

## Глава 1

## Общая характеристика структуры и некоторых свойств воды

## 1.1 Строение молекулы воды

Химический состав природных вод связан со способностью чистой воды растворять различные соединения, поэтому следует немного остановиться на свойствах чистой воды.

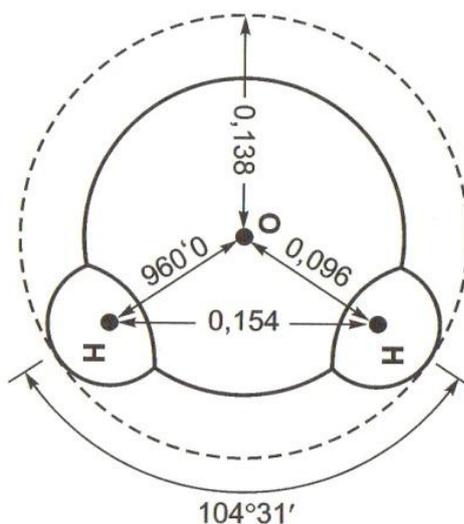
Вода представляет собой уникальное химическое соединение. Большинство физических и физико-химических свойств воды аномальны, т.к. они резко отличаются от тех, которые можно было бы теоретически ожидать от оксида водорода (или гидрида кислорода), исходя из положения этих элементов в периодической системе Менделеева.

Таблица 1.1. Температуры кипения и замерзания воды и ее химических аналогов

Вещество	t, °C	
	кипения	замерзания
H <sub>2</sub> O	+100 (-70 теоретически)	0 (-90 теоретически)
H <sub>2</sub> S	-61	-82
H <sub>2</sub> Se	-42	-64
H <sub>2</sub> Te	-4	-51

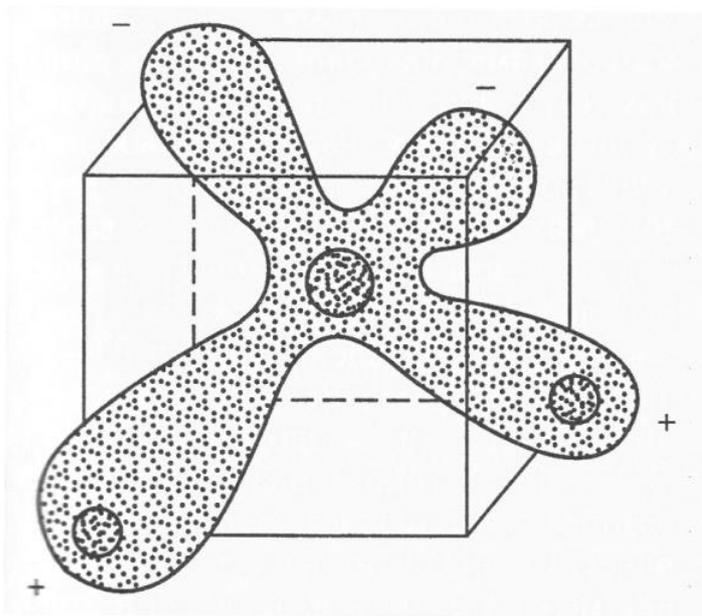
Химическими аналогами воды являются H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>Se, и H<sub>2</sub>Te но, например, температуры их кипения и замерзания таковы: -61, -42, -4°C; и -82°, -64, -51°C соответственно (табл. 1.1). Вода, являющаяся в этом ряду самой легкой, должна иметь наиболее низкие точки кипения и замерзания (соответственно -70 и -90°C). Но вода закипает при +100°C и замерзает при 0°C, что кардинальным образом отличается от теоретических расчетных величин.

Эти и другие аномальные свойства воды связаны с особенностями строения её молекулы. Из всех многоатомных молекул, молекула воды имеет наименьшие размеры. Элементарная структурная единица воды (гидроль) плоская, межатомные связи в ней образуют равнобедренный треугольник с величиной угла при вершине 104°31' (рис.1.1)



**Рис. 1.1. Структура молекулы воды. Числа – межъядерные расстояния, нм**

Молекула воды – диполь, полярность её обусловлена конфигурацией электронного облака, наибольшая плотность электронов в котором, создается вблизи атома кислорода, который, таким образом, приобретает избыток отрицательного заряда. А вблизи атомов водорода наблюдается некоторый избыток положительного заряда (рис.1.2)



**Рис.1.2. Электронное облако молекулы воды**

Таким образом, молекула воды имеет значительный электрический момент (электрический момент молекулы – количественная характеристика её полярности, равен произведению одного из зарядов на расстояние между центрами положительного и

отрицательного зарядов), который и обуславливает возникновение межмолекулярных, так называемых, водородных связей (рис. 1.3).

Эти связи формируются между атомами водорода одной молекулы воды и атомами кислорода других молекул в результате их взаимного притяжения. Каждая молекула способна образовать четыре водородные связи: две между неподеленными электронными парами её атома кислорода и атомами водорода соседних молекул и ещё две – между атомами водорода и атомами кислорода двух других молекул. Энергия водородной связи довольно значительна и может изменяться от 17 до 33 кДж/моль, благодаря чему одиночные молекулы в структуре воды скорее исключение, а норма – разнообразные агрегаты. Способностью воды образовывать водородные связи и объясняется большинство её аномальных свойств.

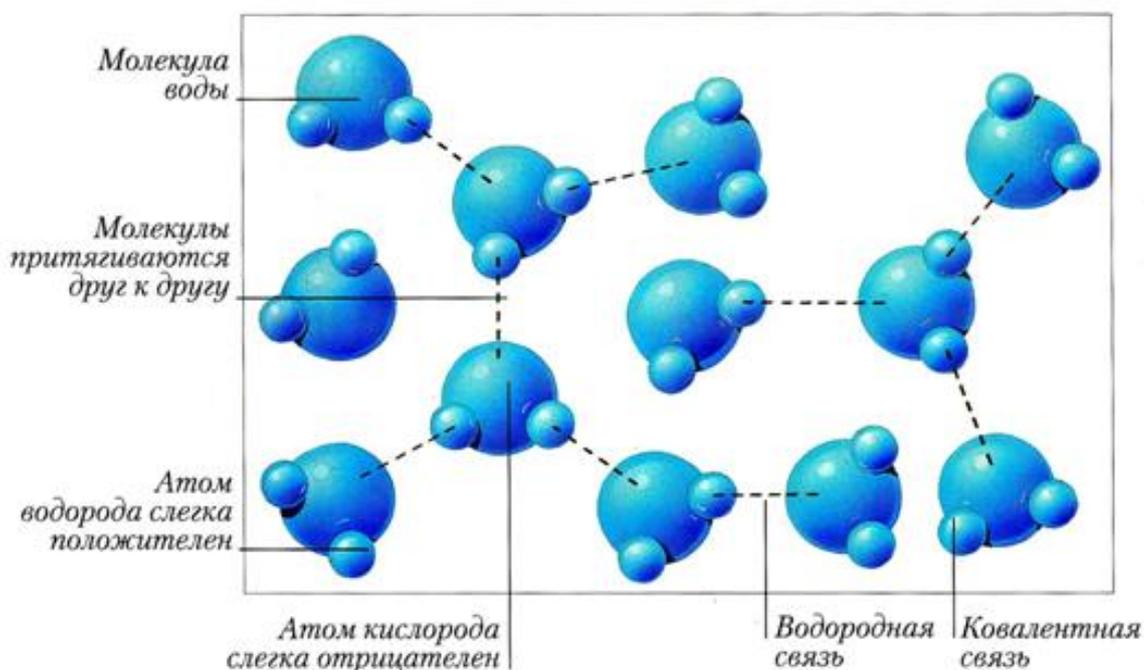


Рис. 1.3 образование водородных связей между молекулами воды

## 1.2 Структура воды

Вода – единственное вещество, которое в естественных природных условиях земной поверхности способно существовать во всех трех агрегатных состояниях: твердом, жидком и парообразном. Структура их различна.

Лёд имеет кристаллическую решетку, в которой каждая молекула расположена в центре тетраэдра, образованного четырьмя другими молекулами, которые связаны с центральной водородными связями.

Структура *жидкой воды* в настоящее время не может считаться до конца расшифрованной и понятной. Строение молекулы воды установлено достаточно точно, выявлено и наличие «льдоподобных» агрегатов. Однако структура, характер и число связей, участвующих в формировании агрегатов, пока еще окончательно не выяснены. Причина заключается, прежде всего, в отсутствии надежных методов изучения структуры жидкостей, поскольку они (в отличие от твердых тел) не дают отчетливой картины при использовании рентгеноскопии и спектроскопии. Основные разногласия при формулировании теорий строения воды сводятся к тому, что вода или вся «структурирована», или структурные агрегаты плавают в более или менее «свободной» воде. Поэтому, строго говоря, привычная формула  $H_2O$  не соответствует истинному характеру жидкой воды, и правильнее было бы писать  $n(H_2O)$ , где  $n$ , по данным разных исследователей, может изменяться от 2 до 860.

*Водяной пар* не имеет структуры и состоит преимущественно из мономерных молекул воды. Хотя некоторые исследователи считают, что такая структура возникает у воды только при  $t > 250^\circ C$ .

В каждый данный момент в воде существует подвижное равновесие между ассоциатами молекул воды, обладающими водородной связью, расположенными в узлах льдоподобной решетки, и мономерными молекулами, находящимися в полостях решетки. Сдвиг равновесия зависит, прежде всего, от давления и температуры.

### 1.3 Физические свойства воды

С особенностями структуры воды связаны практически все её аномальные свойства, а ими, в свою очередь, объясняются такие явления как гидратация ионов, высокая растворяющая способность и др. Следствием этих особенностей является нелинейность зависимостей свойств воды от тех или иных физических параметров, как то, минимум электропроводности при  $35^\circ C$ , максимум плотности при  $4^\circ C$  и др.

*Плотность воды* достигает максимальной величины не при температуре замерзания  $0^\circ C$ , а несколько раньше, при  $4^\circ C$ .

Во льду все молекулы воды связаны водородными связями. Плавление сопровождается разрушением кристаллической решетки льда и разрывом водородных связей. Молекулы вод при этом переходят из гексагональной упаковки, свойственной льду, в более плотную тетраэдрическую модификацию, у которой молярный объем примерно на 20 % меньше. Одновременно нормальное для жидкого состояния расширение обуславливает увеличение объема на 10 %. Суммарный эффект приводит к снижению молярного объема воды в момент её плавления примерно на 10 % (плотность льда  $0,92 \text{ г/см}^3$ ), благодаря чему

увеличивается плотность воды ( $1 \text{ г/см}^3$ ). Отсюда аномалия воды, заключающаяся в большей её плотности по сравнению со льдом.

Две различные тенденции проявляются и при дальнейшем повышении температуры воды. До  $4^\circ\text{C}$  освобождающиеся от водородных связей молекулы воды приобретают способность к более интенсивному перемещению, возрастает вероятность их попадания в полости льдоподобного каркаса, что приводит к уменьшению объема воды и повышению плотности. Последняя становится максимальной при  $4^\circ\text{C}$ . При  $t > 4^\circ\text{C}$  процесс заполнения пустот уже не компенсирует увеличения объема воды за счет роста интенсивности теплового молекулярного движения. В результате объем воды становится больше, а плотность уменьшается и вода ведет себя как все прочие тела, расширяясь с увеличением температуры.

*Диэлектрическая проницаемость.* Одной из наиболее важных аномалий воды, с которой связана её уникальная растворяющая способность, является очень высокая диэлектрическая проницаемость. Это величина, зависящая от поляризационных свойств вещества и характеризующая отношение силы взаимодействия заряженных частиц в вакууме к силе взаимодействия их в этом веществе. Для воды при нормальных условиях она составляет 80-81, для сравнения: нефть 2,0-2,2, большинство жидкостей 10-15, большинство газов – 1,02. Эти цифры говорят о том, что вода значительно сильнее, чем другие вещества ослабляет взаимодействие частиц между собой, что облегчает растворение.

В теории диэлектрическая проницаемость воды зависит от степени упорядоченности её структуры, т.е. от электрического поля, которое в ней создается, поэтому можно ожидать, что с ростом температуры, когда структурированность воды уменьшается, должна падать и её растворяющая способность. В пределе, когда равновесие полностью сдвинуто в сторону мономеров, лишенных водородной связи, диэлектрическая проницаемость должна становится минимальной (2-3) и одновременно резко понижаться растворяющая способность воды. Вода при этом по своим физическим свойствам должна приблизится к своим химическим аналогам:  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$  и  $\text{H}_2\text{Te}$ , которые не обладают водородной связью. Отчетливо видно несоответствие между теоретическими предпосылками о растворяющей способности воды и фактическими данными, которые говорят о росте растворимости практически всех веществ с ростом температуры раствора. Это можно объяснить, прежде всего, тем, что, даже при отсутствии водородных связей, полярность самой молекулы воды сохраняется, что способствует растворению веществ, вследствие гидратации (взаимодействия молекул твердого вещества с молекулами воды).

*Теплофизические свойства* воды также аномальны, поскольку для разрыва водородных связей при фазовых переходах вода-пар и лед-вода требуется весьма значительная энергия. Вода характеризуется наибольшими величинами теплот испарения и

плавления соответственно 44,04 и 6,012 кДж/моль. Аномальность температур кипения и замерзания показана в табл. 1.1. Теплоемкость воды в 5-30 раз выше, чем у других жидких и твердых веществ, что обеспечивает способность воды поглощать (или отдавать) максимально возможное количество тепла с минимальной скоростью.

*Поверхностное натяжение* у воды максимально из всех жидкостей (за исключением ртути), также велика смачивающая способность. Благодаря этим свойствам в капиллярах вода образует вогнутый мениск, кривизна которого обуславливает понятие воды с образованием капиллярной каймы, способствующей питанию растений и обуславливающие разгрузку грунтовых вод испарением.

*Электропроводность и электрическое сопротивление.* Электропроводность воды это её способность, как раствора электролитов пропускать электрический ток, выраженная в числовой форме. Вода является хоть и слабым, но все же электролитом, поэтому даже дистиллированная вода пропускает электрический ток. С увеличением количества растворенных солей, электропроводность увеличивается: питьевая вода – от 100 до 1300 мкСм/см; морская вода – от 1000 до 80000 мкСм/см. Обратная величина – удельное электрическое сопротивление изменяется от 10000 Ом/м для пресных вод и уменьшается до 0,3 Ом/м в морской воде. На этом основан принцип действия приборов для измерения степени минерализации воды – солемеров.

#### 1.4 Органолептические свойства

Органолептические свойства характеризуют способность воды воздействовать непосредственно на органы чувств (зрение, обоняние, вкус и осязание). Они включают цвет, запах, вкус и температуру, т.е. к органолептическим свойствам относятся прозрачность, мутность, цвет, запах, вкус и теплота. Все эти свойства, кроме последнего, связаны с содержанием и составом растворенных и взвешенных веществ.

*Мутность* воды определяется содержанием взвешенных веществ и не характерна для большинства подземных вод, что связано с фильтрацией воды в толще пород, задерживающей взвешенные частицы. Чаще встречаются *опалесцирующие* воды, содержащие коллоидные частицы (коллоиды кремнекислоты, гидроокислов алюминия и железа, органических веществ), достаточно дисперсные, чтобы пройти через «породный» фильтр.

*Цветность* воды зависит от содержащихся растворимых соединений и некоторых микроорганизмов. Окраску от слабо-желтой до бурой придают гуминовые и фульвокислоты, а также их растворимые соли, прежде всего, гуматы и фульваты закисного железа.

Зеленоватую или красноватую окраску имеют воды, обогащенные некоторыми видами водорослей. Содержание сероводорода и закисного железа придает зеленовато-голубую окраску.

*Запах и вкус* воды зависят от содержания в ней газов, минеральных и органических веществ. Например, при концентрации хлорида натрия до  $500 \text{ мг/дм}^3$  вода имеет сладковатый привкус, при содержании более  $500 \text{ мг/дм}^3$  – солоноватый. При концентрации сульфатов более  $500 \text{ мг/дм}^3$  появляется неприятный горьковатый привкус. При концентрации железа более  $0,3 \text{ мг/дм}^3$  появляется терпкий или чернильный привкус. Запах сероводорода (тухлых яиц) улавливается уже при его концентрации менее  $1 \text{ мг/дм}^3$ .

*Температура* подземных вод изменяется в широком диапазоне (около  $400^\circ\text{C}$ ): от  $-5^\circ\text{C}$  и ниже в районах развития многолетнемерзлых пород до  $+350+370^\circ\text{C}$  в глубинных субаквальных источниках океанических впадин, так называемых «черных курильщиках», и на глубинах уже несколько сотен метров в районах современной вулканической деятельности. Гейзеры вулканических областей выносят воду с температурой  $+100^\circ\text{C}$  и более. Температура пластовых вод, в зависимости от температурного градиента, может достигать  $+90+100^\circ\text{C}$  и более. Температура грунтовых вод в гумидной зоне обычно составляет  $+3+10^\circ\text{C}$ , а в аридной зоне увеличивается до  $+12+15^\circ\text{C}$ .

### 1.5 Бальнеологические свойства

Бальнеологические свойства характеризуют лечебные качества воды, т.е. её способность положительно влиять на организм человека. Эти свойства вызваны присутствием в составе природных растворов повышенных концентраций биологически активных компонентов ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{As}$ ,  $\text{Ra}$  и т.д.). Воды, обладающие ярко выраженными бальнеологическими (лечебными) свойствами в нашей стране называют *минеральными*. Согласно ГОСТ Р 54316-2011 минеральные воды с минерализацией менее  $1 \text{ г/дм}^3$  относятся к питьевым столовым, с минерализацией не более  $10 \text{ г/дм}^3$  – к лечебно-столовым, с минерализацией  $10-15 \text{ г/дм}^3$  – к лечебным.

### 1.6 Изотопный состав воды и его изменения

Изотопы – разновидности одного и того же химического элемента, различающиеся массой атомов. Ядра атомов изотопов отличаются числом нейтронов, но содержат одинаковое число протонов и занимают одно и то же место в периодической системе элементов. Также у них одинаковое строение электронных оболочек, поэтому они имеют

одинаковые химические свойства. Изотопы делятся на стабильные и радиоактивные (т.е. нестабильные, распадающиеся).

Изотопный состав воды определяется существованием трех изотопов водорода и трех изотопов кислорода. Изотопы водорода –  $^1\text{H}$  (протий),  $^2\text{H}$  (D – дейтерий),  $^3\text{H}$  (T – тритий) распространены резко неодинаково:  $^1\text{H}$  – 99,98%,  $^2\text{H}$  – 0,02%,  $^3\text{H}$  –  $3 \cdot 10^{-16}\%$ . Отношение H/D в гидросфере составляет около 6400. Несмотря на крайне незначительное содержание трития в гидросфере, он является важным объектом исследований. Тритий является радиоактивным изотопом водорода, с периодом полураспада, равным 12,34 лет. В естественных условиях в природе он образуется только в верхних слоях атмосферы под действием космических лучей и, следовательно, может попадать в поверхностные (а затем, в подземные) воды только с атмосферными осадками. Именно на этом основан тритиевый анализ: если в подземных водах обнаруживается тритий, значит, они имеют непосредственную связь с атмосферой, т.е. находятся в зоне активного водообмена и период их циркуляции очень незначителен (не превышает  $\approx 50$  лет).

Стабильные изотопы кислорода –  $^{16}\text{O}$ ,  $^{17}\text{O}$  и  $^{18}\text{O}$ . Основное значение имеют  $^{16}\text{O}$  и  $^{18}\text{O}$ , содержание которых в гидросфере составляет 99,76 и 0,21 % соответственно. Отношение  $\frac{^{16}\text{O}}{^{18}\text{O}}$  в среднем составляет в гидросфере около 2000.

Дейтерий образует тяжелую воду, свойства которой отличаются от свойств обычной воды. У дейтериевой воды несколько выше (на 1-2°C) температуры кипения и замерзания, что обусловлено упругостью водяного пара: она выше у обычной воды и ниже у тяжелой воды. Но главное то, что тяжелая вода отличается от обычной по своим физиологическим свойствам – она является ядом для всего живого, т.к. сильно замедляет все биохимические реакции.

Изучение распределения изотопов возможно с применением *масс-спектрометрических* методов анализа стабильных изотопов.

Содержание изотопов в природных объектах и их соотношения варьируют в различных природных объектах, т.к. изотопы участвуют в изотопном обмене.

*Изотопный обмен (или фракционирование)* – это процесс, приводящий к изменению распределения изотопов между разными химическими формами элементов, разными фазами или внутри молекул.

К изотопному обмену, т.е. изменению соотношения изотопов, приводят различные физико-химические процессы: испарение и конденсация, замерзание и оттаивание, выщелачивание, осаждение, ионный обмен, газовыделение, поглощение живыми организмами. Так, например, при испарении воды, в газовую фазу переходят

преимущественно легкие изотопы водорода, а тяжелые накапливаются в остаточном растворе. Живые организмы преимущественно усваивают легкие изотопы. Известно, что болотный газ биогенного происхождения, который преимущественно состоит из метана, имеет очень легкий изотопный состав по углероду, легче, чем глубинный метан. Сера, которая накапливается в клетках серных бактерий и сера, входящая в состав биогенного сероводорода, обогащена  $^{32}\text{S}$ , по сравнению с серой метеоритов.

Именно на этих особенностях основаны генетические реконструкции при определении генезиса растворителя (воды) и основной массы растворенных веществ в водных растворах. Изотопный анализ позволяет наиболее точно и надежно определять генезис природных вод.

Изотопный анализ природных вод основан на изучении распределения изотопов водорода и кислорода, а также изотопов растворенных веществ.

Изотопы обозначаются символами соответствующих элементов, слева вверху от которых записывают массовое число изотопа, а внизу – порядковый номер (заряд ядра атома) элемента.

Например, –  $^{12}_{16}\text{C}$  изотоп углерода с массовым числом 12;  $^{18}_8\text{O}$  изотоп кислорода с массовым числом 18.

Иногда в символах изотопов записывают только массовые числа:  $^{12}\text{C}$ ,  $^{18}\text{O}$ ,  $^{27}\text{Al}$ .

В названии указывают его массовое число: углерод-12, кислород -18 и т.п.

Содержание стабильных изотопов обозначают специальным знаком –  $\delta$  (дельта) – который обозначает относительное отклонение отношения изотопов в измеряемом образце и в стандарте. Это связано с тем, что наибольший интерес представляют именно вариации изотопного состава, а не абсолютные содержания изотопов.

В связи с тем, что вода океана на глубине 500 м и более, весьма постоянна по изотопному составу, содержание в ней  $D$  и  $^{18}\text{O}$  принято за мировой стандарт (**SMOW**). SMOW – standard mean ocean water, стандартный средний состав океанской воды.

Относительные содержания  $D$  и  $^{18}\text{O}$  ( $\delta D$  и  $\delta^{18}\text{O}$ ), выраженные в промилле, находят из выражения:

$$\delta = \frac{R_{\text{обр}} - R_{\text{SMOW}}}{R_{\text{SMOW}}} \cdot 10^3,$$

где  $R_{\text{обр}}$  и  $R_{\text{SMOW}}$  – изотопные отношения ( $\frac{D}{H}$  и  $\frac{^{16}\text{O}}{^{18}\text{O}}$ ) в исследуемом образце и стандарте SMOW соответственно.

Содержание изотопов определяется на масс-спектрометре.

Величины  $\delta$  являются положительными, если содержание более тяжелого изотопа в образце больше, чем у стандарта, и отрицательными – в обратном случае. Таким образом,  $+\delta$  характеризует «утяжеление» изотопного состава, а  $-\delta$  характеризует преобладание более легкого изотопа, относительно стандарта.

В природе, основными процессами, при которых происходит фракционирование изотопов  $H$  и  $O$ , являются фазовые переходы: испарение, конденсация, замерзание, оттаивание. При испарении наиболее легкие изотопы уходят из водного раствора, который при этом обогащается  $D$  и  $^{18}O$ . Происходит это вследствие неравенства (при одних и тех же температурах и давлении):

$$pH_2O > pH_2^{18}O > pD_2O;$$

где  $p$  – упругость пара.

Кроме того, для кислорода большое значение имеет процесс фотосинтеза, при котором образуется более легкий изотоп. Однако это не приводит к «облегчению» состава атмосферного воздуха, во-первых, потому, что при дыхании растений и животных также преимущественно поглощается легкий изотоп, а, во-вторых, потому, что в верхних слоях атмосферы в результате фотодиссоциации  $CO_2$  образуется тяжелый кислород.

Для метеорных и поверхностных вод мира (за исключением областей с аридным климатом) Х. Крейг получил прямую зависимость  $\delta D$  от  $\delta^{18}O$ , описываемую уравнением прямой линии:

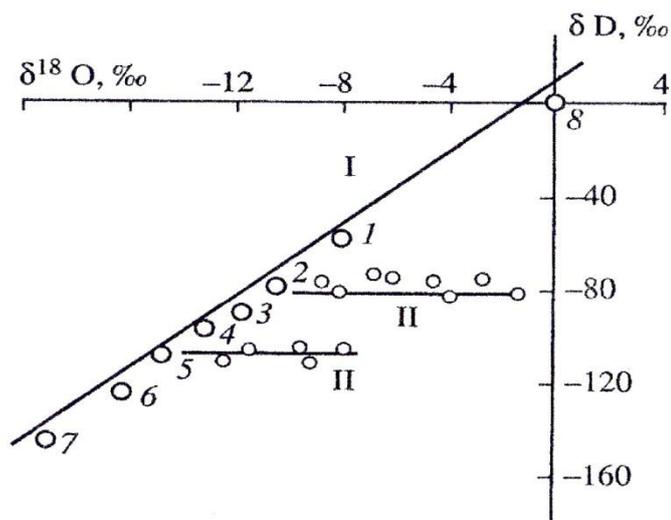
$$\delta D = 8 \delta^{18}O + 10 \text{‰}$$

Эта линия получила широкое распространение в практике изотопных исследований под названием линии Крейга.

Сравнение нанесенных на график фактических данных с линией Крейга позволяет решать задачи реконструирования условий формирования подземных вод.

Для пресных подземных вод, формирующихся за счет атмосферных осадков, точки на графике будут близки к линии Крейга (рис 1.4).

Дождевая вода имеет  $\delta^{18}O$  около  $-15\text{‰}$ , а  $\delta D$  – около  $-90 \text{‰}$ . Для подземных рассолов значения  $\delta D$  и  $\delta^{18}O$  близки к морской воде, т.е.  $\delta D$  приблизительно  $-50-60 \text{‰}$ , а  $\delta^{18}O \sim -5 \text{‰}$ . С глубиной содержание  $\delta^{18}O$  в подземных водах увеличивается, доходя до  $+5+10 \text{‰}$ , что объясняют ионным обменом с кислородсодержащими породами, в основном – с силикатами.



**Рис. 1.4. Средний изотопный состав атмосферных осадков и подземных вод зоны активного водообмена (по В.А. Полякову)**

Регионы: 1- Рионская низменность; 2- Южная Камчатка; 3 – Московская область; 4 – Южная Карелия; 5 – Большой Кавказ (ледники); 6 – п-ов Таймыр; 7 – Центральная Якутия; 8 – океаническая вода;  
 I – линия метеорных вод; II- линии термальных вод.

## 1.7 Кислотно-щелочное и окислительно-восстановительное состояние подземных вод

### 1.7.1 Ионное равновесие воды и водородный показатель – pH

Вода является хоть очень слабым, но все же электролитом. Молекулы воды диссоциируют на ионы по схеме:  $H_2O = H^+ + OH^-$ . Правильнее писать не  $H^+$ , а  $H_3O^+$ , поскольку ион водорода в водном растворе гидратируется, образуя ион гидроксония  $H_3O^+$ , но для простоты будем пользоваться обозначением  $H^+$ .

Согласно закону действующих масс можно записать:

$$K = \frac{[H^+][OH^-]}{H_2O}$$

*Закон действующих масс* – при наступлении химического равновесия в условиях постоянных температур (Т) и давлений (Р) отношение произведения концентраций веществ, образующихся в результате реакции (продуктов реакции), к произведению концентраций веществ, вступающих в реакцию (исходных веществ), есть величина постоянная.

Вследствие того, что концентрация молекул воды, распавшихся на ионы, по сравнению с общим их количеством, крайне мала, величину  $[H_2O]$  можно считать постоянной. Тогда получим:

$$K[H_2O] = [H^+][OH^-]$$

Левая часть этого выражения представляет собой, так называемое *ионное произведение воды*

$$(K_w), \text{ т.е. } K_w = [H^+][OH^-]$$

Ионное произведение воды при 20°C равно  $1,14 \cdot 10^{-14}$ . Поскольку в чистой воде количество ионов водорода и гидроксидов одинаково, то можно написать:

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Общие кислотно-щелочные состояния водного раствора условно характеризуются концентрацией или активностью водородных ионов, выражаемой величиной рН. Концентрации (активности) ионов  $H^+$  и  $OH^-$  из-за их очень малых величин принято выражать в виде десятичных логарифмов, взятых с обратным знаком, т.е.

$$pH = -\lg a H^+$$

Необходимо подчеркнуть, что за основу количественных определений  $H^+$  в растворах приняты потенциометрические методы, поэтому всегда правильнее говорить, что рН – отрицательный логарифм именно активности ионов  $H^+$ , а не их концентрации, т.е. это величина эффективная.

Активность измеряют в тех же величинах, что и концентрацию, но умноженную на коэффициент, который отражает степень отклонения свойств реального вещества (компонента раствора) от идеальных. В разбавленных растворах коэффициент активности равен 1, в концентрированных  $< 1$ . Для маломинерализованных вод разность между концентрацией и активностью водородных ионов не является геохимически существенной, но для минерализованных вод отождествление активности и концентрации ошибочно.

В чистой воде при нормальных условиях  $pH = -\lg[H^+] = -\lg[OH^-] = 7$ , т.е. реакция является нейтральной.

**Нормальные условия (согласно Международному союзу теоретической и прикладной химии) – это**

$$P = 101325 \text{ Па (760 мм рт. ст.) или 1 бар и } T = 0^\circ\text{C};$$

$$\text{Стандартные условия – это } P = 100 \text{ кПа и } t = 25^\circ\text{C}.$$

В кислых растворах больше концентрация  $H^+$ , в щелочных –  $OH^-$ , но какова бы ни была концентрация  $H^+$  и  $OH^-$ , произведение  $[H^+][OH^-]$  есть величина постоянная  $10^{-14}$ .

В условиях высоких температур и давлений  $K_w$  резко увеличивается. Так, экспериментально показано при увеличении  $t$  до  $60^\circ\text{C}$ , величина ионного произведения воды увеличивается до  $9,61 \cdot 10^{-14}$ , т.е. примерно в 9,5 раз. Следовательно, диссоциация воды в

условиях больших глубин (более 1000 км) резко увеличивается, и вода там может присутствовать преимущественно в виде ионов  $H^+$  и  $OH^-$ .

Процесс диссоциации воды может быть также усилен под влиянием излучения и называется *радиолизом* воды. В результате в воде, кроме ионов  $H^+$  и  $OH^-$ , образуются молекулярные продукты радиолиза воды: водород, перекись водорода и кислород.

Водородный показатель воды (рН) дает представление об общем щелочно-кислотном состоянии воды и является одной из важнейших её интегральных характеристик. В реальных природных условиях концентрация ионов  $H^+$  в воде определяется содержанием различных кислот (в первую очередь, угольной, сероводородной, органических и др.) и щелочей (прежде всего, гидроокислов натрия, калия, магния). Кроме этого, определенную роль играет гидролиз растворенных солей.

Известно, что гидролиз, т.е. взаимодействие растворенных веществ с молекулами воды, может приводить к достаточно существенному смещению ионного равновесия. Так, например, раствор такой распространенной природной соли, как  $NaHCO_3$ , дает щелочную реакцию, а накопление в водах глубоких горизонтов хлорида кальция ( $CaCl_2$ ) смещает равновесие в кислотную область вплоть до значений 4-5.

Экспериментальное определение величин рН суспензий растертых в дистиллированной воде минералов показали, что большинство силикатов при растворении дают щелочную реакцию растворов, как и карбонаты щелочных и щелочноземельных металлов, а содержание карбоната железа (сидерита) снижает рН (табл. 1.2)

**Таблица 1.2. Величины рН суспензии минералов в дистиллированной воде [Келлер, 1963]**

Минерал	рН	Минерал	рН
амфиболы	10-11	микроклин	8-9
каолинит	6-7	авгит	10
монтмориллонит	6-7	диопсид	10-11
альбит	9-10	кальцит $CaCO_3$	8
анортит	8	доломит $CaMg(CO_3)_2$	9-10
ортоклаз	8	сидерит $FeCO_3$	5-6

Величины рН природных вод изменяются в широком диапазоне – от менее 2-3 в ультракислых водах областей современного вулканизма, до 9-12 в подземных водах, связанных с ультраосновными породами и в содовых рассолах.

Обычные величины рН составляют:

- для грунтовых вод 6,4-7,5;
- для артезианских 7,3-8,5.

У питьевой воды рН должно находиться в пределах 6,0-9,0 (ГОСТ Р 54316-2011).

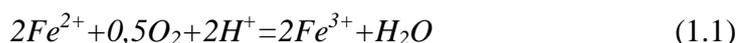
### 1.7.2 Окислительно-восстановительный потенциал воды (ОВП)

Строго говоря, эта величина уже не является характеристикой «чистой» воды, а характеризует водный раствор, т.к. зависит от вида растворенных веществ. Однако следует на ней остановиться, перед тем, как перейти к процессам формирования состава природных растворов, т.к. эта величина, как и величина рН, является важнейшей интегральной характеристикой состава водных растворов, и надо знать принципы её формирования.

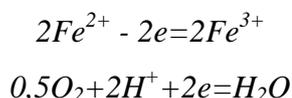
Окислительно-восстановительный потенциал обозначается Eh и выражается в вольтах или милливольтках. Величина ОВП (Eh) воды характеризует соотношение окисленных и восстановленных форм содержащихся в растворенном виде элементов с переменной валентностью. Из таких элементов для состава подземных вод наибольшее значение имеют: кислород (0, -2), сера (-2, +2, +4, +6), железо (+2, +3), азот (0, -3, +3, +5), марганец (+2, +3, +4), фосфор (+3, +5), водород (0, +1), углерод (-4, 0, +4).

Окислением называется реакция отдачи электронов, при восстановлении электроны присоединяются. Окислители (или акцепторы) – это элементы, присоединяющие электроны. Восстановители (или доноры) – элементы, отдающие электроны. Основными окислителями в подземных водах являются  $O_2$  и ионы с дефицитом электронов ( $Fe^{3+}$ ,  $S^{6+}$ ). Основными восстановителями являются –  $H_2$ ,  $Fe^{+2}$ ,  $S^{-2}$ ,  $C_{орг}$ . Реакции окисления и восстановления всегда протекают одновременно: один элемент окисляется, другой восстанавливается.

Окислительно-восстановительные реакции в природных условиях протекают широко. Примером может служить реакция окисления двухвалентного железа.



В связи с тем, что всякое окисление сопровождается восстановлением, окислительно-восстановительные реакции обычно делят на две полуреакции, соответствующие этим процессам. Для реакции (1.1) можно записать:



Уравнения, описывающие энергетику окислительно-восстановительных реакций, выводятся через (а) уравнение работы гальванического элемента и (б) уравнение Нернста:

**а)**  $E = -\Delta G/nF$ , где E – эдс,  $\Delta G$  – свободная энергия реакции, n – число электронов, участвующих в реакции, F- число Фарадея, характеризующее количество электричества, необходимое для выделения из раствора 1 моля вещества, равное  $96487 \text{ Дж/В}^{-1} \text{ экв}^{-1}$ .

**б)**  $E = E^0 + (RT/nF)\ln K$ , где R – универсальная газовая постоянная, равная  $1,987 \text{ кал}^{\circ}\text{град}^{-1}\text{моль}^{-1}$ , K – константа равновесия реакции

Подставив R и F в уравнение Нернста, приняв  $T=298^{\circ}\text{C}$  и перейдя к десятичным логарифмам, получим новое выражение этого уравнения в более простом виде:

$$Eh = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg K$$

Величина  $E^0$  называется нормальным (или стандартным) потенциалом – это потенциал электрода, погруженного в раствор, который содержит окисленные и восстановленные формы элемента, при равных их активностях и при концентрации  $\text{H}^+$  равной единице.

Поскольку экспериментальное определение абсолютных величин потенциалов систем конкретных элементов представляет пока невыполнимую задачу, количественная оценка Eh проводится относительно нормального (стандартного) потенциала, условно принятого за нулевую точку. Это допустимо, т.к. для протекания химической реакции необходима именно разность потенциалов и знание абсолютных величин для расчетов не требуется.

Стандартом служит реакция  $\text{H}_2=2\text{H}^++2e$ . Окислительный потенциал этой реакции при  $a_{\text{H}^+}$  и парциальном давлении  $\text{H}_2$  равных единице (при концентрации  $[\text{H}^+]=1$  г-ион/дм<sup>3</sup> и  $p_{\text{H}_2}=1$  атм (0,1 МПа) условно принимается равным нулю.

В качестве «нормального потенциала» обычно используют водородный потенциал: платина в растворе кислоты, насыщенном водородом до «нулевых» условий.

Величина Eh любой обратимой системы определяется уравнением Нернста, где  $Eh^0$  – нормальный окислительно-восстановительный потенциал равный величине Eh при равных значениях окисленной и восстановленной форм элемента; n – число электронов, участвующих в реакции; T – абсолютная температура;  $a_{\text{окисл}}$  и  $a_{\text{восст}}$  – активности окисленной и восстановленной форм элемента.

Для температуры равной  $25^{\circ}\text{C}$  уравнение примет вид:

$$Eh = Eh^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{окисл}}}{a_{\text{восст}}}$$

в) Обращаясь к  $\text{H}^+$  форме выражения окислительно-восстановительных реакций, получим, что константа равновесия таких реакций  $K = \frac{a_{\text{ок}} \cdot a_{\text{H}^+}^m}{a_{\text{восст}}}$ . Отсюда основным

уравнением для расчета Eh подземных вод будет:

$$Eh = E^0 + \frac{0,0592}{n} \lg \frac{a_{\text{окисл}} \cdot a_{\text{H}^+}^m}{a_{\text{восст}}}$$

или

$$Eh = E^0 + \frac{0,0592}{n} \lg \frac{a_{\text{окисл}}}{a_{\text{восст}}} - 0,0592 \frac{m}{n} pH$$

где  $n$  и  $m$  – число участвующих в реакции электронов и протонов,  $a_{\text{окисл}}$  – активная концентрация окисленной формы компонента,  $a_{\text{восст}}$  – активная концентрация восстановленной формы компонента,  $E_0$  – нормальный окислительно-восстановительный потенциал, знак  $h$  отражает тот факт, что потенциал измерен по отношению к стандартному водородному электроду.

Вопрос о взаимоотношении  $pH$  и  $Eh$  решается указанным уравнением и зависит от конкретных условий протекающих окислительно-восстановительных реакций. Различают три возможных случая:

1) Водородные ионы ( $H^+$ ) вовсе не участвуют в окислительно-восстановительных реакциях, тогда  $Eh$  не зависит от  $pH$ .

2)  $H^+$  непосредственно участвует в окислительно-восстановительных процессах. Тогда связь  $pH$  и  $Eh$  описывается уравнением (в).

3) Имеет место косвенное влияние концентрации  $H^+$ , от которой зависит степень растворимости компонентов, участвующих в реакции.

Во всех случаях, когда ионы водорода непосредственно или косвенно являются участниками реакций, между  $pH$  и  $Eh$  устанавливается четкая обратная зависимость, т.е. с увеличением  $pH$   $Eh$  уменьшается. На диаграммах  $Eh$ - $pH$  состояний системы эта зависимость выражается уравнением прямой линии, наклоненной под определенным углом (рис. 1.5).

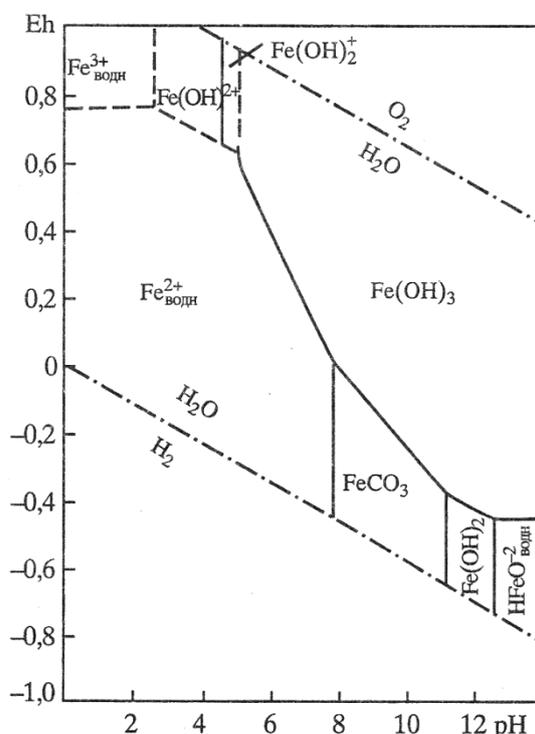


Рис 1.5. Eh-pH диаграммы системы Fe-H<sub>2</sub>O-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> при t=25°C и P=0,1 МПа

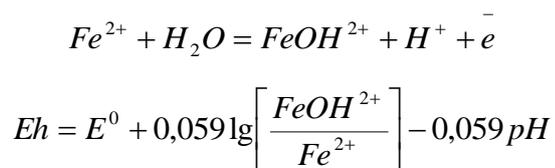
[Гаррелс, Крайст, 1968]

1) Например, реакция  $Fe^{2+} - e = Fe^{3+}$  протекает до значений  $pH=2,5$ . Ионы водорода в этой реакции не участвуют, потому уравнение этой реакции имеет простейший вид

$$Eh = E^0 + 0,059 \lg \left[ \frac{Fe^{3+}}{Fe^{2+}} \right]$$

При  $[Fe^{3+}] = [Fe^{2+}]$   $Eh = E^0$ , который известен из справочных материалов и равен 0,771 В. Таким образом, в условиях действия рассматриваемой реакции граница между  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  выражается прямой горизонтальной линией на уровне  $Eh$ , равном +0,771 В.

2) В более сложном случае, когда в околонеитральных средах протекает реакция:



При  $[FeOH^{2+}] = [Fe^{2+}]$  получим  $Eh = E^0 - 0,059 pH$ . По таблицам стандартных потенциалов  $E^0 = 0,914$  и, следовательно,  $Eh = 0,914 - 0,059 pH$ . Отсюда следует, что чем меньше значение  $pH$ , тем больше будет значение  $Eh$ .

Из уравнения (в) следует, что  $Eh$  может быть положительной или отрицательной величиной. Величина и знак ОВП зависят от соотношения активных концентраций ионов разных зарядов в растворе. При положительных (+) значениях, это означает, что рассматриваемая система является более окисленной по сравнению со «стандартной водородной системой», при отрицательных (-) значениях – более восстановленной, чем стандарт. Но это не означает, что в системе с положительными  $Eh$  происходит только окисление, а в системах с отрицательными  $Eh$  – только восстановление. Каждая система может оказаться как окислительной, так и восстановительной в зависимости от того, по отношению к какой системе её рассматривать.

Окислительная обстановка характеризуется присутствием в водах сильных окислителей, прежде всего,  $O_2$ , минимальные концентрации кислорода уже задают положительные значения  $Eh$ . Главным критерием восстановительной обстановки служит отсутствие  $O_2$  и наличие  $Fe^{2+}$  и  $H_2S$ , при этом минимальные содержания  $H_2S$  приводят к отрицательным значениям  $Eh$ .

В зависимости от компонентного состава растворенных веществ значения  $Eh$  природных растворов изменяются от +700+800 мВ (резко окислительные условия) до -800 (минимально до -860 мВ) – резко восстановительные условия. Поверхностные и грунтовые воды характеризуются величинами  $Eh$  от +150 до +700 мВ. С глубиной значения  $Eh$  всегда уменьшаются вследствие исчезновения из раствора основного окислителя –  $O_2$ . В общей глобальной схеме вертикальной гидрохимической зональности  $Eh$  уменьшается с ростом  $pH$ .

Действительно, максимальные (+860 мВ) значения Eh обнаружены в кислых водах ( $\text{pH} < 2$ ), а минимальные (-600 мВ) в резкощелочных ( $\text{pH} \sim 12,5$ ). Но так бывает не всегда. Например, глубокие воды иногда имеют низкие значения pH (~4-5) вследствие гидролиза накапливающего в глубоких рассолах хлорида кальция ( $\text{CaCl}_2$ ), но Eh этих вод также остается низким.