одинаковы при $\text{pH} = \text{p}K_2 = 10,33$.

При оценке pH атмосферной влаги в отсутствие влияющих на кислотность загрязняющих веществ, следует учитывать диссоциацию угольной кислоты только по первой ступени (ввиду существенного различия констант диссоциации K_1 и K_2). Из уравнений (1), (2) следует, что при постоянном парциальном давлении углекислого газа над раствором и при отсутствии других анионов активность ионов водорода в растворе обратно пропорциональна концентрации гидрокарбонат-ионов.

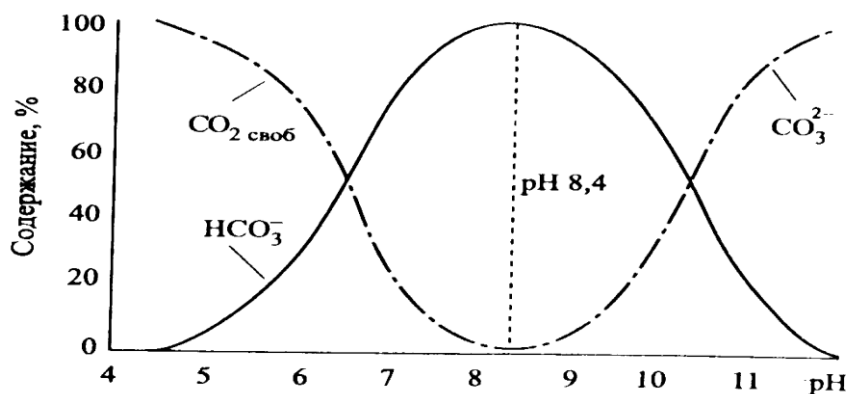


Рис. 4. Распределительная диаграмм карбонатной системы природных вод

Поскольку при диссоциации H_2CO_3 ионы HCO_3^- и ионы водорода образуются в эквимольных количествах, а коэффициенты активности ввиду низкой концентрации ионов могут быть приняты равными единице, уравнение (2) можно представить в виде:

$$K_1 = [\text{H}^+]^2 / [\text{H}_2\text{CO}_3] \quad (5.4)$$

Концентрацию H_2CO_3 , которая составляет в водном растворе не более 1% от суммы концентраций CO_2 и H_2CO_3 , из-за трудности разделения этих составляющих при экспериментальном определении принято отождествлять с концентрацией растворенного диоксида углерода. С учетом этого и зависимости, определяемой уравнением (5.1), уравнение (5.4) принимает вид:

$$K_1 = [\text{H}^+]^2 / [\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{H}^+]^2 / [\text{CO}_2]_{(p-p)} = [\text{H}^+]^2 / (K_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{CO}_2}) \quad (5.5)$$

Полученное соотношение позволяет рассчитать pH раствора атмосферных осадков при заданном парциальном давлении углекислого газа. При среднем содержании углекислого газа в воздухе 0,034 об. % и при отсутствии других растворимых примесей, оказывающих влияние на концентрацию ионов водорода, для температуры 25 °С значение pH атмосферной влаги составляет:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\lg a(\text{H}^+) = -\lg (K_{\text{CO}_2} \cdot K_1 \cdot P_{\text{CO}_2})^{1/2} = 1/2 (\text{p}K_{\text{CO}_2} + \text{p}K_1 - \lg p_{\text{CO}_2}) = \\ &= 1/2 (1,47 + 6,35 - \lg 3,4 \cdot 10^{-4}) = 5,64 \end{aligned}$$

Атмосферные осадки, имеющие более низкое значение pH, выпадающие как правило, в регионах, испытывающих загрязнение атмосферного воздуха кислотообразующими веществами (в основном, диоксидом серы и оксидами азота), называют *кислотными осадками*.

5.2. Влияние растворения карбонатов на pH природных вод

Карбонаты, широко распространены в донных отложениях водных объектов. Наиболее распространенный из них – карбонат кальция CaCO_3 встречается в виде двух кристаллических форм – кальцита и арагонита.

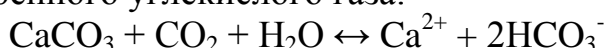
Кальцит более распространен и характерен для осадков, образующихся в холодных водах. Арагонит является метастабильной формой, образуется в теплых водах и постепенно переходит в кальцит.

Равновесие в системе $\text{CaCO}_3 \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$ характеризуется константами (приводятся значения для температуры 25 °C):

$$K_{\text{CaCO}_3, \text{ кальцит}} = a(\text{Ca}^{2+}) \cdot a(\text{CO}_3^{2-}) = 10^{-8,34} \quad (6.1)$$

$$K_{\text{CaCO}_3, \text{ арагонит}} = a(\text{Ca}^{2+}) \cdot a(\text{CO}_3^{2-}) = 10^{-8,16} \quad (6.2)$$

Вследствие малой растворимости непосредственное растворение карбоната кальция в воде не играет существенной роли. В природных водоемах карбонаты переходят в раствор в заметных количествах только при наличии в воде растворенного углекислого газа:



Образующиеся анионы включаются в систему карбонатных равновесий, определяющих рН раствора.

Активности ионов кальция и гидрокарбонат-ионов в водном растворе связаны соотношением:

$$a(\text{Ca}^{2+}) = \frac{1}{2} a(\text{HCO}_3^-) \gamma(\text{Ca}^{2+}) / \gamma(\text{Ca}^{2+}) \quad (6.3),$$

вытекающим из уравнения электронейтральности:

$$2[\text{Ca}^{2+}] = [\text{HCO}_3^-]$$

В природных водах, находящихся в равновесии с кальцитом, зависимость активности ионов водорода от парциального давления углекислого газа над раствором выражается соотношением, вытекающим из решения системы уравнений (5.1) – (5.5), (6.1) и (6.2):

$$(a_{\text{H}^+})^3 = (p_{\text{CO}_2})^2 (K_1)^2 (K_{\text{CO}_2})^2 K_2 \gamma_{\text{Ca}^{2+}} / (2K_{\text{CaCO}_3} \gamma_{\text{HCO}_3^-})$$

Для большей части поверхностных вод на Земле парциальное давление углекислого газа над раствором составляет от 10^{-2} до $10^{-3,5}$ атм. В этих условиях при равновесии с карбонатными породами рН поверхностных вод имеет значения от 7,3 до 8,4.

Соотношение между концентрацией $[\text{Ca}^{2+}]$ и p_{CO_2} , получаемое также из уравнений (5.1) – (5.5), (6.1) и (6.2) нелинейно:

$$[\text{Ca}^{2+}]^3 = (p_{\text{CO}_2}) K_1 K_{\text{CaCO}_3} (K_{\text{CO}_2}) / (4 K_2 \gamma_{\text{Ca}^{2+}} \gamma_{\text{HCO}_3^-}),$$

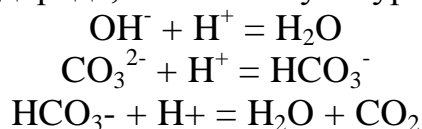
При смешении природных вод, равновесных с карбонатом кальция, но имеющих различное парциальное давление углекислого газа над раствором, получаемая система оказывается неравновесной по карбонату кальция, в результате чего при смешении таких вод происходит либо осаждение кальцита (при $a(\text{Ca}^{2+}) \cdot a(\text{CO}_3^{2-}) > K_{\text{CaCO}_3}$), либо его растворение (при $a(\text{Ca}^{2+}) \cdot a(\text{CO}_3^{2-}) < K_{\text{CaCO}_3}$).

5.3. Щелочность природных вод

Наличие в природных водах карбонатных веществ определяет одну из важнейших их особенностей - способность нейтрализовать ионы водорода. Эта способность характеризуется *щелочностью* 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 химические реакции, протекающие в природном водоеме при нейтрализации ионов водорода, соответствуют уравнениям:



Экспериментально щелочность (ммоль-экв/л) определяется титрованием пробы воды хлороводородной кислотой. Концентрация гидроксильных ионов и карбонатов (*карбонатная щелочность* воды) определяется титрованием до точки перехода окраски фенолфталеина (рН=8,3), а общая щелочность - титрованием до точки перехода окраски метилового оранжевого (рН=4,5).

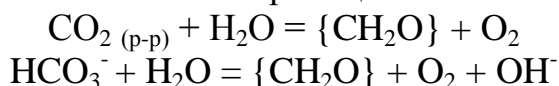
$$\begin{aligned}Щ_{карб.} &= [CO_3^{2-}] + [OH^-] \\Щ_{общ.} &= [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-]\end{aligned}$$

Вода, имеющая рН ниже 4,5 характеризуется как вода с нулевой щелочностью.

Щелочность характеризует «резервную емкость» воды в отношении способности нейтрализовать ионы водорода и играет определяющую роль в предотвращении закисления водоемов при поступлении в них кислых осадков и стоков.

Для поверхностных водоемов, находящихся в равновесии с карбонатом кальция и диоксидом углерода воздуха, рН которых должен находиться в интервале 7,3 – 8,4, значение щелочности в соответствии с распределительной диаграммой определяется концентрацией гидрокарбонат-ионов, и составляет примерно 1 ммоль/л.

От щелочности природных вод (от содержания CO_2 и HCO_3^-) зависит количество синтезируемых в процессе фотосинтеза органических соединений в соответствии со схемами реакций:



Протекание реакций фотосинтеза в отсутствие достаточного поступления в раствор углекислого газа может сопровождается значительным увеличением рН (до 10 и выше).

5.4. Карбонатные равновесия в океане

Химический состав морской воды значительно отличается от состава пресных вод и это различие оказывает влияние на ее свойства.

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.

Хлорностью 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.

Величина ионной силы воды морей и океанов может быть определена как функция хлорности:

$$I = 0,0147 + 0,03592 \text{ Cl}\% + 0,000068 (\text{Cl}\%)^2.$$

При расчете равновесий в морской воде из-за трудностей определения коэффициентов активности карбонат и гидрокарбонат- ионов, которые сильно зависят от величины хлорности, пользуются так называемыми смешанными константами диссоциации угольной кислоты:

$$K_1' = K_1 / \gamma(\text{HCO}_3^-) = a_{\text{H}^+} \cdot [\text{HCO}_3^-] / (a_{\text{CO}_2} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}})$$

$$K_2' = K_1 \cdot \gamma(\text{HCO}_3^-) / \gamma(\text{CO}_3^{2-}) = a_{\text{H}^+} \cdot [\text{CO}_3^{2-}] / [\text{HCO}_3^-]$$

Значения этих констант зависят от температуры и хлорности воды и рассчитываются по эмпирическим уравнениям вида:

$$K_1' = K_1 + a_1 \text{ Cl}\% - b_1 T + c_1 T^2$$

$$K_2' = K_2 + a_2 \text{ Cl}\% - b_2 T + c_2 T^2$$

Протекание процессов растворения и осаждения карбоната кальция в карбонатной системе морских вод зависит от парциального давления углекислого газа, температуры, а также от солености воды и гидростатического давления.

Обычно в океане выделяют четыре зоны по глубине с различной степенью насыщенности воды карбонатом кальция:

1. Поверхностный слой до глубины 300 – 800 м отличается значительным пересыщением вследствие высоких температур и низкого парциального давления углекислого газа.
2. Глубинный интервал 1500 – 2000 характеризуется возможностью недонасыщения из-за увеличения парциального давления углекислого газа, вызванного разложением органического вещества.
3. Зона на глубине 3500 – 4500 м отвечает состоянию, близкому к равновесному.
4. На больших глубинах (от 3500 -4500 м до дна) вода недонасыщена относительно карбоната кальция из-за высокого гидростатического давления. Абиогенное осаждение карбоната кальция в океане достаточно ограничено и привязано к географически и геохимически необычным условиям. Примером может служить осаждение арагонита в мелких теплых водах Багамских островов и Персидского залива. Основную же роль в удалении ионов Ca^{2+} и HCO_3^- из морской воды играет биологический вынос в составе скелетного материала живых организмов, формирующего коралловые рифы в тропических и субтропических водах, а также карбонатные илы, состоящие из скелетов зоопланктона. Распределение морских илов контролируется, с одной стороны, доступность питательных веществ для поддержания популяции фитопланктона. С другой стороны, значительно большее значение имеет растворение частиц при их осаждении в глубинные воды, где концентрация углекислого газа возрастает в результате разложения органического вещества. Также на глубине растворению карбоната кальция способствует падение температуры и увеличение давления.

Глубина, на которой скорость поступления биогенного CaCO_3 равна скорости его растворения, носит название «глубина компенсации кальцита». Около 80% CaCO_3 , оседающего в глубинные воды, распадается либо в процессе транспорта через столб воды, либо на дне.

5.5. 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, т. к. 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.

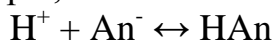
Когда щелочность снижается до значений менее 0,1 ммоль/л, наступает первая стадия закисления, которая характеризуется возможностью сильного снижения pH в периоды обильного поступления кислых вод (осенью и весной).

В водоемах, находящихся в состоянии второй стадии закисления (при еще более низком значении щелочности и отсутствии контакта с карбонатными породами) pH воды не поднимается выше 5,6 в течении всего

года и это может привести к гибели наиболее чувствительных к рН видов водной биоты.

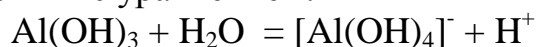
На третьей стадии закисления водоема рН стабилизируется на значении около 4,5, что связано с присутствием в воде гумусовых веществ и соединений алюминия.

Гумусовые вещества поступают в водоемы с частицами почвы, приносимыми поверхностным стоком. Анионы слабых гумусовых кислот, имеющих $pK < 5$, стабилизируют рН, связывая ионы водорода:

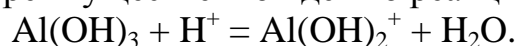


Источником соединений алюминия в природных водах являются его минералы, из которых наиболее распространенным является гиббсит $Al(OH)_3$.

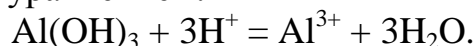
При $pH > 7$ в растворе преобладают гидроксокомплексы алюминия, образующиеся в соответствии с уравнением:



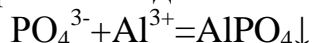
При $pH 5,6$ растворение преимущественно идет по реакции:



При низких значениях рН ($< 4,5$) растворение гиббсита происходит в основном в соответствии с уравнением:



Увеличение кислотности приводит к значительному увеличению содержания в воде катионов Al^{3+} , обладающих токсическим действием на живые организмы. Концентрации ионов Al^{3+} при $pH = 6$ составляет около $1,4 \cdot 10^{-4}$ мг/л, при уменьшении рН на единицу возрастает в 1000 раз, и при $pH = 4$ составляет уже около 140 мг/л. При уменьшении рН возрастает также содержание в воде ионов тяжелых металлов, также оказывающих на живые организмы токсическое действие. Кроме того, при закислении 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:



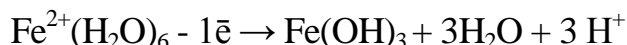
6. Окислительно-восстановительные процессы в гидросфере

Окислительно-восстановительные реакции играют исключительно важную роль в процессах, протекающих в гидросфере. При этом редокс-реакции в природных водах характеризуются следующими особенностями:

1. Большинство наиболее важных редокс-реакций катализируется микроорганизмами (окисление органического вещества молекулярным кислородом, восстановление $Fe(III)$ в $Fe(II)$ и т. д.).

2. Инициирование процессов окисления, связано с присутствием в природных водах (в очень малых количествах) свободных радикалов, пероксида водорода, озона, и некоторых других сильных окислителей.

3. Направление окислительно-восстановительных реакций в природных водах, с одной стороны, в общем случае зависит от рН, с другой стороны, протекание многих редокс-реакций приводит к изменению рН, например:



4. Окислительно-восстановительная обстановка в водоемах связана с условиями перемешивания, определяемыми аномальным характером зависимости плотности воды от температуры.

6.1. Количественные характеристики окислительно-восстановительной обстановки в природных водах

Окислительно-восстановительная обстановка в природных водах количественно характеризуется значениями редокс-уровня ($p\bar{e}$) и окислительно-восстановительного потенциала (Eh).

Для каждой окислительно-восстановительной пары константа равновесия окислительно-восстановительной полуреакции



(где $n\bar{e}$ — количество электронов) может быть записана в виде:

$$K = (\prod a_{i,Red} / (\prod a_{i,Ox} \cdot a_{\bar{e}}^n)) = \exp(-\Delta G^0 / RT) = \exp(nFEh^0 / RT)$$

или

$$\lg K = nFEh^0 / (2,3RT)$$

Окислительно-восстановительный потенциал связан с активными концентрациями окисленных и восстановленных форм уравнением Нернста:

$$\begin{aligned} Eh &= Eh^0 + RT/nF \ln (\prod a_{i,Ox} / \prod a_{i,Red}) = Eh^0 - 2,3 RT/nF \lg (K \cdot a_{\bar{e}}^n) = \\ &= - 2,3 RT/F \lg (a_{\bar{e}}) = 2,3 RT/F (p\bar{e}) \end{aligned}$$

где $\prod a_{i,Ox}$ и $\prod a_{i,Red}$ – произведения активности окисленных и восстановленных форм соответственно; $a_{\bar{e}}$ – «активная концентрация» электронов.

Под активностью электронов понимается абстрактная величина, характеризующая способность системы поставлять электроны для окислительно-восстановительного процесса. Вода с высокой активностью свободных электронов ($a_{\bar{e}}$) является восстановительной а с низкой — окислительной.

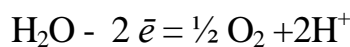
Таким образом, величины редокс-уровня и окислительно-восстановительного потенциала связаны соотношениями:

$$Eh^0 = 0,059 p\bar{e} \quad p\bar{e} = 16,9 Eh^0$$

Для окислительной среды характерны высокие значения Eh^0 и $p\bar{e}$, для восстановительной – низкие.

Диапазон значений $p\bar{e}$ природных вод определяется границами устойчивости воды к окислению (верхний предел устойчивости) и восстановлению (нижний предел устойчивости).

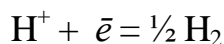
Для верхнего предела устойчивости воды, определяемого равновесием полуреакции:



термодинамический расчет дает соотношение

$$p\bar{e} = 20,78 - pH$$

Нижний предел устойчивости воды, определяемый равновесием полуреакции:



отвечает соотношению

$$p\bar{e} = -pH$$

Значения pH и редокс-уровня, характерные для различных природных вод, приведены на рисунке 5 и в таблице 8:

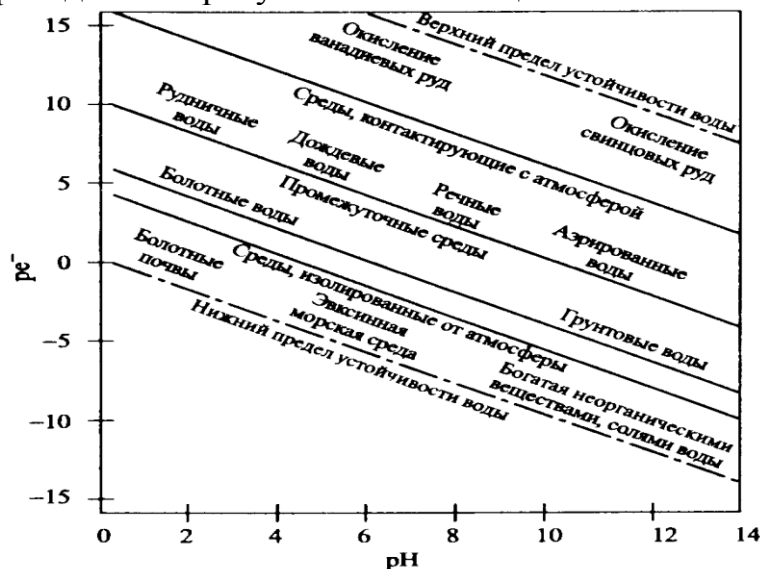


Рис.5 Окислительно-восстановительная обстановка и pH природных вод

Следует иметь в виду, что каждая редокс-пара в растворе определяет свое значение pH. Эти значения равны лишь в условиях равновесия, однако в природе равновесные состояния практически не реализуются. Количественные характеристики окислительно-восстановительных свойств различных природных вод приведены в таблице 8.

Таблица 8

Значения окислительно-восстановительных потенциалов, редокс-уровня и pH природных вод

Природные воды	Eh	$p\bar{e}$	pH
Дождевые воды	0,4 – 0,6	7 - 10	4,4 – 6,5
Речные воды	0,3 – 0,5	5 – 8,5	5,5 – 8
Морские воды	0,2 – 0,3	3 – 5	8 - 10

Для характеристики соотношений устойчивости различных форм химических веществ, участвующих в окислительно-восстановительных и кислотно-основных равновесиях, используют диаграмм $p\bar{e} - pH$. Линии, являющиеся графическим изображением соотношений $p\bar{e} - pH$ для равновесий между отдельными формами выделяют на диаграмме области существования всех возможных форм веществ в заданной системе.

На рис.6 приведена диаграмма $p\bar{e} - pH$ для системы соединений железа (II) и железа (III) в природных водах.

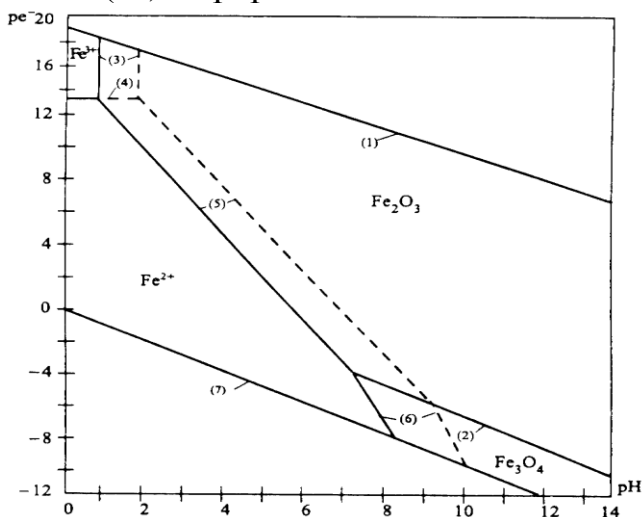


Рис.6. Диаграмма $p\bar{e} - pH$ системы соединений железа в природных водах

Каждый отрезок прямой на диаграмме отвечает зависимости $p\bar{e}$ от pH для определенной реакции. Если величина $p\bar{e}$ не зависит от pH , отрезки параллельны оси абсцисс. Вертикально расположенные отрезки не связаны с протеканием окислительно-восстановительных реакций, обычно они определяют границы областей фазовых переходов. В областях, где значение $p\bar{e}$ определяется величиной pH , отрезки расположены наклонно. Тангенс угла наклона определяется отношением количества ионов водорода и электронов, принимающих участие в данной реакции. Следует отметить, что диаграммы $p\bar{e} - pH$ и $Eh - pH$ строятся при определенных значениях концентраций реагирующих компонентов и изменение концентраций приводит к изменению границ соответствующих областей.

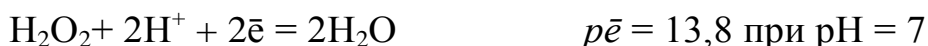
6.2. Редокс-буферность природных вод

Природные воды характеризуются понятием редокс-буферности (или редокс-емкости), 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 воздухом или с почвенным воздухом, содержащим кислород, значение $p\bar{e}$ практически всегда остается высоким. Природные воды обладают буферной редокс-емкостью, связанной с присутствием кислорода в равновесном с ними воздухе. -

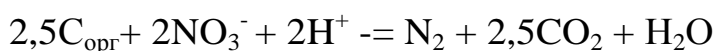
Однако точная оценка величины $p\bar{e}$ таких вод не дается даже при фиксированном значении рН в связи с тем, что восстановление кислорода происходит в две стадии, каждая из которых определяет свое значение $p\bar{e}$:



В различных природных системах редокс-условия в большей или меньшей степени определяются той или иной стадией восстановления кислорода. Поэтому для вод, контактирующих с кислородом, значение $p\bar{e}$ принято характеризовать термином «высокое» без точного числового значения.

Если контакт природных вод с воздухом, содержащим кислород, будет нарушен, достаточно быстро может резко измениться редокс-состояние воды. Так, в случае отсутствия поступления кислорода при температуре 298 К в воде может быть окислено не более 7,9 мг/л органических веществ (в приближении, что органическое вещество по составу отвечает формуле $\{\text{CH}_2\text{O}\}$). При этом весь кислород будет израсходован. В случае, если восстановители, например органические соединения, продолжают поступать в воду, в системе начинают происходить окислительно-восстановительные реакции без участия кислорода. При этом происходит снижение редокс-уровня системы. Наиболее важными с точки зрения редокс-буферности и состояния водных экосистем в целом являются следующие реакции.

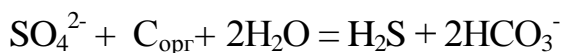
Денитрификация. Это сложная серия реакций, происходящих в процессе жизнедеятельности бактерий, использующих для окисления органического вещества до CO_2 кислород нитрат-ионов: В результате этих реакций нитрат-ионы, являющиеся важными питательными веществами природных вод, превращаются в биологически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



В процессе денитрификации помимо азота могут образоваться также оксиды азота, играющие важную роль в процессах, протекающих в атмосфере. Ввиду достаточно низкой концентрации нитрат-ионов в природных водах эти ионы не оказывают влияния на редокс-буферность природных вод (исключение могут составлять лишь почвенные воды).

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:



Восстановление сульфатов оказывает существенное влияние на состояние экосистем водоемов. Выделяющийся в результате реакции сероводород является высокотоксичным для большинства представителей водной флоры и фауны.

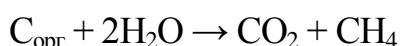
Если pH воды выше 7, образуется главным образом ионы HS^- , а в присутствии соединений железа образуются осадки сульфидов, что обычно вызывает изменение цвета воды от красноватого или коричневатого до черного или серого. Вещества, сорбированные ранее на гидроксиде Fe(III) (например, ионы тяжелых металлов или фосфат-ионы), выделяются в раствор. При этом многие тяжелые металлы (например, Си, Zn, Mo, Pb, Hg), которые в окисленных водах были представлены относительно растворимыми соединениями (при не очень высоких pH), образуют малорастворимые также сульфиды.

Поскольку сульфат-ионы содержатся в природных водах во многих случаях в достаточно больших концентрациях, они создают определенную редокс-буферность. Стабилизация редокс-уровня происходит при $p\bar{e} = 4,5$

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:



Процессы ферментации протекают при значениях $p\bar{e}$ менее 4 - 5 вплоть до границы устойчивости воды.

На рис. 7 представлена зависимость изменения редокс-уровня системы в зависимости от количества поступающих в нее восстановителя

Обычно значения $p\bar{e}$ в природных водах в основном соответствуют «забуференным» состояниям, так как незабуференные состояния неустойчивы. Единственным местом, где можно ожидать сохранения «незабуференного» $p\bar{e}$, является область, в которой $p\bar{e}$ контролируется диффузией между анаэробной водой (например, поровой водой осадков) и аэробной (например, не насыщенной кислородом водой озера или океана).

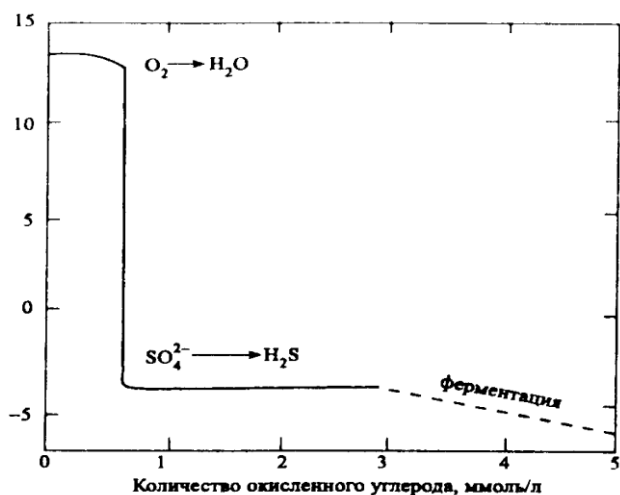


Рис. 7. Изменение $p\bar{e}$ пресной воды в зависимости от концентрации разложившегося органического вещества при pH 7 (исходные значения $[O_2]=10$ мг/л, $[SO_4^{2-}]=96$ мг/л)

В подземных водах, находящихся в контакте с осадками, редокс-реакции с участием твердой фазы могут также «забуферивать» $p\bar{e}$ (рис. 8). Длины различных горизонтальных участков, отвечающих забуференным состояниям, зависят от количества участвующих в реакции твердых фаз.

Хотя восстанавливающим агентом в природных водах обычно является органическое вещество, снижение $p\bar{e}$ может быть вызвано также окислением минералов, содержащих Fe(II) или восстановленные формы серы.

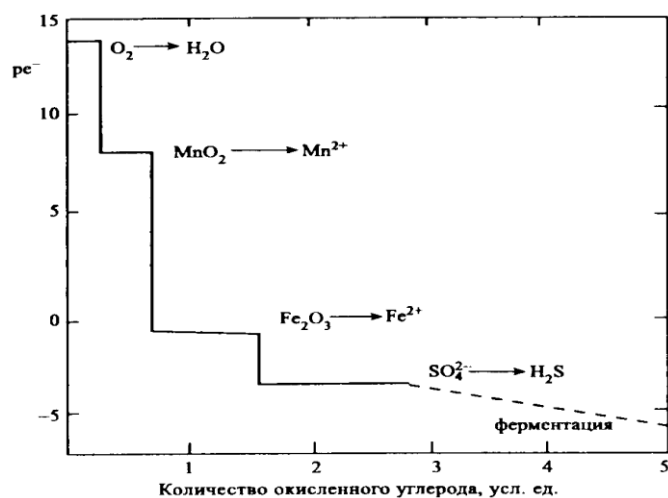


Рис.8. Изменение $p\bar{e}$ пресной воды, состоящей в контакте с твердой фазой в зависимости от концентрации разложившегося органического вещества при pH 7(

6.3. Окислительно-восстановительные процессы в озерах

Редокс-условия в озерах определяются балансом между окислением органического вещества и поступлением атмосферного кислорода за счет циркуляции воды. Вертикальное перемешивание в озерах обусловлено, главным образом, различной плотностью воды, имеющей различную

температуру: более плотная вода опускаясь, вытесняет вверх менее плотную воду.

Однако, вертикальное перемешивание в озерах не всегда имеет место. В достаточно глубоких озерах, расположенных в районах с умеренно континентальным климатом, в летнее и зимнее время года наблюдается стратификация - возникновение перемешивающихся слоев воды (рис.9.) Причиной этого является специфическая зависимость плотности воды от температуры с максимумом при температуре около 4°C . Поэтому такая стратификация называется термической.

Летом поверхностный слой воды, называемый эпилимнионом, нагревается за счет солнечной радиации. Температура в пределах этого слоя довольно постоянна, так как поверхностная зона подвержена волновому перемешиванию. Непосредственно под эпилимнионом расположен металимнион, или зона термоклина, в которой температура быстро уменьшается с глубиной. Глубинный слой, называемый гиполимнионом представляет собой массу одинаково холодной воды. В условиях, когда теплая вода малой плотности лежит над холодной водой высокой плотности, вертикальное перемешивание не происходит, и обмен растворенными веществами между эпилимнионом и гиполимнионом затруднен.



Рис.9. Слоистая структура воды в озере в период летней стратификации

Осенью постепенное понижение температуры эпилимниона приводит к тому, что в некоторый момент вода во всем водоеме будет иметь одинаковую температуру (около 4°C) и плотность. В таких условиях, называемых периодом осеннего водообмена, вода в водоеме будет перемешиваться в результате волновой деятельности.

При дальнейшем понижении температуры воздуха будет происходить охлаждение верхнего слоя воды и уменьшение ее плотности. Менее плотная вода окажется над более плотной, в водоеме вновь произойдет разделение на слои различной плотности, массообмен между которыми будет затруднен. Это состояние водоема называют зимней стратификацией.

Весеннее повышение температуры в зоне эпилимниона приведет к выравниванию температуры и плотности воды во всем водоеме, что соответствует периоду весеннего водообмена.

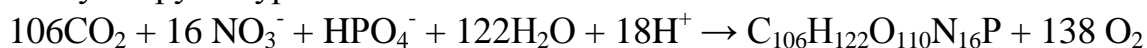
Во время весеннего и осеннего водообмена содержание растворенного кислорода во всем озере в основном соответствует значениям, определяемым равновесием с кислородом воздуха, контактирующего с водой при температуре 277 K .

В период летней стратификации из-за уменьшения растворимости газа с ростом температуры количество растворенного в эпилимнионе кислорода снижается по сравнению с периодом водообмена.

В эпилимнионе в летний период интенсивно протекает фотосинтез, который также является источником растворенного кислорода для воды озера. Из-за разности скоростей процессов поступления кислорода и его выделения концентрация растворенного кислорода в некоторых зонах эпилимниона может быть даже больше равновесной.

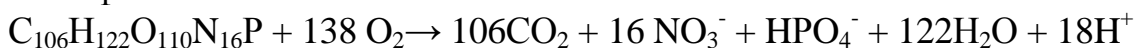
Помимо углерода для фотосинтеза требуются азот, фосфор и ряд рассеянных элементов. В пресных незагрязненных водах лимитирующим питательным веществом обычно являются фосфаты, в загрязненных водах фотосинтез в некоторых случаях лимитируется нитратами. Лимитирование рассеянными элементами встречается крайне редко

Средний состав органического вещества фитопланктона определяется приближенной формулой $C_{106}H_{122}O_{110}N_{16}P$. Лимитирующим веществом в процессе фотосинтеза в незагрязненных пресных водах обычно являются фосфаты. Материальный баланс элементов в процессе фотосинтеза соответствует брутто-уравнению:



Один атом фосфора, таким образом, способствует фиксации в органическое вещество 106 атомов углерода.

Фитопланктон имеет короткий жизненный цикл и, отмирая, образует детрит – мертвую массу органического вещества, которое осаждаюсь попадает в гипolimнион. Процесс окисления органического вещества детрита содержащимся в воде кислородом выражается брутто-уравнением, обратным уравнению фотосинтеза:



Когда в озере возникает стратификация, содержание кислорода в воде гипolimниона вследствие разложения органического вещества, выпадающего из эпилимниона, устойчиво снижается.

Останутся ли условия в гипolimнионе аэробными, или же этот слой станет анаэробным, зависит от суммарного количества органического вещества, поступающего в гипolimнион в период стратификации. Оно, в свою очередь, контролируется наличием в эпилимнионе питательных неорганических веществ, главным образом фосфатов.

Таким образом, озера могут различаться по окислительно-восстановительным условиям в гипolimнионе, определяемым процессами фотосинтеза в эпилимнионе.

Условия, при которых поступление питательных веществ незначительно, продуктивностью фотосинтеза мала, и вода содержит кислород на всех глубинах называются *олиготрофными*. При высоком поступлении питательных веществ, приводящем к росту биопродуктивности и, соответственно, затрат кислорода на разложение детрита, в гипolimнионе могут сформироваться анаэробные условия. В этом случае говорят о формировании в

озере *эвтрофных* условий, а сам процесс такого изменения условий в водоеме называется *эвтрофикацией*.

Анаэробный гипolimнион представляет собой восстановительную среду, в которой последовательно, в соответствии со снижением $p\bar{e}$ происходят реакции анаэробного окисления органического вещества. Образующиеся токсичные продукты (аммиак, сероводород, метан) в период водообмена могут попадать в эпилимнион, вызывая заморы рыбы и гибель других организмов. Эвтрофные водоемы, несмотря на высокую биопродуктивность, отличаются низким видовым разнообразием, так как лишь немногие виды водной биоты могут существовать в таких условиях.

Причиной эвтрофикации могут стать наносы, привносимые поверхностным стоком, с которыми в водоем поступают частицы почвы и детрита. Антропогенными источниками поступающих в поверхностные воды биогенных веществ являются сельскохозяйственные удобрения, сточные воды животноводческих комплексов, фосфатсодержащие детергенты.

Процесс эвтрофикации, как правило, необратим. Связано это с тем, что фосфаты, однажды попавшие в водоем, не выводятся окончательно в осадок с органическим веществом. При разложении детрита, они адсорбируются гидроксидом железа (III), а затем высвобождаются в гипolimнион в процессе его восстановления $Fe(III)$ до $Fe(II)$. В период водообмена фосфаты вновь попадают в эпилимнион и участвуют в процессе фотосинтеза.

На окислительно-восстановительные условия в водоемах может оказывать влияние также химическая стратификация. Она встречается там, где вода с более высокой соленостью, образовавшаяся в засушливый период или за счет растворения солей на дне озера, находится под менее соленой поверхностной водой. Такая химическая стратификация может сохраняться многие годы.

6.4. Окислительно-восстановительные условия в океане

Особенности окислительно-восстановительных условий в океане связаны с наличием глобальной циркуляции океанических вод: холодная поверхностная вода погружается на глубину у полюсов, проходит через глубинную зону и возвращается на поверхность. Таким образом, водообмен в океане является непрерывным, в отличие от озер. Другое отличие состоит в том, что распределение питательных веществ в океане, а значит и фотосинтез, почти полностью контролируется их регенерацией в водной толще и перераспределением в ходе циркуляции воды, а не поступлением с поверхностным стоком. Типичное распределение кислорода в океанических водах для районов с различной биопродуктивностью показано на рис. 10. Отличительной особенностью распределения кислорода в океане является существование зоны, где его содержание минимально. Зона минимального

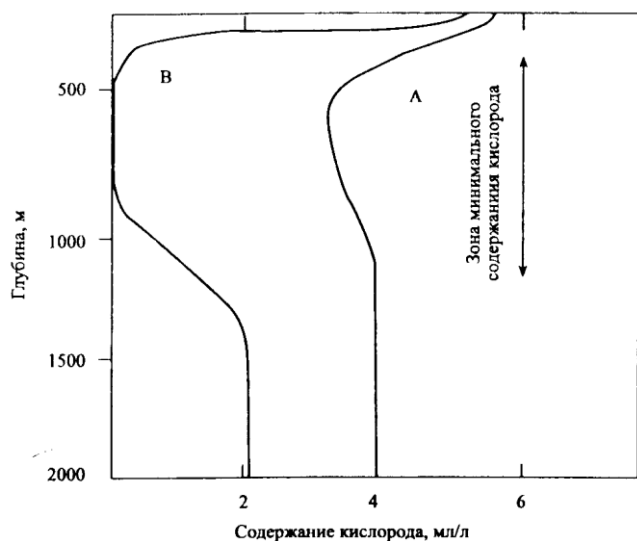


Рис.10. Распределение кислорода с глубиной в океане (А — район средней поверхностной продуктивности; В — район очень высокой поверхностной продуктивности)

содержания кислорода соответствует глубинному интервалу, где большая часть органического вещества, опускающегося из поверхностной зоны, подвергается разложению. Как правило, воды в зоне минимума остаются аэробными, так как в большей части Мирового океана разлагающегося органического вещества недостаточно для потребления всего кислорода. Зона минимума может стать анаэробной только в районах с исключительно высокой продуктивностью, где восходящие течения возвращают питательные вещества на поверхность. Глубинные воды ниже зоны минимума обычно хорошо аэрированы, поскольку существует постоянный приток кислорода счет воды, опускающейся у полюсов.

Анаэробные бассейны в океане образуются в тех местах, где имеются препятствия для циркуляции глубинной воды, а продуктивность поверхностного слоя высока. Такие бассейны всегда имеют подводные пороги на уровне зоны минимального содержания кислорода (рис.11).



Рис.11. Схема образования анаэробного морского бассейна

К появлению анаэробных условий может привести также химическая стратификация. Примером являются бассейны типа Черного моря или фьордов Северной Европы и Северной Америки, где интенсивный поверхностный сток

приводит к существенно более низкому солесодержанию воды в верхнем слое, а следовательно, и более низкой ее плотности.

6.5. Факторы, определяющие окислительно-восстановительные условия в подземных водах

Редокс-условия в подземных водах определяются в основном относительными скоростями поступления кислорода и его потребления при окислении возможных восстановителей. На окислительно-восстановительную обстановку в этих водах оказывают влияние следующие факторы.

1. Содержание кислорода в инфильтрационных водах. Если инфильтрационные воды поступают в водоносный горизонт по трещинам обнаженных пород, они обогащены кислородом и характеризуются значительной редокс-буферной емкостью и высокими значениями $p\bar{e}$. При фильтрации через почвы, богатые органическим веществом, вода при поступлении в водоносный горизонт может быть анаэробной.

2. Распределение и реакционная способность органического вещества и других потенциальных восстановителей в водоносном горизонте. Так, например, сульфат-редуцирующие бактерии не способны использовать органические соединения, обычные для угольных пластов, поэтому восстановление сульфатов в водах этих пластов протекает медленно.

3. Распределение веществ, способных создать редокс-буферность водоносного горизонта. Редокс-уровни подземных вод наиболее часто соответствуют величинам $p\bar{e}$, задаваемым редокс-парами Mn^{2+}/MnO_2 ; $Fe^{2+}/Fe(OH)_3$; Fe^{2+}/Fe_2O_3 .

4. Скорость циркуляции подземных вод. Бактериальные реакции, имеющие тенденцию снижать $p\bar{e}$, протекают медленно, поэтому $p\bar{e}$, зависит от времени пребывания воды в водоносном горизонте, т. е. от скорости воды и протяженности водоносного горизонта от области питания до области разгрузки. В общем случае чем больше время пребывания, тем ниже конечное значение $p\bar{e}$.

В большинстве подземных вод не содержится свободного кислорода, но в не наблюдается и заметной сульфат-редукции. Такой редокс-уровень не является препятствием при использовании вод для бытового водоснабжения, несмотря на высокие концентрации растворимых форм железа или марганца. Подземные воды «забуференные» сульфат-редукцией обычно встречаются там, где время пребывания воды в водоносном горизонте велико или где присутствует много реакционноспособного органического вещества. Высокие концентрации сульфидов делают эти воды непригодными для целей бытового водоснабжения. Воды с редокс-уровнем ниже задаваемого парой сульфат/сульфид обычны для современных илов, но относительно редки в водоносных горизонтах, сложенных древними породами. Органическое вещество древних пород (за исключением нефти) используется бактериями настолько медленно, что требуются многие тысячелетия, чтобы были восстановлены все сульфаты и величины $p\bar{e}$, снизились очень значительно.

7. Вопросы для самоконтроля

1. В чем состоят аномальные свойства воды как химического вещества?
2. Какую роль играют уникальные физико-химические свойства воды для обеспечения жизни на планете?
3. В чем отличие определений гидросферы как прерывистой и непрерывной земных оболочек?
4. Оцените общие запасы воды в гидросфере и количественные соотношения различных видов природных вод на Земле.
5. Каковы особенности элементного состава гидросферы?
6. На какие группы подразделяются компоненты химического состава природных вод?
7. Каковы особенности ионного состава океанических вод?
8. В чем состоит закон Дитмара? Для каких видов вод он применим. Каково его практическое значение?
9. Что называется хлорностью воды? В каких единицах измеряется хлорность?
10. Какое соотношение концентраций ионов характерно для речных вод?
11. Какие факторы определяют содержание растворенных газов в природных водах? Каковы основные растворенные газы в природной воде?
12. Как связана концентрация растворенного газа с его парциальным давлением в газовой фазе? Как изменяется растворимость газа с ростом температуры и давления?
13. Дайте характеристику биогенным веществам, содержащимся в природных водах.
14. Какие компоненты природных вод относятся к микроэлементам?
15. Какие виды растворенных органических веществ присутствуют в природных водах?
16. Дайте характеристику взвешенным веществам в природных водах?
17. Что понимается под общей минерализацией воды?
18. Как классифицируются природные воды по величине общей минерализации?
19. Какие признаки лежат в основе гидрохимической классификации природных вод по О.А.Алекину?
20. Дайте характеристику классам, группам и типам природных вод по Алекину.
21. Каким образом составляется формула химического состава природных вод (формула Курлова)?
22. Какие признаки лежат в основе геохимической классификации природных вод по А.И.Перельману?
23. Какие классы природных вод в классификации Перельмана выделяются по окислительно-восстановительным условиям? Дайте их характеристику.
24. Какие классы природных вод в классификации Перельмана выделяются по щелочно-кислотным условиям? Дайте их характеристику.
25. Что называется жесткостью воды? Какие различают виды жесткости?

26. Какие единицы измерения используются для жесткости воды в нашей стране и за рубежом?
27. Как классифицируются природные воды по величине общей жесткости?
28. Какие факторы формирования химического состава природных вод относят к прямым и к косвенным, к главным и к второстепенным?
29. Что понимается под карбонатной системой природных вод? Какие равновесия определяют соотношение компонентов в карбонатной системе?
30. Как зависит соотношение концентраций компонентов карбонатной системы от рН природной воды?
31. По какой формуле рассчитывается рН атмосферных осадков, находящихся в равновесии с углекислым газом воздуха при отсутствии других компонентов, влияющих на рН?
32. Какое значение рН имеют атмосферные осадки в районах, где отсутствуют факторы загрязнения атмосферы? Что понимается под кислотными осадками, в каких условиях они формируются?
33. Как влияют на величину рН процессы фотосинтеза и аэробного разложения органического вещества?
34. Что называется щелочностью природных вод? В каких единицах измеряется щелочность и как определяется на практике?
35. Какие процессы оказывают влияние на величину щелочности? Какое экологическое значение имеет величина щелочности природных вод?
36. Какие значения рН и щелочности воды характерны для большей части поверхностных вод Земли?
37. Какие минералы, находящиеся в контакте с водами, оказывают наибольшее влияние на равновесия в карбонатной системе? При каких условиях происходит растворение в воде малорастворимых природных карбонатов?
38. Почему при смешении природных вод, имеющих различное парциальное давление углекислого газа над раствором может происходить осаждение или растворение карбонатов?
39. В чем состоят особенности карбонатных равновесий в морской воде?
40. От каких факторов зависит протекание процессов растворения и осаждения карбонатов в океанических водах?
41. Какие выделяются в океане зоны с различной степенью насыщенности карбонатом кальция?
42. В чем причина процессов закисления водоемов? Какие выделяются стадии в процессе закисления водоема?
43. Какова роль соединений алюминия в природных водоемах? В виде каких ионов присутствуют в воде соединения алюминия при различных рН?
44. Как влияет рН воды на содержание в воде ионов Al^{3+} ? Какое влияние оказывают ионы алюминия на биологические процессы в водоемах?
45. Каковы особенности окислительно-восстановительных процессов в природных водах?

46. Что понимается под редокс-уровнем природной воды? Какова связь редокс-уровня с окислительно-восстановительным потенциалом?
47. Что представляют собой диаграммы $pe - pH$, какую информацию они позволяют получить?
48. Приведите диаграмму $pe - pH$ для воды? Что такое верхний и нижний пределы устойчивости воды?
49. Какими процессами главным образом контролируется окислительно-восстановительная обстановка в водоемах?
50. В чем отличие процессов аэробного и анаэробного разложения органического вещества?
51. Какими реакциями представлено анаэробное разложение органического вещества a в водоемах? Какова последовательность протекания этих реакций и чем она определяется?
52. Какие значения редокс-уровня характерны для воды, находящейся в контакте с кислородом воздуха? Как изменяется редокс-уровень в воде по мере разложения содержащегося в ней органического вещества?
53. Что понимается под редокс-буферностью? Какие компоненты могут создавать редокс-буферность в природных водах?
54. Какими факторами определяются окислительно-восстановительные условия в озерах?
55. Что такое температурная стратификация водоема и чем она обусловлена?
56. Как выглядит температурный профиль водоема и изменение концентрации кислорода по глубине в периоды летней и зимней стратификации?
57. Какую роль в формировании окислительно-восстановительных условий в водоеме играет температурная стратификация? С чем связано формирование анаэробных условий в гипolimнионе?
58. Какие условия в водоеме называются олиготрофными и эвтрофными?
59. В чем состоит экологическая проблема эвтрофикации водоемов?
60. Чем обусловлены особенности окислительно-восстановительных условий в океане?
61. Как изменяется в открытом океане распределение растворенного кислорода с глубиной?
62. В каких случаях в океанических и морских водах возможно формирование анаэробных условий в зоне минимального содержания кислорода?
63. Почему как правило анаэробными являются поровые воды прибрежных осадков?
64. Какими процессами определяются редокс-условия в подземных водах? Какой интервал pe характерен для большинства подземных вод?

8. Задачи

- Среднее содержание в морской воде (промилле) ионов: Na^+ - 10,56; Cl^- - 18,98. Содержание ионов хлора в одном из заливов Баренцева моря 15 промилле, плотность воды – 1020 кг/м^3 . Рассчитать содержание в воде залива ионов натрия (ммоль/л) и содержание хлорида натрия (г/л).
- Как изменится значение pH дождевой воды, если содержание диоксида углерода в воздухе увеличится от 0,003 до 0,004 об.% при отсутствии других примесей, влияющих на pH ?
- Какой процесс – растворение или осаждение гипса будет происходить при его контакте с природной водой, в которой активности сульфат- ионов и ионов кальция составляют соответственно $10^{-2,2}$ и $10^{-3,5}$?
- Как изменится содержание кислорода в воде (мг/л), находящейся в равновесии с атмосферным воздухом, если температура увеличится с 5 до 25 $^{\circ}\text{C}$ при неизменном парциальном давлении кислорода (давление - 1 атм., содержание кислорода в воздухе – 21 об% (парциальным давлением паров воды можно пренебречь), значения констант Генри для O_2 равны 0,00191 и 0,00130 моль/(л.атм)?)
- Состав речной воды (млн^{-1}):

Na^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	K^+	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-
5,8	3,4	20	2,1	3,5	12	5,7

Плотность воды 1000 г/л.

Какое значение минерализации будет получено экспериментально для этой воды, если при 105 $^{\circ}\text{C}$ гидрокарбонат-ионы перейдут в карбонат-ионы ?

- Состав морской воды (млн^{-1}):

Na^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	K^+	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-
10560	1270	400	380	140	2650	18980

Плотность воды 1020 г/л.

Определите значение щелочности, общей и карбонатной жесткости воды,

- Содержание анионов галогенов в морской воде (млн^{-1}) составляет

Cl^-	Br^-	F^-	I^-
20000	68	1,4	0,06

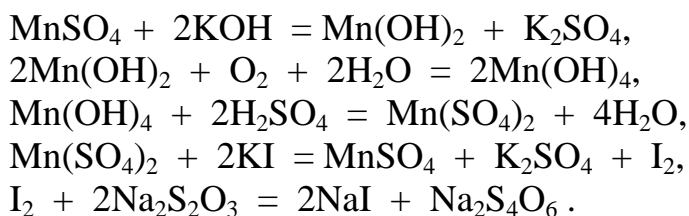
Определить значение хлорности в промилле.

9. Лабораторные работы

9.1. Определение растворенного кислорода в воде водоемов

Содержание растворенного кислорода в водоемах может резко уменьшиться при гниении в аэробных условиях органических веществ, поступающих в водоемы со сточными водами, либо при отмирании сине-зеленых водорослей. Резкое снижение концентрации кислорода в водоеме может привести к массовой гибели рыбы.

Для определения растворенного кислорода в воде наиболее часто используют йодометрический метод Винклера. Метод основан на окислении растворенным в воде кислородом соли марганца (II) в щелочной среде до гидроксида марганца (IV); взаимодействии последнего с иодидом калия с выделением иода; титровании выделившегося иода раствором тиосульфата натрия



Указанный метод дает возможность определять кислород при содержании его не ниже 0,2 - 0,3 мг/л.

Определению мешают железо (III) и нитриты.

Минимальная допустимая концентрация кислорода для водоемов рыбохозяйственного назначения составляет 4 мг/л, для осетровых и форели – 6 мг/л.

Аппаратура и реактивы

Склянка для отбора проб воды.

Кислородные склянки. Их вместимость находят взвешиванием: определяют массу тщательно высушенной пустой склянки вместе с пробкой и массу ее после наполнения дистиллированной водой при 20°C с закрытой пробкой.

Пипетки емкостью 1, 2 и 10 мл.

Бюретка емкостью 25 мл.

Химические стаканы емкостью 300 - 400 мл.

Сульфат марганца (II), 40%-ный раствор.

Гидроксид калия, 70%-ный раствор.

Серная кислота, раствор 1:4.

Тиосульфат натрия, 0,02 М.

Иодид калия, 15%-ный раствор.

Крахмал, 1%-ный раствор

Ход анализа. В кислородные склянки, заполненные доверху пробой, вводят пипеткой 2 мл раствора соли марганца. Для этого наполненную этим

раствором пипетку погружают до самого дна кислородной склянки, затем открывают ее верхний конец и пипетку медленно вынимают. Другой пипеткой прибавляют к пробе 2 мл раствора гидроксида калия. Кончик этой пипетки опускают только под уровень жидкости в горлышке кислородной склянки. Склянку осторожно закрывают так, чтобы под пробкой не образовались пузырьки воздуха. Горло склянки ополаскивают водой и содержимое хорошо перемешивают, переворачивая склянку до образования хлопьевидного осадка. Эту операцию фиксации кислорода необходимо провести непосредственно на месте взятия пробы воды у водоема. Дают осадку осесть на дно склянки, открывают склянку и наливают в нее 10 мл раствора серной кислоты, вновь закрывают пробкой. Тщательно перемешивают и количественно переносят в колбу для титрования, добавляют 2 мл иодида калия, перемешивают. Титруют выделившийся йод тиосульфатом натрия до светло-желтой окраски раствора, после чего в колбу добавляют 2-3 капли раствора крахмала и продолжают титровать до исчезновения синей окраски адсорбционного соединения йода с крахмалом.

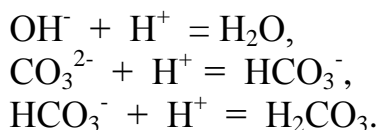
Содержание растворенного кислорода (мг/л) рассчитывают по формуле:

$$x = V_1 \cdot c \cdot 8 \cdot 1000 / (V_2 - V_3),$$

где V_1 - объем раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование, мл; c - концентрация тиосульфата натрия, моль/л; V_2 - объем кислородной склянки, мл; V_3 - общий объем реактивов, прибавленных в кислородную склянку для фиксации кислорода (2+2мл).

9.2. Определение щелочности природных вод

Метод определения общей щелочности воды и ее компонентов основан на потенциометрическом титровании 0,1 М раствором соляной кислоты с регистрацией всех возможных скачков рН. При этом могут происходить следующие реакции:



В зависимости от компонентов щелочности возможны следующие варианты титрования:

1. На кривой титрования 1 скачок:
 - а) начальное значение рН > 8,3 - компонентами щелочности являются ионы OH^- ;
 - б) начальное значение рН < 8,3 - компонентами щелочности являются ионы HCO_3^- .
2. На кривой титрования 2 скачка:

а) $V_1 = V_2$ - компонентами щелочности являются ионы CO_3^{2-} , титруемые ступенчато. Для расчета карбонатной щелочности используют объем $V_1 + V_2 = 2V_1 = 2V_2$.

б) $V_1 > V_2$ - компонентами щелочности являются ионы OH^- и CO_3^{2-} . Первый скачок соответствует реакции $\text{OH}^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}$, $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ = \text{HCO}_3^-$; второй скачок: $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{CO}_3$.

Для расчета карбонатной щелочности используют объем $2V_2$; для расчета щелочности, обусловленной содержанием ионов OH^- , - объем $(V_1 - V_2)$.

в) $V_1 < V_2$ - компонентами щелочности являются ионы HCO_3^- и CO_3^{2-} . Первый скачок соответствует реакции: $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ = \text{HCO}_3^-$; второй - реакциям:



Для расчета щелочности, обусловленной присутствием карбонатов, используют объем $2V_1$, гидрокарбонатной - $(V_2 - V_1)$. Общую щелочность воды рассчитывают с учетом $(V_1 + V_2)$.

Аппаратура и реактивы

Установка для потенциометрического титрования.

Пипетка емкостью 50 мл.

Стандартный раствор HCl , 0,1 М.

Стандартные буферные растворы с $\text{pH} = 4,01$ и $\text{pH} = 6,86$.

Ход работы. Согласно инструкции настраивают прибор по стандартным буферным растворам. Пробу для определения pH помещают в ячейку для потенциометрического титрования и перемешивают с помощью магнитной мешалки. Перед началом измерения электроды промывают дистиллированной водой из промывалки, затем анализируемой водой и погружают в анализируемую пробу. По результатам определения рассчитывают концентрацию водородных и гидроксильных ионов в моль/л.

Пробу воды 50 мл для определения щелочности помещают в ячейку для титрования, погружают электроды, включают магнитную мешалку и титруют 0,1 М раствором соляной кислоты, добавляя титрант порциями по 0,1 - 0,25 мл. После добавления каждой порции титранта дают установиться показаниям прибора и записывают результаты измерения pH .

Титрование проводят до $\text{pH} 2,5$. Титрование повторяют до получения трех сходящихся результатов. По данным титрования строят кривые титрования в координатах $\text{pH} - V$. По кривым находят точки эквивалентности и определяют объем титранта, израсходованного на титрование по первому скачку pH (V_1) и по второму скачку pH (V_2).

Проанализировав кривые титрования, делают вывод о составе компонентов щелочности анализируемой воды и рассчитывают значение щелочности (ммоль/л)

9.3. Ионметрическое определение хлорид-ионов в природных водах

Метод основан на измерении разности потенциалов между электродом, селективным к хлорид-ионам, и вспомогательным электродом сравнения. Величина разности потенциалов зависит от активности (концентрации) хлорид ионов в анализируемом растворе. В качестве вспомогательного электрода используется хлорсеребряный электрод, потенциал которого при измерениях остается постоянным. Чтобы хлорид-ионы не попадали в анализируемый раствор из солевого контакта электрода сравнения, его нельзя опускать в анализируемый раствор. Поэтому этот электрод помещают в другой стакан с раствором нитрата калия, и соединяют раствор в этом стакане с анализируемым раствором специальным электролитическим мостиком, заполненным KNO_3 .

Потенциал хлорид-селективного электрода (E , мВ) зависит от активной концентрации хлорид-ионов в анализируемом растворе:

$$E = E_0 (Cl_2/ 2Cl^-) - 0,059 \lg a (Cl^-)$$

Предельно-допустимые концентрации хлоридов, мг/л:

- водоемы хозяйственно-питьевого значения – 350;
- водоемы рыбохозяйственного значения – 100.
- вода для орошения почвы – 50;

Оборудование и реактивы

Иономер универсальный с системой хлорид-селективного и хлорсеребряного электродов.

Мерные колбы вместимостью 100 мл – 6 шт.

Пипетки вместимостью 1 и 10 мл.

Химические стаканы вместимостью 150 мл – 2 шт.

Стандартный раствор KCl , 0,1 М в 0,1 М растворе KNO_3 или $NaNO_3$.

Нитрат калия или натрия, 0,1 М и 1М растворы.

Построение градуировочного графика

В мерных колбах вместимостью 100 мл готовят из 0,1М раствора KCl в 0,1 М растворе KNO_3 или $NaNO_3$ путем последовательного разбавления 0,1 М раствором нитрата натрия растворы с концентрацией 0,01; 0,001; 0,0001; и 0,00001М .

Растворы последовательно переносят в химический стакан, в который осторожно погружают хлорид-селективный электрод, предварительно промытый дистиллированной водой и осушенный с помощью фильтровальной бумаги, и солевой мостик, заполненный раствором KNO_3 или $NaNO_3$. Другой конец солевого мостика должен находиться в стакане с 0,1М раствором нитрата.

Измерения потенциала целесообразно проводить через 3 минуты. Начинают измерения с раствора с наименьшей концентрацией. По

результатам измерений строят градуировочный график в координатах $E, мВ - pCl$ ($pCl = -\lg c(Cl^-)$).

Анализ воды

В мерную колбу на 100 мл переносят 1 мл 1М раствора KNO_3 или $NaNO_3$ и исследуемой воды до метки. Содержимое колбы тщательно перемешивают и переносят в стакан, измеряют разность потенциалов как при построении градуировочного графика. По градуировочному графику находят pCl и рассчитывают содержание хлорид-ионов в анализируемой воде a г/мл.

9.4. Ионметрическое определение нитрат-ионов в природных водах

Метод основан на измерении ЭДС (разности потенциалов) гальванического элемента, состоящего из нитрат-селективного и хлорид-серебряного электродов. Для создания постоянной ионной силы измеряемых растворов используется раствор алюмокалиевых квасцов.

В чистых поверхностных водоемах нитраты содержатся в концентрациях 0,1 – 10,0 мг/л.

Предельно допустимая концентрации нитратов в природных водах – 45 мг/л.

Аппаратура и реактивы

Иономер с фторидселективным и хлоридсеребряным электродами.

Пипетка градуированная вместимостью 5 мл.

Колбы мерные вместимостью 50 мл – 6 шт.

Химические стаканы вместимостью 150 мл – 2 шт.

Стандартный раствор нитрата калия, 1М (готовят растворением навески 101,100 г нитрата калия в 1 л 1%-ного раствора алюмокалиевых квасцов).

Алюмокалиевые квасцы 1% и 10%-ные растворы

Построение градуировочного графика

В колбах вместимостью 50 мл путем последовательного разбавления каждого предыдущего раствора в 10 раз 1%-ным раствором алюмокалиевых квасцов готовят растворы KNO_3 с концентрацией 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} моль/л.

Растворы тщательно перемешивают, поочередно переносят в химический стакан, опускают электроды и через 2 минуты измеряют разность потенциалов (E , мВ). Начинать измерения необходимо с раствора с наименьшей концентрации. По полученным данным строят градуировочный график в координатах $E, мВ - pNO_3^-$, ($pNO_3^- = -\lg a(NO_3^-)$).

Анализ воды

В мерную колбу вместимостью 50 мл приливают 5 мл 10%-ного раствора алюмокалиевых квасцов и анализируемой воды до метки. Содержимое колбы тщательно перемешивают, переносят в химический стакан и измеряют разность потенциалов как при построении градуировочного графика. По градуировочному графику определяют pNO_3^-

9.5. Фототурбидиметрическое определение сульфат-ионов в природных водах

В природных водах сульфаты содержатся от нескольких миллиграммов в кубическом метре до сотен миллиграммов в литре. В реках Европейской части РФ средняя концентрация сульфатов – 26,6 мг/л.

Предельно допустимые концентрации, в водоемах рыбохозяйственного значения - 100 мг/л, в водоемах хозяйственно-питьевого и культурно-бытового значения – 500 мг/л.

Метод основан на измерении интенсивности света при прохождении через суспензию сульфата бария. Для стабилизации суспензии используют гликоль, введенный в реакционную смесь при осаждении сульфата бария:

Для обеспечения избирательности определения сульфатов относительно карбонатов, фосфатов и хроматов реакцию проводят в кислой среде. Чувствительность метода – 2 мг/л SO_4^{2-} .

Аппаратура и реактивы

Фотоэлектроколориметр

Мерные колбы вместимостью 100 мл – 10 шт.

Градуированные пипетки вместимостью 1,2,5 и 10 мл.

Стандартный раствор K_2SO_4 , содержащий 0,5 мг/мл SO_4^{2-} -ионов. (Готовят растворением 0,9071 г K_2SO_4 в воде в мерной колбе вместимостью 1 л.).

Гликолевый реагент: раствор хлористого бария в смеси этиленгликоля (глицерина) и этанола. Для приготовления этого раствора смешивают 1 объем 5%-ного водного раствора $BaCl_2$ с тремя объемами глицерина или этиленгликоля и тремя объемами этилового спирта. Смесь тщательно перемешивают, подкисляют HCl до pH 2,5 – 2,8.

Кислота соляная, раствор 1:1.

Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика готовят рабочий стандартный раствор с концентрацией 0,05 мг/мл. Для этого 10 мл основного стандартного раствора переносят в мерную колбу на 100 мл, разбавляют дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают.

В мерные колбы вместимостью 100 мл вносят 0,1,2,4,6,8,10,12,20 мл рабочего стандартного раствора и разбавляют до метки дистиллированной водой. Концентрация сульфат-ионов в полученных растворах соответственно равна: 0; 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; и 1,0 мг/100 мл.

В каждую колбу прибавляют по две капли раствора HCl (1:1) и 5 мл гликолевого реагента. Содержимое колб тщательно перемешивают, выдерживают 20 минут и фотометрируют в кюветах с рабочей длиной 20 мм при длине волны 364 нм (синий светофильтр). По результатам измерений строят градуировочный график.

Анализ воды

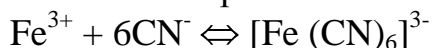
В мерную колбу вместимостью 100 мл переносят 100 мл исследуемой воды, добавляют 2 капли HCl (1:1), 5 мл гликолевого реагента и тщательно перемешивают. Через 20 минут измеряют оптическую плотность полученной суспензии и рассчитывают концентрацию сульфат-ионов в исследуемой воде, мг/л.

9.6. Определение концентрации общего железа в поверхностных водоемах и питьевой воде

В природных водах и источниках питьевого водоснабжения содержание железа колеблется в больших пределах – от 0,01 до 26,0 мг/л.

Предельно допустимая концентрация общего железа в пересчете на железо (III) в водоемах рыбохозяйственного и питьевого назначения – 0,03 мг/л. Железо нормируется по органолептическому признаку вредности.

Метод основан на взаимодействии железа (III) в сильноокислой среде с роданид-ионами с образованием окрашенного в красный цвет комплексного соединения:



Интенсивность окраски пропорциональна концентрации железа. Чувствительность метода – 0,05 мг/л Fe.

Аппаратура и реактивы

Фотоэлектроколориметр.

Мерные колбы вместимостью 50 мл – 6 шт.

Пипетки вместимостью 1,2,5.мл.

Персульфат аммония, х.ч., кристаллический.

Аммоний или калий роданистый, 50%-ный раствор.

Кислота хлороводородная, плотностью 1,12 г/см³.

Стандартный раствор железа (III) с концентрацией 0,1 мг/мл.

Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика готовят рабочий стандартный раствор с концентрацией 0,01 мг/л разбавлением основного стандартного раствора в 10 раз дистиллированной водой.

В мерные колбы вместимостью 50 мл вносят 0,0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 мл приготовленного рабочего раствора и доводят дистиллированной водой до метки. Получают серию растворов с концентрацией железа (III) 0,0; 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 мг/л.

К стандартным растворам и раствору сравнения прибавляют по 1 мл раствора HCl ($\rho = 1,12 \text{ г/см}^3$) и несколько кристаллов персульфата аммония для окисления железа (II). Содержимое колб тщательно перемешивают. Затем в каждую колбу прибавляют по 1 мл раствора роданида калия или аммония, содержимое перемешивают и сразу же измеряют оптическую плотность в кювете с толщиной слоя 5,0 см. Роданид калия добавляется непосредственно перед измерением оптической плотности. Оптическую плотность измеряют применяя сине-зеленый светофильтр ($\lambda = 400 - 500 \text{ нм}$).

Анализ воды

В мерную колбу вместимостью 50 мл отбирают 50 мл исследуемой воды. Затем добавляют 1 мл HCl ($\rho = 1,12 \text{ г/см}^3$), несколько кристалликов персульфата аммония, перемешивают и добавляют 1 мл роданида. Содержимое колбы тщательно перемешивают и измеряют оптическую плотность анализируемого раствора в кювете с толщиной слоя 5,0 см. Содержание железа в исследуемой воде находят по градуировочному графику.

За окончательный результат принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, допустимые расхождения между которыми не должны превышать 25%.

9.7. Фотоколориметрическое определение алюминия в природных водах

Концентрация алюминия в природных водах колеблется от следов до 242,2 мг/л. Предельно-допустимые концентрации алюминия для водоемов рыбохозяйственного значения – 0,04 мг/л, для водоемов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового значения 0,2 мг/л, для питьевой воды – 0,2 мг/л.

Метод основан на образовании окрашенного соединения хромазуrolа S с ионами алюминия при $\text{pH} = 5$. Определению мешают железо (III), бериллий, скандий, кальций. Реакция отличается высокой чувствительностью. Молярный коэффициент светопоглощения при 580 нм равен $6 \cdot 10^4$. Мешающее влияние железа (III) устраняют восстановлением его до железа (II) аскорбиновой кислотой или гидроксиламином. Кальций маскируют сульфат-ионами.

Аппаратура и реактивы

Фотоколориметр

Колбы мерные вместимостью 100 мл – 8 шт.

Пипетки градуированные вместимостью 1,2,5 и 10 мл

Стакан химический вместимостью 150 мл.

Хромазуrol S, 0,2%-ный раствор в 25%-ном этиловом спирте

Ацетатный буфер с $\text{pH} = 5$

Гидроксиламин серноокислый, кристаллический, х.ч.

Серная кислота, 0,1М раствор

Стандартный раствор алюминия с концентрацией 0.1 мг/мл (100 мкг/мл).

Построение градуировочного графика

Разбавлением стандартного раствора готовят рабочий раствор алюминия с концентрацией 10 мкг/мл.

В мерных колбах вместимостью 100 мл готовят смесь стандартных растворов, содержащих 0.10, 20, 30, 40, 50, 60 мкг в 100 мл. Для этого в мерные колбы приливают 0,1, 2, 3, 4, 5, 6 мл рабочего стандартного раствора алюминия и дистиллированной воды до метки. В каждую колбу последовательно добавляют по 0,5 мл H_2SO_4 , кристаллик гидроксиламина сернокислого, 2 мл ацетатного буфера и 1 мл хромазуrola S. Содержимое колбы тщательно перемешивают и через 15 минут измеряют оптическую плотность растворов относительно нулевого раствора при длине волны 580 нм в кювете с толщиной слоя 50 мм.

Анализ воды

В мерную колбу вместимостью 100 мл переносят анализируемую воду, добавляют 0,5 мл H_2SO_4 , кристаллик гидроксиламина сернокислого, 2 мл ацетатного буфера и 1 мл хромазуrola S. Содержимое колбы тщательно перемешивают и через 15 минут измеряют оптическую плотность растворов относительно нулевого раствора. По градуировочному графику находят концентрацию алюминия и рассчитывают его концентрацию в анализируемой воде (мг/л).

10. Библиографический список

1. Андруз Дж., Бримблекумб П., Джикелз Т., Лисс П. Введение в химию окружающей среды.: Пер. с англ. – М.: Мир, 1999. – 271 с. – ISBN 5 - 03 - 003289 - 4.
2. Богдановский Г.А. Химическая экология. М.: Изд-во МГУ, 1994. - 237 с. – ISBN 5 - 211 - 01636 - X.
3. Исидоров В.А. Экологическая химия. СПб.: Химия, 2001. 287 с. – ISBN
4. Корте Ф., Бахадир М., Клайн В., Лай Я.П., Парлар Г., Шойнерт И. Экологическая химия: Пер. с нем./Под ред. Ф.Корте. – М.: Мир, 1997. 396 с. – ISBN 5 - 03 - 003081 - 6.
5. Скурлатов Ю.И., Дука Г.Г., Мизити А. Введение в экологическую химию. М. Высшая школа, 1994. – 400 с. – ISBN 5 - 06 - 002593 - 4.
6. Тарасова Н.П., Кузнецов В.А., Сметанников Ю.В., Малков А.В., Додонова А.А. Задачи и вопросы по химии окружающей среды. – М. Мир, 2002. 368 с. – ISBN 5-03-003445-5.
7. Трифонова Т.А., Гришина Е.П., Мищенко Н.В. Химия окружающей среды. Практикум. Изд-во ВлГУ, 1996. – 56 с. – ISBN 5 - 230 - 04830 - 1.
8. Фелленберг Г. Загрязнение природной среды. Введение в экологическую химию: Пер. с нем. – М.: Мир, 1997. 232 с. – ISBN 5 – 5 03 – 02857 – 9.
9. Чеснокова С. М., Гришина Е.П. Практикум по экологическому мониторингу. Владим. Гос. Ун-т. Владимир, 2004. – 144 с. – ISBN5 – 89368 – 476 –1.

Оглавление

1.	Общая характеристика гидросферы.....	3
2.	Физико-химические свойства и роль воды в биосфере.....	3
3.	Состав природных вод.....	6
4.	Классификация природных вод.....	10
5.	Кислотно-основные равновесия в природных водах.....	15
5.1.	Карбонатная система и рН природных вод.....	15
5.2.	Влияние растворения карбонатов на рН природных вод.....	16
5.3.	Щелочность природных вод.....	18
5.4.	Карбонатные равновесия в океане.....	19
5.5.	Процессы закисления водоемов.....	20
6.	Окислительно-восстановительные процессы в гидросфере.....	21
6.1.	Количественные характеристики окислительно-восстановительной обстановки в природных водах.....	22
6.2.	Редокс-буферность природных вод.....	24
6.3.	Окислительно-восстановительные процессы в озерах.....	27
6.4.	Окислительно-восстановительные условия в океане.....	30
6.5.	Факторы, определяющие окислительно-восстановительные условия в подземных водах.....	31
7.	Вопросы для самоконтроля.....	33
8.	Задачи.....	36
9.	Лабораторные работы.....	37
9.1.	Определение растворенного кислорода в воде водоемов.....	37
9.2.	Определение щелочности природных вод.....	38
9.3.	Ионометрическое определение хлорид-ионов в природных водах.....	40
9.4.	Ионометрическое определение нитрат-ионов в природных водах.....	41
9.5.	Фототурбидиметрическое определение сульфат-ионов в природных водах.....	42
9.6.	Определение концентрации общего железа в поверхностных водоемах и питьевой воде.....	43
9.7.	Фотоколориметрическое определение алюминия в природных водах.....	44
10.	Библиографический список.....	46

Учебное издание

Гришина Елена Петровна

Основы химии окружающей среды.
Часть 2. Химические процессы в гидросфере

Учебное пособие

Редактор

Корректор

Компьютерная верстка и оформление иллюстраций

Дизайн обложки

Изд. Лиц. № 020275. Подписано в печать

Формат 60X84,16. Бумага для множит. Техники. Гарнитура Таймс.

Печать офсетная. Усл. печ. л. . Уч.-изд. Л. . Тираж экз.

Заказ

Редакционно-издательский комплекс

Владимирского государственного университета

Подразделение оперативной полиграфии

600000, г. Владимир, ул. Горького, 87.