

А.М.Никаноров

ГИДРОХИМИЯ

Второе издание,
переработанное и дополненное

*Допущено Министерством образования Российской Федерации
в качестве учебника для студентов высших учебных
заведений, обучающихся по специальности « Гидрология »*



Санкт-Петербург
ГИДРОМЕТЕОИЗДАТ
2001

Рецензенты: В. Е. Закруткин, д-р геол.-минер. наук, проф. (Ростовский государственный университет); В. И. Минкин, академик РАН, д-р хим. наук, проф. (Научно-исследовательский институт физической и органической химии)

А. М. Никаноров. Гидрохимия: Учебник. — 2-е изд., перераб. и доп. — СПб: Гидрометеиздат, 2001. — 444 с.

Изложены теоретические основы гидрохимии, вопросы общей, региональной и прикладной гидрохимии. Даны представления о строении вещества, закономерностях протекания химических процессов, строении и свойствах воды как растворителя, химическом составе природных вод и формирующих его факторах (естественных и антропогенных).

Освещены особенности химического состава атмосферных осадков, речных, озерных и подземных вод, их гидрохимической зональности и классификации.

Рассмотрены методы химического анализа природных вод, методология проведения гидрохимических исследований на водных объектах, методы оценки качества (загрязненности) воды по гидрохимическим и гидробиологическим показателям и обобщения гидрохимической информации. Описаны методы расчета баланса химических веществ водных объектов, прогнозирования изменений химического состава воды, а также виды наблюдений за состоянием поверхностных вод суши, выполняемых сетевыми подразделениями Федеральной службы России по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды, и другие вопросы.

Для студентов вузов, обучающихся по специальностям „Гидрология“, „Природопользование“, „Общая и прикладная экология“, а также для специалистов, работающих в области наук о Земле, мониторинга природных вод, их охраны и использования. Рекомендован для учащихся и специалистов стран СНГ.

*Учебник издан при финансовой помощи
„Федеральной программы поддержки книгоиздания в России“*

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящий учебник является вторым, исправленным и дополненным, изданием учебника „Гидрохимия“, вышедшего в свет в 1989 году; написан в соответствии с программой предмета „Гидрохимия“, утвержденной для специальности „Гидрология“. В этом учебнике систематизированы сведения о химии природных вод, явлениях и процессах, протекающих в водных объектах и обусловленных влиянием естественных и антропогенных факторов, а также необычными (аномальными) свойствами воды и водных растворов. Курс „Гидрохимия“ дает будущим специалистам-гидрологам основы знаний для решения разнообразных научных и практических задач, связанных с проблемами качества воды. Являясь для студентов-гидрологов общенаучной дисциплиной, курс „Гидрохимия“ одновременно служит базой для последующего более углубленного изучения отдельных разделов данного предмета, таких как мониторинг состояния водных объектов, охрана природных вод, химия водоемов и др.

Другая, не менее важная цель данного учебника, продиктованная нарастающим загрязнением окружающей природной среды и обострением во всем мире экологической ситуации, заключается в формировании у студентов XXI века экологического мировоззрения и в пробуждении с этих позиций их интереса к проблемам гидрохимии.

В основе гидрохимии лежит фундаментальное положение, которое автор стремился оттенить в настоящей книге: состав природных вод отражает физико-химические условия их происхождения и существования в окружающей природной среде. Еще Плиний, крупнейший натуралист Древнего Рима, автор „Естественной истории“ — самого популярного натурфилософского произведения вплоть до XVI века, писал: „Tales sunt aque, gualis terma per“ (свойства вод определяются свойствами пластов, через которые они текут). Это высказывание не подлежит сомнению, однако для природных вод (поверхностных и подземных) оно требует уточнения. Правильнее, по нашему мнению, сказать, что *свойства воды определяются ее геологической историей и окружающей природной средой, в которой вода находилась*. При этом под окружающей средой для подземных вод следует понимать горные породы и термодинамическую обстановку глубоких водоносных горизонтов, в которых вода образовалась и где протекала ее миграция, а для поверхностных — физико-географические и почвенно-геологические условия формирования этих вод. Во многих разделах учебника автор стремился подчеркнуть наличие сложных генетических связей

между химическим составом природных вод и многочисленными факторами, определяющими состав гидросферы Земли.

При написании учебника автором использован многолетний опыт преподавания этой дисциплины в Ростовском государственном университете, результаты собственных исследований и работы научного коллектива Гидрохимического института Росгидромета, достижения отечественных и зарубежных ученых, а также некоторые материалы наблюдений сетевых подразделений Росгидромета. Практически все главы, посвященные традиционным вопросам, входящим в состав теоретических основ гидрохимии, а также общей и региональной гидрохимии, дополнены новыми материалами натурных исследований, теоретических и прикладных разработок.

Значительно переработан и существенно расширен третий раздел „Основы прикладной гидрохимии”, в который включены новые сведения по комплексной оценке загрязненности вод с использованием гидрохимических и гидробиологических показателей, по основам методов оперативного и долгосрочного прогнозирования изменения химического состава поверхностных вод суши в условиях антропогенного воздействия, по методам составления баланса химических веществ для участков рек и водохранилищ как объективного способа оценки антропогенного влияния. В этом же разделе дан обзор современных методов аналитического контроля состава и свойств воды, методологии проведения гидрохимических и гидробиологических наблюдений за состоянием водных объектов и специальных видов исследований, технологий сбора, обработки и обобщения информации о состоянии поверхностных вод суши, получаемой сетевыми подразделениями Росгидромета. Подробно рассмотрены различные аспекты охраны природных вод и задачи гидрохимии с целью охраны вод, в том числе автоматизация отбора и анализа проб, выдача информации в рамках оперативного звена системы мониторинга, а также перспективы использования результатов новых исследований внутриводоемных процессов (гидродинамических и химико-биологических) на основе применения методов и средств натурального моделирования и трассерных индикаторов.

Автор выражает большую благодарность Л. В. Бражниковой за помощь при подготовке рукописи к изданию.

Введение

ГИДРОХИМИЯ КАК НАУКА. КРАТКИЙ ИСТОРИЧЕСКИЙ ОЧЕРК. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ЗАДАЧИ ГИДРОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Самым главным и важным для человека веществом в окружающем материальном мире является природная вода. Древнегреческий философ Фалес Милетский (2600 лет назад) назвал воду первоисточником всего сущего. Наиболее глубокую оценку значения воды дал академик В. И. Вернадский: „Вода стоит особняком в истории нашей планеты. Нет природного тела, которое могло бы сравниться с ней по влиянию на ход основных, самых грандиозных, геологических процессов. Нет земного вещества — минерала, горной породы, живого тела, которое ее бы не заключало. Все земное существо ею проникнуто и охвачено”.

Вода является одним из самых удивительных, еще до конца не изученных и не расшифрованных соединений на Земле. Исследованием этого соединения и занимается гидрохимия — наука о химии природных вод.

В процессе круговорота воды на Земле, связывающего гидросферу с атмосферой, литосферой и биосферой, осуществляется формирование химического состава вод. Взаимодействуя со всеми компонентами природного ландшафта, испытывая влияние естественных и искусственных факторов, вода обогащается широким спектром различных веществ в газообразном, твердом и жидком состоянии, что создает огромную вариабильность типов природной воды по химическому составу.

Природные воды представляют собой динамичную химическую систему, содержащую в своем составе сложный комплекс газов, минеральных и органических веществ в виде истинных растворов, а также взвесей и коллоидов, которая зависит не только от условий окружающей среды, но и от различных процессов, протекающих как вне, так и непосредственно в водном объекте.

По определению выдающегося гидрохимика О. А. Алекина, гидрохимией называется наука, изучающая химический состав природных вод (гидросферы), а также его изменения во времени и пространстве в зависимости от химических, физических и биологических процессов. К этому следует добавить, что современная гид-

рохимия рассматривает влияние на состав природных вод не только указанных естественных процессов, но и антропогенных факторов, значение которых с каждым годом возрастает. Более точное определение может быть дано в следующем виде: *гидрохимией называется наука, изучающая химический состав природных вод, а также его изменения под влиянием естественных (химических, физических и биологических) и антропогенных факторов и процессов*. Предметом исследования гидрохимии являются поверхностные воды, подземные (в том числе связанные) воды осадочных горных пород, а также сопутствующие этим водам различные химические осадки (соли), илы и грязи.

Гидрохимия изучает химический состав воды разнообразных природных и искусственных объектов: атмосферных осадков, рек, озер, морей, соляных озер, прудов, водохранилищ, каналов, подземных водоносных горизонтов и т. п. Эти же объекты изучаются с других точек зрения гидрологией, гидробиологией, океанологией, галургией, гидрогеологией, геохимией. Перечисленные науки, следовательно, являются смежными по отношению к гидрохимии.

Гидрохимия делится на ряд разделов. Тот раздел гидрохимии, который посвящен изучению химического состава воды рек, озер и водохранилищ, опирается в своих исследованиях на методы геохимии и выводы гидрологии. На формирование состава природных вод оказывает влияние органическая жизнь в воде, а состав воды в свою очередь влияет на жизнедеятельность и экологию населяющих ее организмов. При изучении органической жизни в воде гидрохимия использует методы и подходы гидробиологии. Гидрохимия океанов и морей тесно связана с океанологией, всесторонне изучающей Мировой океан и внутренние моря. При изучении солевого состава озерных вод и подземных рассолов методы гидрохимии примыкают к методам исследований, используемых в галургии (галургия — соляное дело, отрасль химической технологии, изучающая способы получения и переработки солей). По методам исследования природных вод гидрохимия соприкасается с аналитической химией, заимствуя теорию и богатый опыт этой науки для разработки специфических методов анализа природных вод. Для решения гидрохимических задач используются достижения физики, математики, кибернетики, автоматики, аэрокосмические исследования. Дистанционные методы позволяют определять качество вод по многим показателям с высокой экспрессностью; результаты этих исследований имеют большое значение для оперативного контроля состояния окружающей среды. Математические методы обработки результатов гидрохимических наблюдений применяются для построения математических моделей водных объектов, которые ис-

пользуются для прогнозирования изменений состава вод во времени и в пространстве.

В системе наук гидрохимия, по мнению О. А. Алекина, занимает двойственное положение. С одной стороны, изучая химию гидросферы, гидрохимия является частью более обширной науки о химии земной коры — геохимии; с другой стороны, гидрохимия должна входить в комплекс дисциплин о гидросфере, то есть в гидрологию. Из сказанного следует, что гидрохимию надлежит отнести к геолого-географическим наукам.

Теоретическое и практическое значение гидрохимии очень велико. По своим физическим, химическим и биологическим свойствам вода занимает исключительное положение в природе. Все явления в литосфере, биосфере и атмосфере совершаются с участием воды. С различных позиций воду изучают специалисты различного профиля — физики, астрофизики, химики, гидрохимики, гидрологи, гидрогеологи, биохимики и др. Одной из важнейших проблем гидрохимии является познание происхождения ионного состава воды. С решением этой сложной проблемы связано изучение разнообразных процессов, происходящих в природных водах, естественных и искусственных факторов, влияющих на минерализацию и состав воды, изучение взаимодействия воды с породами, биотой, установление общих закономерностей формирования химического состава природных вод и выяснение генезиса различных химических типов вод земной коры. Теоретическое значение гидрохимии заключается также в изучении круговорота веществ в природе, в выяснении роли некоторых растворенных в подземных водах компонентов, в образовании полезных ископаемых.

Знание химического состава природных вод имеет огромное практическое значение для развития различных отраслей экономики. Химический состав необходимо учитывать при использовании природных вод для всех видов водоснабжения и водопользования (питьевого, хозяйственно-бытового, промышленного, сельскохозяйственного, транспортного), при добыче солей, поиске полезных ископаемых, в бальнеологии. При строительстве гидротехнических сооружений надо знать химический состав воды для того, чтобы предупредить водную коррозию бетона и металла.

Очень важна в условиях быстрого роста масштабов влияния антропогенных факторов проблема загрязнения природных вод. Загрязнение биосферы Земли антропогенными токсичными веществами, в основном ксенобиотиками (чужеродными для нее химическими соединениями), приобретает угрожающий характер. Общеизвестно, что человечество выбрасывает в биосферу около $5 \cdot 10^6$ наименований различных веществ и к этой цифре прибавляется примерно по 3000 новых соединений ежегодно. Особенно интенсивно

идет накопление веществ в водных объектах, так как для многих длительно сохраняющихся в окружающей природной среде (персистентных) соединений именно гидросфера является замыкающим звеном миграции и депонирования. Даже для веществ, не поступающих непосредственно в водные объекты, а сбрасываемых в почву или в атмосферу, вероятность их последующего попадания в гидросферу весьма высока. В водных объектах, по данным Всемирной организации здравоохранения при ООН (ВОЗ), обнаружено помимо неорганических более 3000 органических загрязняющих веществ.

Огромный вред наносится водным объектам из-за сложившейся практики их использования в качестве приемников неочищенных сточных вод — естественных „очистных сооружений”. Антропогенные преобразования вод, в частности связанные с созданием каскадов водохранилищ на реках, способствуют снижению проточности и накоплению биогенных и органических веществ, поступающих со сточными водами, что в конечном счете приводит к их евтрофированию — крайне неблагоприятному и опасному явлению. Другой актуальной проблемой планеты является закисление поверхностных вод (особенно озер), обусловленное выпадением атмосферных осадков с высоким содержанием кислотообразующих соединений серы и азота в результате сжигания ископаемого топлива и переносом отходов сжигания трансграничными воздушными массами.

Решение проблемы защиты вод от загрязнения требует всестороннего и комплексного изучения поверхностных вод суши и контроля за состоянием водных объектов на основе применения самых совершенных методов гидрохимических исследований.

* * *

Гидрохимия как наука сформировалась несколько десятилетий назад, но корни ее уходят в глубокую древность. Впервые натурфилософские представления о воде возникли в Древней Греции. Фалес Милетский (624—543 гг. до н. э.) считал, что все вещества возникли из воды и возвращаются в нее. По его мнению, все твердые вещества осаждаются из воды. Он первый обратил внимание на то, что вода является единственным соединением в природе, встречающимся в трех агрегатных состояниях: твердом, жидком и газообразном. В учении древнегреческого ученого Платона (427—347 гг. до н. э.) большое внимание было уделено воде как одной из четырех основных стихий: огонь, воздух, вода и земля. Ученик Платона Аристотель (384—322 гг. до н. э.) развил идеи своего учителя и считал воду главной составной частью металлов. Он полагал, что вода входит в состав минералов, однако основным элементом минералов, по его мнению, является огонь. Образование минералов

Аристотель связывал с отвердеванием испарений в земных недрах. Интерес к изучению химического состава природных вод возник в эпоху Римской империи в связи с широким использованием термальных вод. В трактатах того времени можно встретить образцы классификации минеральных вод по химическому составу (выделялись воды щелочные, железистые, соленые, серные). Натурфилософия древних римлян и греков, и прежде всего Аристотеля, впоследствии оказала большое влияние на арабских ученых. Например, Авиценна (980—1037 гг.) в своей „Книге исцеления” писал, что „воде по ее природе свойственно превращаться в землю благодаря преобладанию землистой силы... и земле по ее природе свойственно превращаться в воду благодаря преобладанию в ней водной силы”.

Долгое время, более тысячелетия, ни в Европе, ни в Азии не существовало научных трудов, точнее трактующих процессы и явления, протекающие в гидросфере. Лишь А. Лавуазье (1743—1794 гг.), проведя опыты по кипячению воды в стеклянном сосуде и доказав, что образовавшийся осадок представляет собой вещество сосуда как результат разъедания его стенок, опроверг многовековое заблуждение о том, что вода является веществом, из которого могут образовываться все твердые тела. Лавуазье внес существенный вклад в выяснение состава воды. Однако честь открытия состава воды принадлежит Г. Кавендишу, который в 1784 г. установил, что при взрыве смеси водорода и кислорода в соотношении 2 : 1 на стенках сосуда конденсируется туман, представляющий собой обычную воду. Опыты, аналогичные тем, что провел Кавендиш, были примерно в эти же годы поставлены также А. Лавуазье и Дж. Уаттом. Поэтому заслуга в выяснении состава воды, по мнению многих ученых, принадлежит этим трем великим натуралистам. В. И. Вернадский писал об установлении состава воды как о „великом открытии, фактически создавшем новую химию и перевернувшем все наши представления о космосе”.

Творческая мысль крупнейших отечественных естествоиспытателей была направлена на выявление роли воды в разнообразных земных процессах. Углубленное изучение природных вод связано с именем великого русского ученого М. В. Ломоносова, которого можно по праву считать первым русским геохимиком и гидрохимиком. В работе „О слоях земных” (1740—1750 гг.) Ломоносов создал учение о природных водах как о сложном растворе, обязанном своим составом и происхождением окружающей среде, о переносе растворенных солей в процессе круговорота воды, о химическом составе воды как средстве распознавания недр. Исследования Ломоносова значительно предвосхитили позднейшие открытия в области естественных наук.

С развитием техники в XIX и начале XX в. возникла необходимость изучения химического состава воды, используемой в различ-

ных технологических процессах и в паросиловых установках. В 1882 г. был учрежден Российский геологический комитет, который организовал гидрогеологические исследования подземных вод артезианских бассейнов, а также кавказских минеральных вод. При этих исследованиях впервые был собран богатый материал по химическому составу подземных и поверхностных вод.

В развитии знаний о водных растворах огромную роль в мировой науке сыграла русская химическая школа в лице Д. И. Менделеева, А. М. Бутлерова, Н. С. Курнакова и др. Вершиной развития атомно-молекулярной теории в химии явились периодическая система элементов Д. И. Менделеева (1834—1907 гг.) и теория химического строения веществ А. М. Бутлерова (1828—1886 гг.).

В первой половине XX в. в нашей стране сложились благоприятные условия для развития науки, а успехи, достигнутые в области изучения природных вод, сыграли решающую роль в формировании гидрохимии как самостоятельной дисциплины. Возникновению гидрохимии способствовал быстрый рост смежных с нею дисциплин — химии, геохимии, гидрологии, геологии, гидрогеологии, почвоведения и других наук. В 1921 г. в СССР (г. Новочеркасск) был создан первый в мире Гидрохимический институт, которым на протяжении многих лет руководил профессор П. А. Кашинский (в 1978 г. институт перебазировался в г. Ростов-на-Дону). Здесь стало выпускаться единственное в мире печатное издание по гидрохимии — сборник „Гидрохимические материалы“.

Непревзойденным по глубине и размаху обобщением является фундаментальный труд академика В. И. Вернадского „История природных вод“ (1933—1936 гг.). В этой книге подчеркнута тесная связь формирования природных вод с историей земной коры и высказан ряд ценных идей о характере гидрохимических процессов, происходящих в разных геосферах.

Большим событием явился выпуск в свет двух книг (учебных пособий) члена-корреспондента АН СССР О. А. Алекина „Общая гидрохимия“ и „Основы гидрохимии“, на которых воспитывались многочисленные кадры ученых-гидрохимиков.

Значительный вклад в изучение химии подземных вод, океанов и морей был сделан Институтом геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского, который долгое время возглавлял крупный геохимик академик А. П. Виноградов. Геохимические исследования, ведущиеся этим институтом, охватывают все оболочки земной коры, в том числе гидросферу.

Необходимо отметить большие заслуги в деле изучения водных ресурсов и качества вод суши таких русских ученых, как А. И. Воейков, Л. С. Берг, Е. С. Марков, И. И. Лепехин, В. Г. Глушков, А. А. Соколов, А. И. Чеботарев, Г. А. Авсюк, М. И. Львович,

С. М. Григорьев, Г. П. Калинин, А. Ф. Лебедев, М. Г. Валяшко, А. В. Караушев, П. П. Воронков и др. Изучением химического состава подземных вод занимались главным образом гидрогеологи: Ф. П. Саваренский, Г. Н. Каменский, А. А. Карцев, Ф. А. Макаренко, Н. И. Толстихин, Г. В. Богомолов, А. М. Овчинников, Е. В. Посохов, А. М. Никаноров, В. М. Швец, С. А. Крайнов, Е. В. Пиннер и др. Следует подчеркнуть особую роль в области формирования химического состава природных вод коллоидно-химической теории С. А. Щукарева и теории метаморфизации рассолов, разработанной Н. С. Курнаковым и М. Г. Валяшко.

В настоящее время ведущая и координирующая роль в изучении химического состава поверхностных вод на территории России принадлежит Гидрохимическому институту (г. Ростов-на-Дону). Из главных проблем, решаемых этим институтом, отметим следующие: формирование химического состава природных вод (А. М. Никаноров, Г. С. Коновалов, В. И. Манихин, М. Г. Тарасов, Ю. А. Федоров), гидрохимия озер, рек, водохранилищ, вопросы прогнозирования процессов загрязнения вод (М. Н. Тарасов, А. А. Матвеев, А. А. Зенин, В. В. Фадеев, О. А. Клименко), методическое обеспечение, организация и совершенствование службы гидрохимических и гидробиологических наблюдений (Л. В. Бражникова, Т. Х. Колесникова, В. В. Шлычкова, Е. Е. Лобченко, В. А. Брызгало, Т. А. Хоружая), разработка новых методов анализа вод (А. Г. Страдомская, Ю. Я. Винников), автоматизированные и дистанционные методы анализа (В. Б. Страдомский, А. П. Белоусов, М. П. Завеса, А. А. Гительсон, Б. Л. Сухоруков). Из других учреждений, занимающихся гидрохимическими проблемами, назовем Институт водных проблем РАН (М. Г. Хубларян, Г. В. Воропев, А. Б. Авакян, С. Л. Вендров, В. Ф. Бреховских, И. С. Зекцер, А. Л. Великанов, Т. И. Моисеенко), Государственный гидрологический институт (А. В. Караушев, Б. Г. Скакальский), Институт биологии внутренних вод РАН (Б. А. Скопинцев), Институт озераведения РАН (О. А. Алекин, В. А. Румянцев), Государственный океанографический институт (А. И. Симонов, С. Г. Орадовский), Московский государственный университет и Киевский государственный университет (Г. В. Цыцарин, Н. И. Алексеевский, Н. С. Касимов, В. И. Пелешенко, Л. Н. Горев).

Большой объем гидрохимических, гидробиологических и других работ выполняют оперативно-производственные подразделения Федеральной службы России по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Росгидромет), а также Минприродресурсов, Госсанэпиднадзора, отраслевые системы производственного экологического мониторинга по своим ведомственным программам и др.

В связи с интенсивным загрязнением окружающей среды, в том числе природных вод, возникла необходимость создания новых

подходов и методов отбора проб, их анализа, обработки данных для выявления характера и масштабов загрязнения и оценки качества вод, методов прогнозирования изменений, которые могут произойти в водоемах под воздействием антропогенных и естественных факторов. В настоящее время в России функционирует государственная служба наблюдений за состоянием окружающей природной среды (ГСН), обеспечивающая мониторинг состояния атмосферного воздуха, почвы, вод морей, а также поверхностных вод суши по физическим, химическим и биологическим показателям. ГСН базируется в основном на системе наблюдений Росгидромета. Научно-методическое руководство сетью наблюдений осуществляют научно-исследовательские институты Росгидромета — Гидрохимический институт, Институт глобального климата и экологии, Государственный гидрологический институт, Институт экспериментальной метеорологии и др.

В соответствии с правительственными постановлениями и законами по охране окружающей природной среды принимаются активные меры для улучшения сложившейся в стране экологической ситуации.

Раздел 1

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ГИДРОХИМИИ

Глава 1

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

1.1. Современные представления о строении атомов и молекул

Всякое вещество не является чем-то сплошным, а состоит из отдельных очень малых частиц. Для большинства веществ такими частицами являются молекулы. Молекула — наименьшая частица вещества, обладающая его химическими свойствами. Молекулы в свою очередь состоят из атомов. Атом — наименьшая частица элемента, обладающая его химическими свойствами. В состав молекулы может входить различное число атомов. Так, молекулы благородных газов одноатомны, молекулы таких веществ, как водород, азот, — двухатомны, воды — трехатомны и т. д. Молекулы наиболее сложных веществ, например высших белков и нуклеиновых кислот, построены из такого количества атомов, которое измеряется сотнями тысяч.

Не во всех случаях частицы, образующие вещество, представляют собой молекулы. Многие вещества в твердом и жидком состоянии, например большинство солей, имеют не молекулярную, а ионную структуру. Некоторые вещества имеют атомное строение. Поэтому в веществах, имеющих ионное или атомное строение, носителем химических свойств являются не молекулы, а те комбинации ионов или атомов, которые образуют данное вещество.

В строении атомов участвуют три вида частиц: электроны, протоны и нейтроны. Электроны образуют оболочку атома, протоны и нейтроны — его ядро. Сумма протонов и нейтронов, содержащихся в ядре атома, называется массовым числом атома. Ядра всех атомов данного элемента имеют одинаковый заряд, то есть содержат одинаковое число протонов. Но число нейтронов в ядрах этих атомов может быть различным. Атомы, обладающие одинаковым зарядом ядра, но разным числом нейтронов, называются изотопами. Так, природный хлор состоит из двух изотопов (^{35}Cl и ^{36}Cl), магний — из

трех изотопов (^{24}Mg , ^{25}Mg , ^{26}Mg). У водорода два стабильных изотопа — протий (H) и дейтерий (D); известен также радиоактивный изотоп водорода — тритий (T). Движение электрона вокруг ядра осуществляется с использованием трех степеней свободы (по трем осям координат) и включает собственный момент количества движения — спин. Движение электрона в структуре атома описывается четырьмя квантовыми числами: главным (n), определяющим номер электронной оболочки атома; побочным или орбитальным (l), характеризующим форму орбиты электрона и момент количества движения; магнитным числом (m_l), выражающим направление, в котором вытянуто электронное облако; спиновым квантовым числом (m_s), обусловленным собственным вращением электрона.

По теории Косселя, одна из основных тенденций атомов химических элементов при образовании соединений заключается в стремлении их оболочек достигнуть конфигурации ближайшего инертного газа. Наименьшими потенциалами ионизации обладают атомы щелочных металлов, несущие на внешней оболочке один электрон (Cs, Rb, K, Na, Li). Поэтому они, весьма легко отдавая электрон, образуют однозарядные положительные ионы (катионы), электронная оболочка которых имитирует оболочку атомов благородных газов (Li^+ — оболочку гелия, Na^+ — оболочку неона и т. д.). Образование анионов происходит в результате присоединения электронов к атому. Мерой способности к такому присоединению является сродство к электрону, которое характеризуется количеством энергии, выделяющимся при образовании аниона. Самым высоким сродством к электрону обладают атомы галогенов; они, присоединяя электрон, также имитируют электронную оболочку соответствующего благородного газа (Cl^- — оболочку аргона, F^- — оболочку неона и т. д.).

Способность атома притягивать к себе общую электронную пару характеризуется значением электроотрицательности. Чем больше электроотрицательность атома, тем сильнее он притягивает общую электронную пару. Электроотрицательность закономерно изменяется в зависимости от положения элемента в периодической системе. В начале каждого периода находятся элементы с наиболее низкой электроотрицательностью — типичные металлы, в конце периода — элементы с наивысшей электроотрицательностью — типичные неметаллы. У элементов одной и той же подгруппы электроотрицательность с ростом заряда ядра проявляет тенденцию к уменьшению. Таким образом, чем более типичным металлом является элемент, тем ниже его электроотрицательность, и наоборот, чем более типичным неметаллом является элемент, тем выше его электроотрицательность.

1.2. Типы химических взаимодействий между частицами вещества

1.2.1. Химические связи

При взаимодействии атомов между ними может возникать химическая связь, приводящая к образованию молекулы, молекулярного иона. Чем прочнее связь, тем больше энергии нужно затратить для ее разрыва; поэтому энергия разрыва связи служит мерой ее прочности. Химическая связь возникает благодаря взаимодействию электрических полей, создаваемых электронами и ядрами атомов, участвующих в образовании молекулы или кристалла. Взаимодействие возможно лишь тогда, когда электроны обладают противоположно направленными спинами. При одинаково направленных спинах атомы взаимно отталкиваются и связь между ними не возникает.

Главный вклад в механизм химической связи вносят электроны наружных оболочек. Эти внешние электроны называют валентными, а орбитали, на которых они находятся, валентными орбиталями.

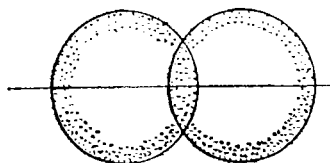
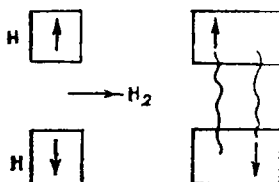


Рис. 1.1. Схема перекрывания атомных электронных облаков в молекуле водорода

Существует несколько типов химической связи.

Ковалентная связь осуществляется при сближении атомов с одинаковой или близкой электроотрицательностью и сводится к перекрыванию электронных облаков, в результате чего невозможно установить принадлежность электрона какому-либо одному ядру из прореагировавших атомов, поскольку электроны становятся общими. Химическая связь между атомами водорода возникает в результате перекрывания электронных облаков, происходящего при сближении взаимодействующих атомов (рис. 1.1). Процесс спаривания электронов при образовании молекулы водорода можно представить следующим образом:



Волнистые линии на схеме показывают, что в молекуле водорода каждый электрон занимает место в квантовых ячейках обоих атомов, то есть движется в силовом поле, образованном двумя силовыми центрами — ядрами атомов водорода. Такая двухэлектронная связь называется ковалентной связью.

Представления о механизме химической связи при образовании молекулы водорода были распространены и на более сложные молекулы. Разработанная на этой основе теория получила название метода валентных связей (ВС). В основе метода ВС лежат следующие положения: 1) ковалентная химическая связь осуществляется двумя электронами с противоположно направленными спинами, причем эта электронная пара принадлежит двум атомам; 2) ковалентная связь тем прочнее, чем в большей степени перекрываются взаимодействующие электронные облака.

Металлическая связь является химической и возникает между атомами в металлах и их сплавах. Она имеет ту же природу, что и ковалентная, но отличается специфическими особенностями. В металлах электроны принадлежат одновременно всем атомам, то есть являются обобществленными и составляют общее электронное облако, не закрепленное за какой-либо группой атомов. Незакрепленность электронов объясняет свойства, присущие металлам, — их высокую электрическую проводимость, тягучесть, ковкость.

Ионная связь осуществляется в результате взаимного электростатического притяжения противоположно заряженных ионов. Предполагается, что валентные электроны практически отрываются от одного атома и переходят ко второму, вследствие чего атомы становятся разноименно заряженными ионами и притягиваются друг к другу электростатическими силами. Ионы могут быть простыми, то есть состоящими из одного атома (например, катионы Na^+ , K^+ , анионы F^- , Cl^-), или сложными, то есть состоящими из двух и более атомов (например, катион NH_4^+ , анионы OH^- , NO_3^- , SO_4^{2-}). Простые ионы, обладающие положительным зарядом, легче всего образуются из атомов элементов с низким потенциалом ионизации; к таким элементам относятся металлы Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba. Образование простых отрицательно заряженных ионов, наоборот, характерно для атомов типичных неметаллов, обладающих большим сродством к электрону. Поэтому к типичным соединениям с ионным типом связи относятся соли щелочных металлов, например NaCl, NaBr, CsF, NaI и т. п.

В отличие от ковалентной связи, ионная связь не обладает направленностью. Это объясняется тем, что электрическое поле иона обладает сферической симметрией, то есть убывает с расстоянием по одному и тому же закону в любом направлении. Поэтому взаимодействие между ионами независимо от направления осуществля-

ется одинаково. Есть еще одно различие между ионным и ковалентным типами связи: ионная связь не обладает насыщенностью. Это означает, что два разноименных иона, притянувшихся друг к другу, сохраняют способность электростатически взаимодействовать с другими ионами.

Донорно-акцепторная связь является разновидностью ковалентной связи. Известно, что когда валентная оболочка атома заполнена электронами более чем наполовину, то часть атомных орбиталей занята парами электронов с антипараллельными спинами. Эти электроны не принимают участия в связи и называются неподеленными электронами. Если валентная оболочка заполнена менее чем наполовину, то даже при максимально возможном числе неспаренных электронов часть атомных орбиталей остается не занятой — вакантной. При взаимодействии атомов, один из которых имеет неподеленные электроны, а другой — вакантную орбиталь, и возникает донорно-акцепторная связь. При этом один партнер (донор) предоставляет неподеленную пару электронов, другой (акцептор) — свою вакантную орбиталь. В конечном счете получается полярная ковалентная связь с результирующим положительным зарядом на доноре и отрицательным — на акцепторе.

Водородная связь объясняется действием электростатических сил. Между протоном атома водорода и отрицательно заряженным атомом соседней молекулы возникает электростатическое притяжение, что и приводит к образованию водородной связи. Это обусловлено тем, что, обладая ничтожно малыми размерами и в отличие от других катионов не имея внутренних электронных слоев, которые отталкиваются отрицательно заряженными атомами, ион водорода способен проникать в электронные оболочки других атомов. Вода — особенно подходящее соединение для образования водородных связей. Атом кислорода связан с двумя значительно меньшими атомами водорода. Сила притяжения электронов атомом кислорода настолько велика, что молекула воды сильно поляризуется, а атом кислорода притягивает протоны соседних молекул. Так возникает водородная связь в молекуле воды. Энергия водородной связи значительно меньше энергии обычной ковалентной связи. Но этой энергии достаточно, чтобы вызвать ассоциацию молекул, то есть их объединение в димеры или полимеры.

1.2.2. Дипольный момент как мера полярности связей

Молекула воды обладает полярностью, то есть имеет два полюса — положительный и отрицательный, которые так же, как и магнит, создают вокруг нее силовые поля. Следовательно, для молекулы воды характерно дипольное строение (диполи). Их изображают в виде овалов, полюса которых имеют противоположные по знаку

электрические заряды. При достаточном сближении молекулы воды начинают действовать друг на друга своими силовыми полями. При этом положительно заряженный полюс одной молекулы притягивает отрицательно заряженный другой. В результате могут получиться агрегаты из двух, трех и более молекул (рис. 1.2).



Рис. 1.2. Образование диполями воды ассоциированных молекул

Количественной мерой полярности молекулы служит электрический дипольный момент μ , который измеряется в кулон-метрах (Кл · м):

$$\mu = lq, \quad (1.1)$$

где l — расстояние между электрическими зарядами, м; q — заряд, Кл.

У воды дипольный момент направлен от положительного конца диполя к отрицательному. Следствием такого дипольного взаимодействия является взаимное притяжение полярных молекул и укрепление связи между ними. Высокая полярность молекул воды является одной из важнейших причин ее высокой активности при многих химических взаимодействиях. Она же служит причиной электролитической диссоциации в воде солей, кислот и оснований. С нею связана также растворимость электролитов в воде.

1.2.3. Молекулярные и атомные орбитали

Основные положения метода молекулярных орбиталей (МО) следующие:

1) каждому электрону в молекуле соответствует волновая функция ϕ , определяющая его орбиту в молекуле. Если молекула состоит из двух атомов (H_2 , O_2), орбиталь будет двухцентровой. Если молекула состоит из большого числа атомов, орбиталь называется многоцентровой;

2) волновая функция характеризуется квантовыми числами, определяющими форму и энергию уровня, на котором находится электрон;

3) при установлении электронной структуры молекулы сначала определяются дозволённые орбитали, а затем в соответствии с принципом Паули и правилом Хунда размещаются электроны.

Слегка упрощая, можно сказать, что в двухатомной молекуле валентный электрон движется по орбите, проходящей вблизи обоих

ядер. На электрон, находящийся вблизи одного из ядер, действуют силы притяжения со стороны этого ядра и силы отталкивания находящихся рядом других электронов. Предполагается, что в этом случае МО приблизительно совпадает с атомной орбиталью (АО). Вблизи другого ядра МО будет напоминать АО этого второго ядра. Поэтому можно полагать, что в целом МО характеризуется теми же особенностями, что и каждая АО в отдельности. При конструировании МО пользуются методом линейных комбинаций атомных орбиталей. Согласно этому методу, МО бывают связывающего типа и разрыхляющего типа. Переход электронов с АО на связывающую МО приводит к возникновению химической связи, сопровождающейся выделением энергии. И наоборот, переход электронов с АО на разрыхляющую МО сопровождается поглощением энергии.

1.2.4. Межмолекулярные взаимодействия

Когда вещество находится в газообразном состоянии, его частицы — молекулы или атомы — хаотически движутся и преобладающую часть времени находятся на больших расстояниях друг от друга. Вследствие этого силы взаимодействия между ними пренебрежимо малы. Иначе обстоит дело, когда вещество находится в жидком или твердом состоянии. Здесь расстояния между частицами вещества малы, и силы взаимодействия между ними велики. Эти силы удерживают частицы жидкости или твердого тела друг около друга.

Силы, удерживающие молекулы жидкости друг около друга, имеют электрическую природу. Они называются силами межмолекулярного взаимодействия, или *силами Ван-дер-Ваальса*.

По природе эти силы могут быть:

1) электростатическими, когда молекулы поляризованы, имеют определенный дипольный момент, а при сближении разноименные концы диполей притягиваются друг к другу (например, молекулы H_2O или HCl);

2) индукционными, когда при сближении полярных и неполярных молекул первые вызывают (индуцируют) временный диполь у неполярных молекул, благодаря чему возникают силы взаимного притяжения;

3) дисперсионными, когда при вращении электронов вокруг ядра и колебательных движений самих ядер образуются мгновенные диполи, способные взаимно притягиваться.

Силы Ван-дер-Ваальса слабее ковалентных сил, но проявляются на больших расстояниях, они составляют незначительную часть в общей сумме химических связей.

1.3. Энергетика химических процессов.

Понятие о внутренней энергии, энтальпии, энтропии и энергии Гиббса

Химические реакции протекают с выделением или поглощением энергии. Эта энергия выделяется или поглощается в виде теплоты. Выделение теплоты при взаимодействии различных веществ говорит о том, что эти вещества еще до реакции в скрытой форме обладали определенной энергией. Такая форма энергии, скрытая в веществах и освобождающаяся при химических, а также при некоторых физических процессах (например, при конденсации пара в жидкость), называется *внутренней энергией вещества*. Внутренняя энергия включает целый ряд энергий, в том числе энергии поступательного, вращательного движений молекул, энергии связи атомов в молекулах, энергии размещения электронов на различных уровнях и подуровнях на атомных и молекулярных орбиталях, энергии связи ядерных частиц в ядре и ряд других. Во внутреннюю энергию не входят кинетическая энергия всей системы в целом и ее потенциальная энергия положения в поле тяготения. Абсолютное значение внутренней энергии определить невозможно, и в этом нет практической необходимости. Судить можно лишь об изменении внутренней энергии при ее переходе из одного состояния в другое по количеству энергии, отдаваемой системой окружающей среде или же принимаемой системой от окружающей среды. При этом важно, чтобы объем системы V не изменялся в процессе перехода. Если в ходе реакции не производится никакой работы, изменение внутренней энергии ΔU равно сообщенной теплоте Q_V :

$$\Delta U = Q_V. \quad (1.2)$$

Однако химические реакции и фазовые переходы происходят чаще при постоянном давлении. Поэтому кроме U полезно иметь характеристику системы, соответствующую сообщенной теплоте при постоянном давлении P . Такая функция называется *энтальпией* (теплосодержанием) H и определяется уравнением:

$$H = U + PV. \quad (1.3)$$

Как и для внутренней энергии, можно измерить только изменение энтальпии, которое выражается уравнением

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V + V\Delta P. \quad (1.4)$$

Прежде причиной химических реакций считали разницу в количестве внутренней энергии системы, проявляющуюся в освобож-

дении тепла. Можно было бы сказать, что возможное уменьшение внутренней энергии системы происходит путем высвобождения тепла при реакции и что химическая реакция не должна протекать, если она требует поглощения тепла. Однако в природе такие реакции встречаются. Например, при растворении 1 моля галита в воде поглощается 5 Дж. Значит, кроме изменения количества теплоты, должен существовать другой фактор, влияющий на ход химических реакций.

Анализ множества природных процессов показывает, что, как правило, самопроизвольные процессы в природе приводят к образованию менее упорядоченных структур. Породы на земной поверхности распадаются, а многие минералы растворимы. Отмирающая растительность разлагается и не может больше использовать энергию Солнца. Таким образом, степень упорядоченности является тем фактором, который наряду с изменением количества теплоты может ответить на вопрос, будет ли происходить данный процесс. Термодинамическая функция, учитывающая теплопередачу и степень упорядоченности системы при $T = \text{const}$ и $P = \text{const}$, называется энергией Гиббса G .

Объясним причину растворения галита в воде. Несмотря на поглощение тепла системой галит—вода по мере прохождения реакции, энергия Гиббса этой системы в целом уменьшится. После реакции упорядоченность системы уменьшается. Вместо двух фаз, где упорядоченные атомы натрия и хлора отделены от молекул воды, в системе теперь существует случайное распределение ионов натрия и хлора. Уменьшение энергии Гиббса за счет изменения порядка в системе в данном случае больше, чем увеличение этой функции за счет поглощения тепла. Реакция идет, так как энергия Гиббса уменьшается. Если для прохождения реакции требуется увеличение энергии Гиббса, реакция не будет идти (даже при наличии энергии из внешнего источника).

Тот факт, что в природе происходят в основном процессы, ведущие к уменьшению порядка, можно связать с понятием вероятности. Беспорядок более вероятен, чем порядок. Чем больше вероятность химической реакции, тем полнее она пройдет.

Изменение энергии Гиббса за счет изменения порядка связано со значением энтропии. Энтропию можно считать мерой вероятности нахождения вещества в определенном состоянии. Возможность прохождения реакции зависит от соотношения между энтропией S и теплотой реакции Q :

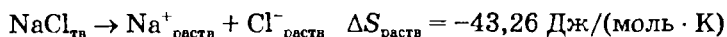
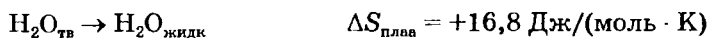
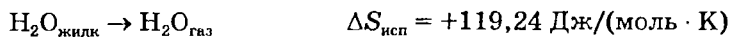
$$\Delta S = Q_{\text{обр}}/T, \quad (1.5)$$

где $Q_{\text{обр}}$ — это количество теплоты, поступающей из среды в идеальном процессе, называемом обратимым; T — абсолютная температура; ΔS — изменение энтропии при переходе системы из одного

состояния в другое путем обратимого процесса при постоянной температуре.

В природе возможны только такие процессы, при которых энтропия либо остается неизменной (обратимые процессы), либо возрастает (необратимые процессы). Фундаментальное свойство энтропии заключается в том, что равновесие наступает, когда энтропия максимальна и постоянна. Любая изолированная система, у которой обмен тепла с окружающей средой отсутствует ($Q = 0$), самопроизвольно стремится перейти в состояние с максимальной энтропией, то есть энтропия растет до тех пор, пока система не достигнет состояния равновесия. Природные процессы обычно протекают необратимо ($S > Q/T$): энтропия растет, но равновесие не наступает, то есть она всегда меньше максимума S , отвечающего равновесию.

Энтропия измеряется в Дж/(моль·К). Изменение энтропии может быть положительным и отрицательным:



Энтропия возрастает с увеличением объема и при переходе от более упорядоченного состояния к менее упорядоченному — жидкости или газу.

Энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал) связана с энтальпией, энтропией и температурой соотношением

$$G = H - TS = U + PV - TS. \quad (1.6)$$

В отличие от внутренней энергии, которая выражает энергию тела, зависящую от его внутреннего состояния, изменение энергии Гиббса, характеризует максимальную полезную работу ($W_{\text{макс}}$), производимую системой в данном изобарно-изотермическом процессе ($\Delta G_{\text{р}} = W_{\text{макс}}$). Любой спонтанный процесс при постоянных P и T приводит к убыли свободной энергии Гиббса. Если убыли нет ($\Delta G = 0$), то система находится в состоянии равновесия.

В соответствии с первым законом термодинамики и формулой (1.6) можно записать

$$(\partial \Delta S / \partial P)_T = \Delta V; \quad (\partial \Delta G / \partial T)_P = -\Delta S. \quad (1.7)$$

Из этих уравнений видно, что повышение давления сдвигает реакцию в том направлении, для которого величина ΔV отрицательна, и наоборот, повышение температуры приводит к положительным значениям ΔS , то есть высокие значения давления предпочтитель-

ны для процессов, идущих с незначительным изменением объема, то есть в конденсированных фазах — твердых и жидких. Существенное повышение температуры приводит к возрастанию энтропии.

1.4. Химическая кинетика. Закон действия масс.

Факторы, влияющие на скорость реакции.

Химическое равновесие

При использовании химических реакций важно знать, с какой скоростью будет протекать данная реакция в тех или иных условиях и как нужно изменить эти условия для того, чтобы реакция протекала с требуемой скоростью. Раздел химии, изучающий скорости химических реакций, называется химической кинетикой. Одни химические реакции заканчиваются за доли секунды, другие осуществляются за минуты, часы, дни; известны реакции, протекающие в течение нескольких лет и даже десятков лет. Скорость каждой реакции зависит как от природы вещества, так и от условий, в которых она протекает: концентрации, температуры, давления, присутствия катализаторов. Так как вещества реагируют друг с другом в эквивалентных количествах, то о скорости реакции можно судить по изменению концентрации любого из реагирующих веществ.

Влияние концентрации на скорость химических реакций описывает закон *действующих масс*: скорость химической реакции при постоянной температуре и постоянном давлении прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам.

Из этого закона вытекает заключение: чем больше частиц в системе, тем больше вероятность столкновения между ними и тем больше образуется продуктов реакции в одно и то же время.

Многие химические реакции протекают до тех пор, пока реагирующие вещества не расходуются полностью. Такие реакции называются *необратимыми*. И протекают они только в одном направлении. *Обратимые* же реакции протекают не до конца. Характерной особенностью обратимых реакций является то, что реагирующие вещества расходуются не полностью и реакция идет до определенного предела, а затем как бы останавливается. На рис. 1.3 показано изменение скоростей прямой и обратной реакций с течением времени. Вначале, при смешении исходных веществ, скорость прямой реакции велика. По мере протекания реакции исходные вещества расходуются, их концентрации уменьшаются, и скорость прямой реакции падает. Одновременно появляются продукты реакции, их

концентрация увеличивается. И начинает идти обратная реакция, причем скорость ее постепенно увеличивается. В результате в ионных растворах наблюдаются одновременно две противоположные реакции: одна направлена в сторону образования продуктов реакции (слева направо), другая — в сторону распада продуктов реакции на ионы (справа налево). Реакция, протекающая слева направо, называется прямой, а справа налево — обратной. Поэтому вместо знака равенства пользуются противоположно направленными стрелками, например:

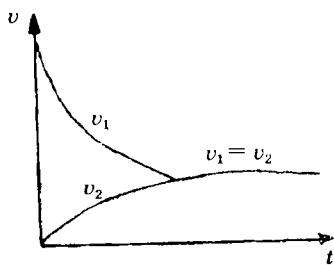


Рис. 1.3. Изменение скоростей прямой (v_1) и обратной (v_2) реакций с течением времени (t)

Такое состояние системы реагирующих веществ, при котором скорости прямой и обратной реакций равны, называется *химическим равновесием*. Количественно химическое равновесие характеризуется *константой химического равновесия*.

Возьмем реакцию, выраженную уравнением общего вида:



Обозначим скорость прямой реакции — v_1 , обратная — v_2 , концентрации реагирующих веществ: $[\text{A}]$, $[\text{B}]$ и $[\text{C}]$, $[\text{D}]$. Согласно закону действующих масс, скорость реакции прямо пропорциональна произведению реагирующих веществ; для прямой реакции

$$v_1 = k_1[\text{A}][\text{B}], \quad (1.10)$$

для обратной

$$v_2 = k_2[\text{C}][\text{D}], \quad (1.11)$$

где k_1 и k_2 — константы скорости прямой и обратной реакций, равные скорости реакции при единичных концентрациях реагентов.

При установившемся равновесии, когда $v_1 = v_2$, можно записать:

$$k_1[\text{A}][\text{B}] = k_2[\text{C}][\text{D}], \quad (1.12)$$

откуда

$$k_1 / k_2 = [\text{C}][\text{D}] / [\text{A}][\text{B}]. \quad (1.13)$$

Отношение k_1 / k_2 есть величина постоянная и называется *константой равновесия* (K):

$$k_1 / k_2 = K,$$

или

$$K = [C][D] / [A][B]. \quad (1.14)$$

Отсюда вытекает вывод, что при обратимых реакциях равновесие наступает тогда, когда отношение произведения концентраций образующихся веществ к произведению концентраций исходных веществ станет постоянной для данной реакции величиной. Константа равновесия зависит от природы реагирующих веществ и от температуры, от присутствия катализаторов она не зависит.

Применительно к электролитам, диссоциирующим в водных растворах на ионы по схеме $AB \rightleftharpoons A^+ + B^-$, формула закона действующих масс приобретает следующий вид:

$$K = [A^+][B^-] / [AB], \quad (1.15)$$

где K — константа диссоциации; $[A^+]$, $[B^-]$, $[AB]$ — концентрации катионов, анионов, электролита соответственно.

Система будет находиться в состоянии равновесия до тех пор, пока внешние условия (температура, концентрация, давление) будут постоянными. Если эти условия изменятся, то система выйдет из состояния равновесия. Химическое равновесие смещается потому, что изменение условий неодинаково влияет на скорости прямой и обратной реакций. Через некоторое время эти скорости снова сравниваются и наступает состояние равновесия, отвечающее новым условиям.

Изменение концентраций реагирующих веществ, вызванное изменением какого-либо условия, называется *сдвигом равновесия*. Если увеличение концентраций веществ происходит в правой части уравнения, то говорят о смещении равновесия вправо, то есть в направлении течения прямой реакции; если изменение условий приводит к увеличению концентраций веществ, стоящих в левой части уравнения, то говорят о смещении равновесия влево — в направлении обратной реакции.

Смещение химического равновесия с изменением условий подчиняется принципу Ле-Шателье, который гласит: изменение одного из условий (температуры, давления, концентрации), при которых система находится в состоянии химического равновесия, вызывает смещение равновесия в направлении той реакции, которая противодействует произведенному изменению.

Наращение противодействия продолжается до того момента, пока система не достигнет нового равновесия, соответствующего новым условиям. Принцип Ле-Шателье применим не только к химическим реакциям, но и к физическим — испарению, плавлению, конденсации, кристаллизации и др.

1.5. Гетерогенные равновесия. Правило фаз Гиббса

Природные водные системы принадлежат к гомогенным или гетерогенным системам. *Гомогенной* называется система, состоящая из одной фазы, *гетерогенной* — система, состоящая из нескольких фаз. Примером гомогенной системы может служить одна фаза — жидкая, твердая или газообразная, например: раствор хлорида натрия или сульфата магния в воде, газовая смесь азота с кислородом. Примером гетерогенных систем можно считать насыщенный раствор с осадком или воду со льдом. Таким образом, фазой называется гомогенная часть системы, обладающая определенными физическими и химическими свойствами и отделенная от других частей поверхностью раздела.

Гетерогенные системы подчиняются правилу фаз Гиббса. В соответствии с этим правилом устанавливаются требования, необходимые для достижения равновесия в системах, в которых не осуществляется химическое взаимодействие, а наблюдается переход из одного агрегатного состояния в другое. Гетерогенные равновесия в процессах перехода вещества из одной фазы в другую, не сопровождающиеся изменением химического состояния этого вещества, называются *фазовыми равновесиями*. К таким равновесиям можно отнести процессы испарения, плавления, конденсации различных веществ.

Согласно правилу фаз Гиббса, в равновесной системе число фаз Φ , число независимых компонентов K , число внешних факторов n и число термодинамических степеней свободы C связаны простым соотношением:

$$C = K - \Phi + n. \quad (1.16)$$

Под компонентом понимается составная часть системы, которая является химически однородным веществом, может быть выделена из системы и существовать в изолированном виде длительное время. Под числом термодинамических степеней свободы (вариантностью) понимается число параметров системы (концентрация, температура, давление и т. д.), которые можно менять в некоторых пределах без изменения числа и характера фаз.

Число компонентов в системе может быть самым разнообразным. Поэтому системы бывают одно-, двух-, трехкомпонентными и т. д. Например, водный раствор, содержащий растворенную соль, является двухкомпонентной системой, состоящей из воды и растворенного вещества.

Число степеней свободы C также бывает разным. Если $C = 0$, то система называется *инвариантной*. Такие системы существуют только при строго определенных условиях. Например, лед, жидкая вода и водяной пар сосуществуют только при температуре $0,0076^\circ\text{C}$ и давлении $6,08\text{ Па}$. Это значит, что система не допускает измене-

ний ни температуры, ни давления, ни концентрации без нарушения равновесия.

Если $n = 1$, то система называется *моновариантной*, или *одновариантной*. Например, жидкая вода и пар могут находиться в равновесии при различных температурах и давлениях, но при этом каждому давлению соответствует строго определенная температура и, наоборот, каждой температуре — строго определенное давление. Изменение одного из факторов без соответствующего изменения другого приведет к исчезновению одной из фаз: повышение температуры при постоянном давлении приводит к испарению воды. Следовательно, для системы вода—пар существует лишь одна степень свободы. Существуют двухвариантные системы, когда $C = 2$, а также многовариантные, или поливариантные.

На рис. 1.4 представлена диаграмма состояния воды, которая позволяет определить, при каких условиях будут устойчивы данная фаза или равновесие фаз. Каждой фазе отвечает определенное поле диаграммы, ограниченное от полей других фаз линиями, характеризующей равновесие между данными двумя фазами. Кривая OA отвечает равновесию в системе лед — вода, кривая OC — равновесию вода—пар, кривая OB — равновесию лед—пар.

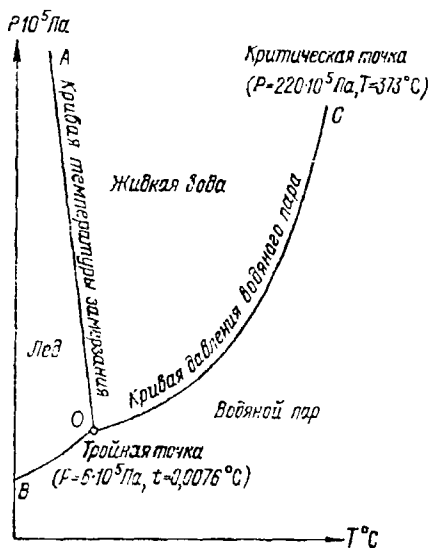


Рис. 1.4. Диаграмма состояний воды при заданных значениях давления и температуры

Каждая кривая относится к двухфазной системе ($\Phi = 2$, $C = 1$, $K = 1$). Все такие системы моновариантны ($C = 1$). В точке O пересекаются все три кривые. Эта точка называется *тройной точкой* и отвечает равновесию между тремя фазами: лед—вода—пар ($\Phi = 3$, $K = 1$, $C = 0$). Таким образом, даже чистая вода является гетерогенной системой, и ее фазовые превращения подчиняются правилу фаз Гиббса.

Значительно сложнее ведет себя природная вода, которая содержит различные растворенные вещества и находится в подвижном равновесии с горной породой и природным газом. Например, система вода—раствор CaSO_4 (ангидрит) и $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (гипс) способна создавать пять фаз: ангидрит, гипс, жидкий раствор, лед, пар. Согласно правилу Гиббса, увеличение количества фаз в такой системе ведет к постепенному уменьшению в ней степеней свободы.

Глава 2

СОСТАВ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ВОДЫ КАК РАСТВОРИТЕЛЯ

2.1. Состав воды

Вода — химическое соединение кислорода и водорода, которое принято обозначать формулой H_2O . На самом деле вода имеет более сложный состав, и химическая природа ее до сих пор окончательно не установлена. Молекулярная масса воды равна 18, но встречаются молекулы с молекулярной массой 19, 20, 21 и 22. Они состоят из более тяжелых атомов водорода и кислорода, имеющих атомную массу соответственно более 1 и 16. У водорода два стабильных изотопа: протий (H) и дейтерий (D); отношение H : D составляет около 6700. Кроме того, известен еще один радиоактивный изотоп водорода с периодом полураспада 12,26 лет — это тритий (T). У кислорода три стабильных изотопа: ^{16}O , ^{17}O и ^{18}O . Отношение концентраций трех изотопов кислорода воздуха таково: $^{16}O : ^{18}O : ^{17}O = 2667 : 5,5 : 1$. В связи с тем что концентрация ^{18}O в 5,5 раза больше наименее распространенного из стабильных изотопов ^{17}O , часто в литературе обогащение воды тяжелыми изотопами приписывают одному изотопу — ^{18}O . Имеются также радиоактивные изотопы ^{14}O , ^{15}O , ^{19}O с периодом полураспада, исчисляемым секундами.

Установлено, что изотопный состав кислорода атмосферного воздуха одинаков в различных пунктах земного шара. Молекулы воды могут состоять из различных устойчивых изотопов: $H_2^{16}O$, $HD^{16}O$, $D_2^{16}O$, $H_2^{18}O$, $HD^{18}O$, $D_2^{18}O$, $H_2^{17}O$, $HD^{17}O$, $D_2^{17}O$. Изотопная разновидность воды, в которой протий замещен дейтерием, называется *тяжелой* водой. Однако в природе до сих пор не открыта ни собственно легкая, ни тяжелая вода. Различные по генезису природные воды имеют неодинаковый изотопный состав. Были проведены обширные исследования по изучению изотопного состава атмосферных осадков, вод рек, озер, различных глубин океана, подземных и поровых вод, минеральных источников, гейзеров, кристаллизационной воды минералов. В настоящее время исследование изотопного состава природных вод осуществляется методами прецизионной масс-спектрометрии. Результаты определения изотопного состава водорода и кислорода в природных водах выражаются либо в абсолютных концентрациях, либо относительно принятого условного эталона. В первом случае данные приводятся в процентах или в частях на миллион ($млн^{-1}$), во втором — относительно международного стандарта изотопов воды SMOW (Standart Mean Ocean Water).

SMOW представляет собой среднюю пробу воды, отобранной из Тихого, Атлантического и Индийского океанов в интервале глубин 500—2000 м в районах, удаленных от континентального стока.

Изотопный состав поверхностных вод континентов и атмосферы Земли зависит от ряда факторов и изменяется в широких пределах. Наиболее обедненная тяжелыми изотопами вода зафиксирована в осадках полярных регионов, а наиболее обогащенная — в закрытых бассейнах аридной зоны.

Одной из главных причин, создающих дифференциацию изотопов в природных водах, является процесс испарения. Упругость паров тяжелой воды несколько ниже упругости паров обычной, а так как процесс испарения является основным фактором круговорота воды, то обогащение воды тяжелыми изотопами в местах испарения и их недостаток в местах конденсации (обеднение) может вызвать заметную разницу в плотности воды.

Многими исследователями установлена следующая закономерность распределения изотопов водорода в поверхностных и атмосферных водах:

1) пресные поверхностные воды рек, озер и других водоемов, пополняющихся главным образом за счет атмосферных осадков, содержат дейтерия и кислорода-18 меньше, чем океанические воды;

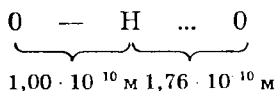
2) изотопный состав пресных поверхностных вод определяется физико-географическими условиями их нахождения.

2.2. Строение молекулы воды

Особенности строения молекулы воды, которые придают ей растворяющую способность и с которыми связаны ее специфические свойства, известны под названием *аномалий воды*. Аномальные свойства свидетельствуют о необычайно высокой устойчивости воды к воздействию внешних факторов, обусловленной наличием водородных связей. О сути водородной связи подробно сказано в разделе 1.2.

Существование неподеленных электронных пар определяет возможность образования в молекуле воды двух водородных связей. Еще две связи возникают за счет двух водородных атомов. Благодаря этому каждая молекула воды в состоянии образовать четыре водородные связи (рис. 2.1). Центры ядер атомов водорода расположены на расстоянии $1 \cdot 10^{-10}$ м от центра атома кислорода. Угол связи, образованный двумя атомами водорода (H—O—H) и равный $104,3^\circ$ (рис. 2.2), близок к углу тетраэдра (в правильном тетраэдре угол равен $109,5^\circ$). Вследствие этого молекула воды оказывается электрическим диполем с дипольным моментом μ , равным $0,61 \times 10^{-29}$ Кл · м, и диэлектрической постоянной, равной 87,83 при 0°C .

Установлены следующие расстояния между отдельными атомами в молекулах воды, соединенных химической связью О—Н для молекулы воды в газовой фазе $0,9568 \cdot 10^{-10}$ м и несколько выше во льду — $1,0 \cdot 10^{-10}$ м. В то же время длина водородной связи О...Н равна $1,76 \cdot 10^{-10}$ м.



Как видим, водородная связь оказывается более чем в 1,5 раза длиннее химической; этим объясняются относительная слабость водородных связей и возможность их сравнительно легкого разрушения и восстановления.

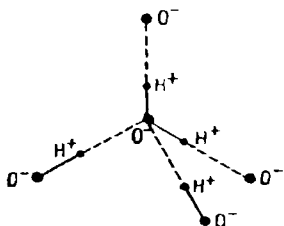


Рис. 2.1. Схема тетраэдрического характера водородной связи в воде

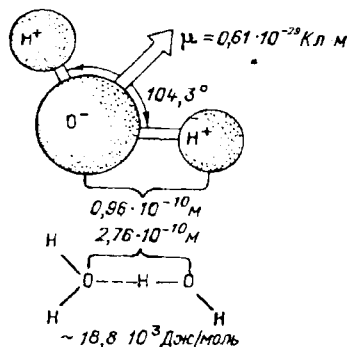


Рис. 2.2. Межъядерные расстояния и угол связи в молекуле воды

Так как для молекулы воды характерно дипольное строение, то в воде одновременно присутствуют одиночные (моногидроли), двойные и тройные молекулы (см. рис. 1.2). Их соотношение меняется в зависимости от температуры. Во льду доминируют тройные молекулы, обладающие наибольшим объемом. При повышении температуры скорость движения молекул возрастает и силы притяжения между молекулами оказываются недостаточными. В жидком состоянии вода представляет собой смесь дигидролей, тригидролей и моногидролей. С увеличением температуры тройные и двойные молекулы распадаются, при 100 °С вода состоит главным образом из моногидролей.

Как установлено современными физико-химическими методами исследований, химически чистая вода обладает рядом аномальных физических свойств. В табл. 2.1—2.3 приведены наиболее важные свойства воды в сравнении с ее химическими аналогами, показана их роль в физических и биологических явлениях.

Таблица 2.1

Аномальные физические свойства жидкой воды по Свердрупу, Дисонсону и Флемингу с добавлениями по Хорну

Свойство воды по сравнению с другими веществами	Роль свойства в физических и биологических явлениях
Теплоемкость — наиболее высокая, за исключением NH_3	Уменьшает пределы колебаний температуры, обуславливает перенос тепла водными течениями; способствует сохранению постоянной температуры тела
Удельная теплота плавления льда — наиболее высокая, за исключением NH_3	Термостатирующий эффект в точке замерзания, обусловленный поглощением или выделением теплоты
Удельная теплота испарения — наиболее высокая из всех веществ	Высокая удельная теплота испарения крайне важна для переноса тепла и воды в атмосфере
Тепловое расширение — температура, соответствующая максимальной плотности, уменьшается с повышением солёности; для чистой воды равна 4°C	Для чистой и разбавленной морской воды максимум плотности наблюдается при более высокой температуре, чем температура замерзания; это свойство играет важную роль в регулировании распределения температуры воды и формировании зональности водоемов
Поверхностное натяжение — наиболее высокое из всех жидкостей	Важно для физиологии клетки; определяет некоторые поверхностные явления, образование и свойства капли
Растворяющая способность — как правило, растворяет большинство веществ	Связывает между собой физические и биологические явления
Относительная диэлектрическая проницаемость — наиболее высокая из всех жидкостей (для чистой воды)	Имеет большое значение для поведения минеральных растворенных веществ, так как определяет их диссоциацию
Электролитическая диссоциация — очень мала	Вода — нейтральное вещество, хотя содержит ионы H^+ и OH^-
Летучесть — наименьшая среди соединений водорода с элементами подгруппы кислорода	Медленная потеря влаги различными материалами
Прозрачность — относительно велика	Сильно поглощает лучистую энергию в инфракрасной и ультрафиолетовой областях спектра; в видимой области спектра наблюдается относительно малое избирательное поглощение, поэтому вода бесцветна: особенности поглощения важны для физических и биологических процессов

Окончание табл. 2.1

Свойство воды по сравнению с другими веществами	Роль свойства в физических и биологических явлениях
Теплопроводность — наиболее высокая из всех жидкостей	Основную роль играет в процессах малого масштаба, например в тех, которые происходят в живых клетках, но для молекулярных процессов оказывается гораздо важнее, чем вихревая проводимость
Вязкость — уменьшается с повышением давления, проходит через минимум и только потом возрастает, как в „нормальном” случае	Определяет гидродинамику водных объектов и седиментацию взвешенных веществ

Таблица 2.2

Температура кипения и замерзания воды и ее химических аналогов

Вещество	Относительная молекулярная масса	Температура, °C	
		кипения	замерзания
H ₂ Te	129	-4	-51
H ₂ Se	80	-42	-64
H ₂ S	34	-61	-82
H ₂ O	18	+100	0

Таблица 2.3

Некоторые физические свойства воды и ряда других жидкостей

Вещество	Температура плавления, °C	Удельная теплота плавления, 10 ³ Дж/кг	Температура кипения, °C	Удельная теплота испарения, 10 ³ Дж/кг	Удельная теплоемкость, 10 ³ Дж/(кг·K)
Ацетон	-9,5	98	56,5	521	2,12
Спирт этиловый	-117	104	78,5	854	2,24
Бензол	5,51	127	80,1	395	1,63
Четыреххлористый углерод	-22,7	17,4	76,8	194	0,83
Ртуть	-33,9	11,8	357	296	0,14
Серная кислота	-10,5	100	330	511	1,13
Скипидар	—	—	159	287	1,72
Вода (лед)	0	334	100	2260	4,22

В земной коре кроме свободной воды широко распространена связанная вода, молекулы которой взаимодействуют не только между собой, но и с поверхностью твердого тела. В связанной воде под

воздействием поверхностных сил твердого тела происходит искажение структурных связей и, следовательно, изменение ее физических и термодинамических свойств (табл. 2.4).

Таблица 2.4

Некоторые физические и термодинамические свойства свободной и связанной воды в состоянии абсолютной нейтральности

Показатель	Свободная вода	Связанная вода
Водородный показатель pH	7,0	3,6
Окислительно-восстановительный потенциал (Eh), В	0,4	-0,15
Парциальное давление кислорода, Па	$10^{-27,86}$	$10^{-5,86}$
Парциальное давление водорода, Па	$10^{-27,56}$	$10^{-5,56}$
Константа диссоциации	$10^{-14,0}$	$10^{-7,15}$
Константа разложения	$10^{-83,1}$	$10^{-17,0}$
Стандартная свободная энергия образования		
H_2O , Дж/моль	$-237,35 \cdot 10^3$	$-157,84 \cdot 10^3$
OH^- , Дж/(г · ион)	$-157,40 \cdot 10^3$	$-25,54 \cdot 10^3$
Плотность, г/см ³	1,0	1,4
Относительная диэлектрическая проницаемость (при 25 °C)	78,54	10^{-20}

2.3. Гипотезы, описывающие структуру воды в разных агрегатных состояниях

Многими исследователями разрабатывались различные теории, описывающие структуру воды в жидком состоянии, но ни одна из них не находится в достаточном согласии со всей совокупностью экспериментальных данных о свойствах воды. Начало современным представлениям о тетраэдрическом характере структуры воды положили исследования Дж. Бернала и Р. Фаулера. На основании данных спектроскопии и рентгенооскопии было установлено существование трех типов воды по расположению молекул (в зависимости от температуры): вода I (типа льда-тридимита) существует при температуре ниже 4 °C; вода II (типа кварца) известна в интервале температур от 4 до 200 °C; вода III (типа аммиака) — „плотно уложенная” идеальная жидкость без заметных водородных связей, существует при температуре выше 200 °C. С изменением температуры эти типы непрерывно переходят один в другой, однако это не значит, что при одной и той же температуре имеются отдельные объемы воды с разной структурой.

В настоящее время большинство исследователей опираются на теорию Дж. Бернала и Р. Фаулера, положившую начало представ-

лениям о двухструктурных моделях строения воды, которые развиваются многими исследователями. Особое внимание привлекает гипотеза Френка—Вина. Жидкая вода представляется им конгломератом „мерцающих кластеров” (роев), состоящих из соединенных водородными связями молекул воды (льдоподобных ассоциатов), которые плавают в более или менее свободной воде (рис. 2.3). Время существования кластера (его полужизни) составляет примерно 10^{-10} — 10^{-11} с, затем кластер разрушается и возникает вновь, что и обуславливает характерное для этих скоплений мерцание. Несколько иной подход к оценке природы водородных связей и существующих в воде агрегатов разработал М. Аджено. Он полагает, что реализуются только две связи, благодаря чему молекулы воды образуют линейные цепи, основу которых составляют так называемые мостики (рис. 2.4). Кольцевые образования могут создавать агрегаты молекул воды различной конфигурации из двух, трех, четырех, пяти и шести молекул воды. В таком кольце водородных мостиков нельзя разрушить ни один из них, не затронув при этом состояние других.

Имеются и другие оригинальные модели (Немети, Шерага, О. Я. Самойлов), которые так же, как и вышеописанные, предполагают наличие по крайней мере двух состояний воды: 1) квазикристаллических решеток водных ассоциатов, или роев, кластеров и т. д.; 2) решеток второго типа, или молекул свободной воды. Например, в противоположность двухструктурным моделям О. Я. Са-

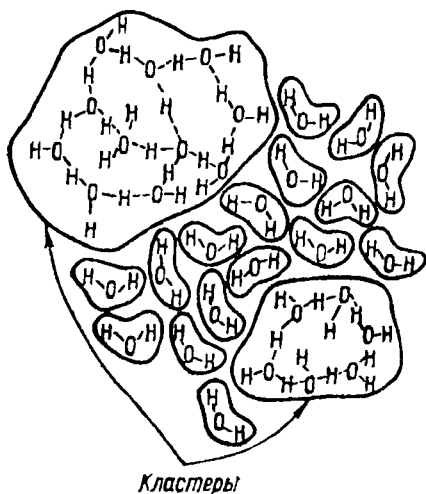


Рис. 2.3. Структура жидкой воды в модели мерцающих кластеров Френка—Вина (по Р. Хорну)

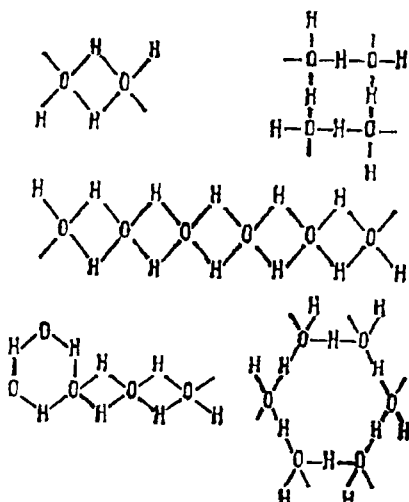


Рис. 2.4. Примеры молекулярных агрегатов в жидкой воде (по М. Аджено)

мойлов на основании экспериментальных работ и теоретических расчетов предложил одноструктурную модель жидкости, согласно которой каждая молекула соединена водородными связями с четырьмя соседними молекулами, расположенными по углам тетраэдра. При этом расположение молекул воды в непосредственной близости друг к другу соответствует по форме льдоподобному каркасу, слегка нарушенному тепловым движением. Пустоты каркаса частично заполнены молекулами воды. При таком подходе в жидкой воде нельзя выделить структурно разнородные участки. Вода в этом случае представляет собой единое целое, любые элементарные объемы структурно соответствуют друг другу.

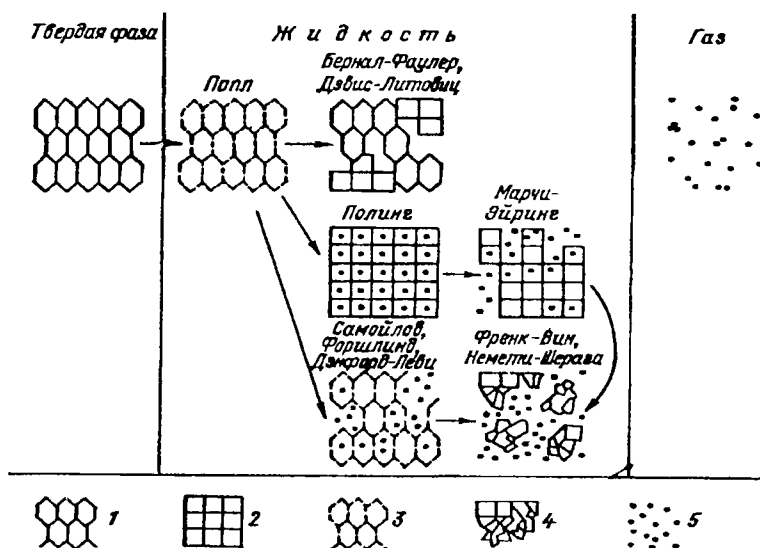


Рис. 2.5. Строение воды в представлении различных авторов

1 — кристаллическая решетка льда-тридимита; 2 — кристаллические решетки, отличающиеся от льда-тридимита; 3 — искаженная или разрушенная решетка льда-тридимита; 4 — беспорядочно связанные молекулы воды; 5 — мономерные молекулы воды

Рассмотренные модели структуры воды относятся к типу моделей-смесей (квазикристаллические решетки и молекулы свободной воды). Наряду с этим существует большое число моделей искаженных водородных связей, в которых сетки соединенных друг с другом молекул в жидкости трактуются как нерегулярные и изменяющиеся в противоположность упорядоченным кристаллическим решеткам льда. Эти модели рассматривают воду как однородный континуум, в котором при плавлении льда, по мнению Попла, водородные связи не разрываются, а становятся более гибкими, изогнутыми и перекошенными. Этой же точки зрения придерживаются

ся Кауцман, Эйзенберг, однако их модели получили меньшее признание. Основные модели структуры воды представлены на рис. 2.5, заимствованном из работы Р. Хорна.

Изменение структурных особенностей воды под действием внешних факторов имеет большое значение. Очевидно, с изменением структурных особенностей воды связан так называемый эффект активирования, впервые установленный Ф. А. Летниковым и др. Эксперименты показали, что вода и водные растворы после прогрева при высоких значениях температуры и давления в течение некоторого времени находятся в метастабильном состоянии. Метастабильная вода характеризуется повышенной растворяющей способностью по отношению к карбонатам, сульфатам, оксидам и силикатам; она имеет пониженные значения pH и длительное время удерживает в своем составе аномальные количества растворенного вещества. Так, вода, активированная при 200, 300 и 400 °С, повышает свою растворяющую способность по отношению к кальциту в 2, 3 и 4 раза соответственно. Способность воды сохранять свое структурное состояние в течение некоторого времени после изменения внешних условий А. М. Блох называет структурной памятью воды.

2.4. Вода как растворитель

Если воду поместить во внешнее электрическое поле, то ее молекулы под действием поля стремятся расположиться в пространстве так, как показано на рис. 2.6. Это явление называется *ориентационной поляризацией*, ею обладают вещества с полярными молекулами. Высокая полярность молекул воды является одной из важнейших причин ее высокой растворяющей способности по отношению ко многим веществам, что позволяет образовывать с ними однородные физико-химические системы переменного состава (растворы). Растворенные в природных водах соли находятся в диссоциированном состоянии, в виде ионов. В твердом кристаллическом состоянии ионные соединения состоят из расположенных определенным образом положительных и отрицательных ионов. Молекулы в этом случае отсутствуют. Например, в галите, как это определено рентгеновским структурным анализом, каждый ион Na^+ окружен шестью ионами Cl^- , а каждый ион Cl^- — шестью ионами натрия. Ионы взаимодействуют между собой, притягивая друг друга (ионная связь).

Механизм растворения можно описать следующим образом. Молекулы воды в силу особенностей своего строения и возникающего из-за этого вокруг них силового поля обладают способностью притягивать молекулы других веществ. При соприкосновении с водой какой-нибудь соли ионы, образующие ее кристаллическую ре-

шетку, будут притягиваться противоположно заряженными частями молекул воды. Например, при погружении в воду кристаллов галита ион натрия (катион) будет притягиваться отрицательным полюсом молекулы воды, а ион хлора (анион) — положительным (рис. 2.7). Чтобы ионы кристаллической решетки оторвались друг от друга и перешли в раствор, необходимо преодолеть силу притяжения этой решетки. При растворении солей такой силой является притяжение ионов решетки молекулами воды, характеризующееся так называемой *энергией гидратации*. Если энергия гидратации будет по сравнению с энергией кристаллической решетки достаточно велика, ионы оторвутся от решетки и перейдут в раствор.

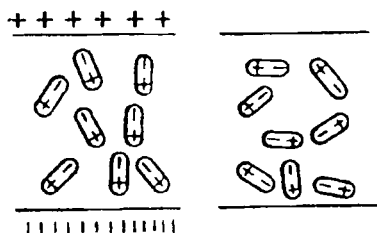


Рис. 2.6. Ориентационная поляризация молекул воды

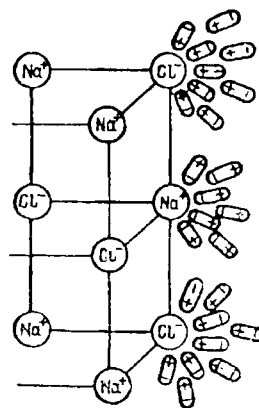


Рис. 2.7. Разрушение ионной решетки кристалла NaCl полярными молекулами воды при растворении

Ионы растворенного вещества притягивают и удерживают вокруг себя определенное число молекул воды, которые образуют оболочку, называемую гидратной. Таким образом, в водном растворе ионы являются гидратированными, то есть химически связанными с молекулами воды. Степень гидратации иона может быть различной в зависимости от плотности заряда — чем она выше, тем сильнее гидратирован ион. Катионы, имеющие меньший ионный радиус, чем анионы, гидратируются сильнее.

При кристаллизации многих солей часть гидратной воды захватывается кристаллическими решетками. Подобную кристаллизационную воду содержат гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; мирабилит $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; бишофит $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; сода $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Кристаллические вещества, содержащие молекулы воды, называются кристаллогидратами.

2.5. Процессы растворения и их энергетика

Способность вещества растворяться в том или ином растворителе характеризуется концентрацией его насыщенного раствора и называется *растворимостью*. Вещество, растворяющееся в рас-

творителе, может химически с ним взаимодействовать с выделением или поглощением энергии. Движущей силой процесса растворения является уменьшение энергии Гиббса (изобарно-изотермического потенциала) раствора по сравнению с энергией Гиббса исходных составных частей раствора.

При растворении

$$\sum v_i \Delta G_{\text{продукт реакции}} - \sum v_i \Delta G_{\text{исходное вещество}} < 0. \quad (2.1)$$

Здесь v_i — стехиометрический коэффициент.

Энергетической характеристикой процесса растворения является энтальпия образования раствора ΔH , которая при образовании раствора либо падает ($H_2 - H_1 < 0$), либо возрастает ($H_2 - H_1 > 0$). При растворении газов энтальпия падает. Растворение жидких и твердых веществ может сопровождаться как уменьшением, так и возрастанием энтальпии. При образовании растворов значительно меняется и энтропия ΔS (см. также раздел 1.3).

Растворение твердых веществ в большинстве случаев сопровождается поглощением теплоты. Это объясняется затратой значительного количества энергии на разрушение кристаллической решетки твердого вещества. Поскольку при растворении происходит разрушение кристаллической решетки, то для его осуществления необходима энергия, равная энергии связи между частицами кристаллической решетки $\Delta H_{\text{кр}}$. Если $\Delta H_{\text{кр}}$ намного больше энергии гидратации $\Delta H_{\text{гидр}}$, характеризующей энергию взаимодействия между ионами и растворителем, то растворения не происходит. Если $\Delta H_{\text{кр}}$ незначительно превышает $\Delta H_{\text{гидр}}$, то растворение происходит, но недостающая энергия заимствуется из окружающей среды. В этом случае растворение происходит с поглощением тепловой энергии. Если $\Delta H_{\text{кр}}$ меньше $\Delta H_{\text{гидр}}$, то вещество растворяется, а избыток энергии, равный $\Delta H_{\text{гидр}} - \Delta H_{\text{кр}}$, выделяется в виде теплоты растворения. Это происходит, например, при растворении в воде щелочей, многих солей магния, лития, алюминия.

Растворение есть не только физический, но и химический процесс. Растворы образуются путем взаимодействия частиц растворенного вещества с частицами растворителя. Процесс растворения сопровождается диффузией, в результате которой молекулы, переходящие из одной фазы в другую, равномерно распределяются по всему объему растворителя.

Растворимость зависит от природы растворяемого вещества и растворителя, от температуры и давления. Чем слабее связи между ионами растворяющего вещества и сильнее взаимодействие его частиц с частицами растворителя, тем больше растворимость. С повышением температуры растворимость увеличивается (если раство-

ние сопровождается поглощением тепла) или уменьшается (если растворение сопровождается выделением тепла). В результате растворимость твердых веществ с повышением температуры обычно возрастает, а газов — снижается.

Мерой растворимости вещества служит концентрация его насыщенного раствора. Поэтому численно растворимость можно выразить теми же способами, что и концентрацию. Растворимость выражается в относительных массовой (%) и объемной (доли единицы) формах, массовой (кг/м^3), молярной (кмоль/м^3), моляльной (кмоль/1000 кг) формах, в килограммах или молях на 1 кг чистой воды. Растворимость очень часто выражают числом массовых частей безводного вещества, насыщающего при данных условиях 100 массовых частей растворителя. Выраженную таким способом растворимость иногда называют *коэффициентом растворимости*.

Раствор считается насыщенным, если при данных условиях он находится в динамическом равновесии с фазой растворенного вещества. Растворы с низким содержанием растворенного вещества называются разбавленными, с высоким — концентрированными.

Благодаря большому дипольному моменту вследствие хорошо выраженной полярности вода обладает большой ионизирующей способностью. Поэтому вода считается идеальным растворителем, так как совершенно нерастворимых в воде веществ нет, если время для растворения этих веществ не ограничено. Природные воды поэтому фактически являются водными растворами, в которых растворены в какой-то мере все известные на Земле вещества или продукты их взаимодействия с водой.

2.6. Растворимость твердых веществ

В воде могут растворяться твердые, жидкие и газообразные вещества. По растворимости в воде все вещества делятся на три группы: 1) хорошо растворимые, 2) плохо растворимые и 3) практически нерастворимые. Примеры практически нерастворимых веществ — стекло, серебро, золото, однако и они в ничтожных количествах все же растворяются в воде.

Растворимость твердых веществ при постоянных температуре и давлении есть величина постоянная для данного растворителя; она определяется *произведением растворимости*, представляющим собой произведение молярных концентраций ионов данного вещества в насыщенном растворе. В соответствии с законом действия масс растворение вещества ($\text{AB} \rightleftharpoons \text{A}^+ + \text{B}^-$) регулируется константой равновесия:

$$K = \frac{[\text{A}^+][\text{B}^-]}{[\text{AB}]}. \quad (2.2)$$

Поскольку в насыщенном растворе в присутствии твердой фазы концентрация молекул $[AB]$ есть величина постоянная, то

$$[A^+][B^-] = L. \quad (2.3)$$

Постоянная L является функцией температуры и давления. Чем меньше L , тем менее растворимо данное вещество. Правило произведения растворимости справедливо лишь для малорастворимых веществ; оно позволяет рассчитать концентрацию одного из ионов малорастворимой соли по известной концентрации другого иона. Произведения растворимости распространенных в природных водах солей приводятся в специальных справочниках.

В соответствии с диффузионно-кинетической теорией растворения этот процесс можно выразить следующим уравнением:

$$dm/dt = \alpha(c_n - c)S, \quad (2.4)$$

где m — масса вещества, перешедшего в раствор; t — время растворения; α — коэффициент скорости растворения; c_n — массовая концентрация вещества в насыщенном растворе; c — массовая концентрация вещества в растворе; S — площадь поверхности растворения.

Величина α , изменяющаяся в природных водах от 10^{-9} до 10^{-4} м/с, определяется из выражения

$$1/\alpha = 1/\alpha_{\phi} + 1/\alpha_d, \quad (2.5)$$

где α_{ϕ} — коэффициент скорости межфазового растворения, определяемый реакцией взаимодействия растворяющегося вещества с растворителем; α_d — коэффициент скорости диффузионного растворения, определяемый скоростью диффузии.

В результате процесс растворения лимитируется величинами α_{ϕ} и α_d . Растворение имеет диффузионный характер в том случае, если его скорость лимитируется величиной α_d , то есть $\alpha_{\phi} \gg \alpha_d$. При этом скорость растворения твердой фазы тем больше, чем выше концентрации в растворе, что обеспечивается достаточным оттоком раствора и поступлением новых порций растворителя к поверхности растворяющегося вещества. Зависимость величины α от скорости обмена растворителя определяется по формуле

$$\alpha = Kv^n, \quad (2.6)$$

где α — коэффициент скорости растворения; v — скорость движения растворителя относительно твердой фазы; K , n — эмпирические коэффициенты, зависящие от природы твердой фазы и растворителя, температуры, давления и других условий внешней среды.

Скорость диффузионного растворения зависит от вязкости растворителя и коэффициента молекулярной диффузии:

$$\alpha = \varepsilon D_m^{2/3} / \eta, \quad (2.7)$$

где D_m — коэффициент молекулярной диффузии; ε — постоянная для всех диффузионно растворяющихся солей; η — коэффициент вязкости.

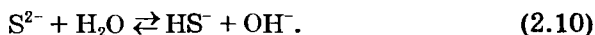
Большинство хорошо растворимых солей, обладающих высокой скоростью межфазного растворения (галит, сода, мирабилит и др.), характеризуются диффузионным типом растворения и хорошо растворяются при перемешивании раствора, независимо от его температуры. При малом объеме растворителя раствор быстро достигает степени насыщения, градиент концентрации приближается к нулю и растворение прекращается.

Растворение имеет кинетический характер, когда его скорость лимитируется величиной α_f , то есть $\alpha_f \ll \alpha_d$. При этом скорость движения растворителя (скорость обмена) существенно не влияет на скорость растворения, так как даже при малых объемах и больших коэффициентах диффузии раствор достигает степени насыщения очень медленно вследствие малой скорости межфазового растворения. Повышение температуры способствует возрастанию α_f , и скорость растворения в этом случае существенно увеличивается. Кинетическим типом растворения характеризуется большинство слаборастворимых солей, таких как CaCO_3 , CaSO_4 , MgSO_4 , SiCO_3 , Fe(OH)_2 и др.

В зависимости от гидродинамических условий растворение солей, находящихся в водовмещающих породах, может носить чисто диффузионный, чисто кинетический и диффузионно-кинетический характер. Чаще всего растворение вещества сопровождается его гидролизом. Большинство металлов и анионов слабых кислот в значительной степени подвержены гидролизу. Так, если растворимость PbS в водной системе рассчитывать без учета гидролиза, то произведение растворимости составит

$$L_{\text{Pbs}} = [\text{Pb}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 8,4 \cdot 10^{-28}, \quad (2.8)$$

а растворимость будет равна $2,9 \cdot 10^{-14}$ моль/л. Если же учитывается реакция гидролиза, то следует рассмотреть следующие уравнения:



$$L_{\text{ист}} = [\text{HS}^-][\text{OH}^-]/[\text{S}^{2-}] = 8,3 \cdot 10^{-20}. \quad (2.11)$$

Далее следует, что

$$[\text{Pb}^{2+}] = [\text{S}^{2-}] + [\text{HS}^-] \text{ и } [\text{HS}^-] = [\text{OH}^-], \quad (2.12)$$

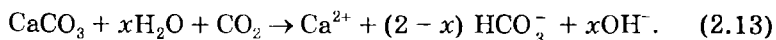
поэтому растворимость PbS составит $4,1 \cdot 10^{-10}$ моль/л, что значительно больше полученного ранее значения.

Минерализацию (или сумму всех найденных при химическом анализе воды минеральных веществ) природных вод создают обычно ионы немногих солей: хлориды, сульфаты, гидрокарбонаты натрия, магния, кальция. Растворимость этих солей изменяется в значительных пределах. Сведения о растворимости наиболее распространенных солей приводятся в специальных справочниках.

По характеру взаимодействия с водой наиболее широко распространенные в земле породообразующие минералы, определяющие в основном химию природных вод, можно разделить на две большие группы: 1) минералы, которые растворяются в воде конгруэнтно (от латинского *congruentis* — соответствующий, совпадающий): карбонаты, сульфаты, хлориды, некоторые силикаты; 2) минералы, которые растворяются в воде инконгруэнтно: главным образом алюмосиликаты и большинство силикатов.

Взаимодействие минералов первой группы с водой носит характер простого, *конгруэнтного*, растворения, и поэтому максимальная концентрация химических элементов в растворе определяется степенью растворимости их соединений. Галит (NaCl) и гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), являющиеся наиболее распространенными среди хлоридных и сульфатных минералов, относятся к разряду легко-растворимых. При достаточном количестве в горных породах этих и других хлоридов и сульфатов подземные воды быстро достигают предела своего насыщения, и, если нет условий для вывода этих элементов из раствора, химическое взаимодействие воды с ними практически прекращается. Оно может возобновиться снова только при изменении температуры, давления, характера геохимической среды и т. д.

Более сложным представляется характер растворения карбонатных минералов. В этом случае образуется гидроксильная группа OH^- и pH раствора возрастает. При наличии CO_2 большая часть образующегося гидроксильного иона нейтрализуется по реакции $\text{OH}^- + \text{CO}_2 = \text{HCO}_3^-$. Применительно к природным условиям реакцию растворения кальцита следует писать в виде



При относительно низких температурах и тех парциальных давлениях CO_2 , которые обычно наблюдаются в водах, содержание HCO_3^- на несколько математических порядков превосходит концен-

трацию OH^- . В щелочных условиях ($\text{pH} > 8,0$), кроме того, происходит диссоциация HCO_3^- по реакции



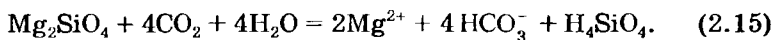
что также способствует уменьшению щелочности. Поэтому в подземных водах карбонатных пород pH превышает 9,0.

Растворимость карбонатов зависит от парциального давления CO_2 , pH , а также, как и растворимость всех других минералов, от температуры и ионной силы раствора.

Отмеченные особенности взаимодействия воды с карбонатами, высокие скорости растворения карбонатов в природных условиях, их широкое распространение в земной коре (известняки, карбонатный цемент в терригенных породах) и наличие других веществ, поставляющих в воду те же соединения (алюмосиликаты, органическое вещество), что и карбонаты, определяют как быстрое насыщение подземных вод карбонатами, так и быстрое нарушение этого равновесия при изменении параметров среды. Практически в земной коре постоянно происходит либо растворение, либо осаждение карбонатов. Этот факт необходимо учитывать при анализе условий формирования конкретного типа вод.

Конгруэнтное растворение характерно и для некоторых силикатов (кварц, оливин и др.).

Рассмотрим взаимодействие форстерита Mg -оливина с водой:



Нетрудно видеть, что растворение силикатов аналогично растворению карбонатов. Но имеются и отличия: с участием в реакции кремнезема образуются труднорастворимые соединения. Поэтому при растворении силикатов (кроме кварца) всегда происходит образование какой-либо вторичной твердой фазы, а раствор оказывается не насыщенным исходным минералом, но пересыщенным теми или иными вторичными минеральными новообразованиями. Поэтому растворение силикатов только на начальных стадиях взаимодействия с водой носит конгруэнтный характер, который постепенно, по мере насыщения раствора химическими компонентами, переходит в инконгруэнтный. В этом важное отличие растворения силикатов от других рассмотренных выше минеральных форм.

Растворение алюмосиликатов, которые широко представлены в терригенных и вулканогенно-осадочных отложениях, является *инконгруэнтным*. При гидролизе алюмосиликатов ионы водорода связываются вторичными (глинистыми) минералами, а подвижные катионы и гидроксильная группа OH^- концентрируются в водном растворе.

Невысокой растворимостью характеризуются глины. Это объясняется следующими причинами:

глинистые минералы связывают в своей решетке большое количество межслоевой воды, которая защищает их кристаллическую решетку от разрушающего воздействия агрессивных гравитационных вод;

благодаря своей тонкозернистости и наличию связанных вод глинистые минералы обладают низкой степенью проницаемости;

глинистые минералы являются исключительно труднорастворимыми;

глинистые минералы имеют широкое поле устойчивости, поэтому даже при значительном изменении активности ионов ведущих элементов в растворе они не всегда будут разрушаться.

Растворимость твердых веществ в воде зависит не только от их химической природы, но и от температуры (рис. 2.8), давления, измельченности (дисперсности) и от наличия в воде газов и примесей.

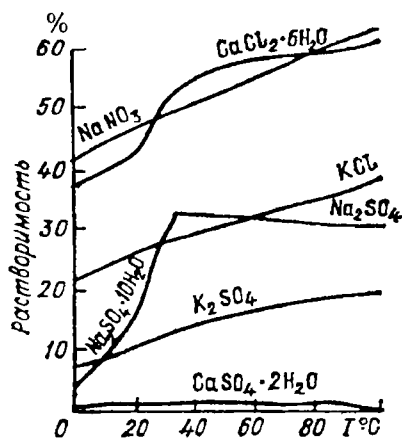


Рис. 2.8. Зависимость растворимости солей от температуры

2.7. Растворимость газов

Во всех природных водах присутствуют те или иные газы. Обычно газ растворен в воде, но при избытке часть его может находиться в свободном (спонтанном) состоянии, то есть в виде мельчайших пузырьков. Следовательно, всегда существует подвижное равновесие: растворенные в воде газы $\rightleftharpoons$ свободные газы. Поглощение и выделение газа водой — важнейший физико-химический и физический процесс, сопровождаемый изменением ионно-солевого состава воды.

Газы находятся в виде молекулярных растворов. Природные газы представляют собой, как правило, газовые смеси, в которых

можно различать главные и второстепенные компоненты. Растворимость газов в воде зависит от природы газа, температуры, давления и минерализации воды. Большой растворимостью в воде обладают сероводород и углекислый газ.

Зависимость растворимости газов от давления определяется законом Генри: *растворимость газов в данном объеме жидкости (при постоянной температуре) прямо пропорциональна давлению газа:*

$$C = Kr, \quad (2.16)$$

где C — количество растворенного газа (растворимость), ‰ по объему; p — давление данного газа над раствором, Па; K — коэффициент пропорциональности, выражающий растворимость данного газа при давлении $0,506 \cdot 10^5$ Па. Например, растворимость кислорода при температуре 20°C и давлении $0,506 \cdot 10^5$ Па будет равна

$$C = Kr = \frac{31,45}{1,013 \cdot 10^5} \cdot 0,506 \cdot 10^5 = 15,71 \text{ ‰}. \quad (2.17)$$

Растворимость смеси газов определяется законом Генри—Дальтона: *растворимость каждой составной части смеси газов в жидкости пропорциональна парциальному давлению данной составной части над раствором.* Ввиду различной растворимости составляющих газовую смесь компонентов химический состав свободного и находящегося с ним в равновесии растворенного газа неодинаков. Например, в атмосферном воздухе содержится кислорода 21 %, азота 78 %, то есть отношение кислорода к азоту составляет приблизительно 1 : 4. При парциальном давлении кислорода 0,21, а азота 0,78 растворимость газов при $t = 0^\circ\text{C}$ будет равна:

$$C_{\text{O}_2} = 49,22 \cdot 0,21 = 10,34 \text{ ‰}, \quad (2.18)$$

$$C_{\text{N}_2} = 23,59 \cdot 0,78 = 18,40 \text{ ‰}. \quad (2.19)$$

Таким образом, отношение O_2/N_2 в растворенном в воде воздухе равно примерно 1 : 2.

Газы H_2S и H_2 , парциальное давление которых в атмосферном воздухе близко к нулю, в нормальных условиях не могут накапливаться в воде у поверхности водоемов.

Растворимость газов с повышением температуры понижается. Лучше всего растворяются газы в пресных холодных водах, с увеличением минерализации растворимость газа уменьшается. Содержание газов в природных водах определяется также интенсивностью химических, биологических и гидрологических процессов (перемешивание, вертикальная зимняя циркуляция и др.). Поэтому

содержание многих газов (O_2 , CO_2 , N_2) часто выражают в процентах от их содержания при насыщении. За насыщение принимают то количество газа, которое может раствориться в воде при данной температуре и минерализации (при сухом атмосферном воздухе и нормальном давлении).

2.8. Разбавленные растворы. Законы Рауля и Вант-Гоффа. Теория электролитической диссоциации. Электролиты и неэлектролиты

Под разбавленными растворами понимаются растворы, в которых концентрация растворенного вещества мала, вследствие этого можно пренебречь взаимодействием растворенных частиц. К разбавленным растворам можно отнести смеси газов и некоторые растворы неэлектролитов. Неэлектролиты не диссоциируют на ионы в воде; отсутствуют ионы и в растворах неполярных газов. Поэтому механизм образования тех и других растворов имеет много общего.

Ю. А. Намиот объясняет слабую растворимость неэлектролитов и неполярных газов тем, что их молекулы могут перейти в растворенное состояние в воде только путем вхождения в пустоты ее льдоподобного каркаса, тогда как электролиты взаимодействуют со всеми молекулами растворителя. По мере заполнения пустот льдоподобного каркаса неполярными молекулами происходит стабилизация структуры воды, падает диэлектрическая проницаемость и снижается растворяющая способность воды по отношению к солям. Попадая в пустоты, неэлектролиты связывают большое число молекул воды, которые уже не могут служить средой для растворения других молекул неэлектролита (например, одна молекула He связывает 7,4 молекулы H_2O ; H_2 — 10,5, Ar — 14,0, CH_4 — 16,1 и т. д.). Этим и объясняется их аномально низкая растворимость в воде.

Разбавленные растворы неэлектролитов подчиняются *закону Рауля*, в соответствии с которым устанавливаются простые соотношения между давлением пара каждого компонента раствора, изменением его температур замерзания, кипения и концентрацией этого компонента. Рауль установил, что *свойства разбавленных растворов изменяются прямо пропорционально концентрации растворенного вещества*.

Известно, что существует аналогия между газообразным состоянием вещества и состоянием вещества в разбавленном растворе. И в том и в другом случае частицы распространяются во всем предоставленном им объеме. Движение частиц при этом вызывается диффузией. Когда диффузия осуществляется односторонне, через

полупроницаемую перегородку могут свободно проходить только молекулы воды, но не может проникать растворенное вещество. Такой механизм называют *осмосом*. Гидростатическое давление, которое надо приложить, чтобы задержать осмос, называют *осмотическим давлением*. Осмотическое давление зависит от концентрации раствора и его температуры, но не зависит ни от природы растворенного вещества, ни от природы растворителя.

В 1886 г. Вант-Гоффом определена *зависимость осмотического давления от концентрации и температуры раствора (закон Вант-Гоффа)*:

$$\pi = cRT, \quad (2.20)$$

где π — осмотическое давление раствора; c — концентрация раствора; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура раствора.

Однако имеются вещества, растворы которых не подчиняются законам Рауля и Вант-Гоффа. К таким веществам относятся соли, кислоты и щелочи. Для растворов указанных электролитов осмотическое давление, понижение давления пара, изменение температуры кипения и замерзания всегда больше, чем это отвечает концентрации раствора. Чтобы распространить уравнение (2.20) на растворы с „ненормальным” осмотическим давлением, Вант-Гофф ввел поправочный коэффициент i (изотонический), показывающий, во сколько раз осмотическое давление данного раствора больше „нормального”:

$$\pi = icRT. \quad (2.21)$$

Коэффициент i определяется для каждого раствора экспериментальным путем, например, по понижению давления пара или по повышению температуры кипения. Для разных солей он различен. С разбавлением раствора i растет. Значение i , показывающее число частиц, на которое диссоциирует соль, может равняться 2, 3, 4 и т. д.

Образовавшиеся при растворении солей, кислот и оснований ионные растворы обладают еще одной особенностью — проводят электрический ток, в то время как молекулярные растворы ток не проводят. Вещества, водные растворы которых проводят электрический ток, называются *электролитами*. В природных условиях электролиты образуют растворы от разбавленных до концентрированных и сильно концентрированных.

Электролиты принято делить на диссоциированные и ассоциированные. К *диссоциированным* относятся растворы, в которых анионы и катионы находятся исключительно в виде простых форм.

Главным критерием, определяющим отнесение электролита к данному классу, служит отсутствие какой-либо формы ассоциации для них. Сильными электролитами считаются соли NaCl , KCl и другие, минеральные кислоты, основания щелочных и щелочноземельных металлов. В водных растворах (преимущественно разбавленных) они полностью диссоциируют на ионы. Ассоциированные электролиты подразделяются на ионные пары и слабые электролиты. К слабым электролитам относятся соединения, которые существуют в растворе в виде недиссоциированных молекул и ионов. Это почти все органические кислоты, некоторые минеральные кислоты, например H_2S , H_2SiO_3 , многие основания металлов, реже — неорганические соли.

Ионные пары представляют собой противоположно заряженные ионы, образующиеся в результате электростатического взаимодействия. Процесс ассоциации происходит вследствие увеличения концентрации раствора, когда между ионами возрастает электростатическое притяжение. Ионные пары бывают нейтральными ($[\text{MgSO}_4]^0$, $[\text{CaCO}_3]^0$) или несут заряд ($[\text{CaHCO}_3]^+$, $[\text{MgHCO}_3]^+$ и т. д.). Склонность к образованию ионных пар велика у карбонатных, кальциевых, магниевых ионов, меньше она у калия, хлора и в особенности слабо проявляется у натрия.

В разбавленных растворах количество ионных пар невелико. По мере роста концентрации раствора количество ионных пар увеличивается за счет уменьшения количества свободных ионов. В высококонцентрированных водных растворах взаимодействие между ионами настолько возрастает, что свободных ионов становится гораздо меньше, чем ассоциированных. При этом образуются и более сложные формы, чем ионные пары. Часто один и тот же ион образует пары с различными ионами. Так, кальций образует ионные пары с карбонатным, гидрокарбонатным, сульфатным, фосфатным и другими анионами. Последние же зависят и от других катионов (Mg , Fe и др.), с которыми они также образуют пары.

Конкретное состояние широко распространенных в природных водах анионов (гидрокарбонатного, карбонатного, сульфатного) и катионов (кальция, магния и натрия) часто зависит от концентрации раствора. В разбавленных растворах они присутствуют в простой ионной форме. По мере роста концентрации наблюдается усиление взаимодействия ионов и образование ионных пар. В высококонцентрированных рассолах взаимодействие проявляется широко и, по-видимому, возникают комплексные соединения.

Растворы неэлектролитов состоят из незаряженных частиц. Большей частью это молекулярные растворы. В молекулярной форме мигрируют в основном органические соединения и многие растворенные газы.

Процесс распада электролитов на ионы под действием растворителя называется *электролитической диссоциацией*, или *ионизацией*.

Сущность теории электролитической диссоциации сводится к следующим трем основным положениям:

а) все электролиты диссоциируют в растворах на положительно и отрицательно заряженные ионы;

б) под воздействием электрического тока положительно заряженные ионы движутся к катоду и поэтому называются катионами, а отрицательно заряженные — к аноду, поэтому называются анионами;

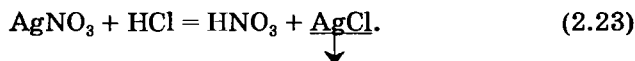
в) процесс диссоциации — процесс обратимый: параллельно с распадом молекул на ионы (диссоциацией) идет процесс соединения ионов в молекулы (моляризация).

Последнее обстоятельство заставляет в уравнениях электролитической диссоциации вместо знака равенства ставить знак обратимости. В растворах электролитов наряду с их ионами присутствуют молекулы. Рассмотрим в качестве примера NaCl :

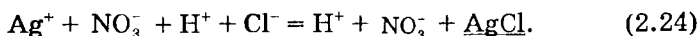


В то время как скорость диссоциации по мере распада молекул уменьшается, скорость обратного процесса — моляризации — увеличивается. Когда скорости обоих процессов сравняются, наступит состояние равновесия, при котором относительное количество недиссоциированных молекул и ионов остается постоянным. Отношение числа диссоциированных молекул к общему числу растворенных молекул называется степенью диссоциации электролита. Не все электролиты обнаруживают одинаковую способность к диссоциации. Одни полностью распадаются на ионы, другие частично и в разной мере.

Поскольку все реакции в водных растворах электролитов представляют собой взаимодействие ионов, уравнения этих реакций следует писать в ионной форме. В качестве примера можно привести уравнение реакции взаимодействия растворов азотнокислого серебра AgNO_3 и соляной кислоты HCl . Молекулярное уравнение этой реакции записывается так:



Полное ионное уравнение реакции, в котором хорошо диссоциирующие вещества записываются в виде ионов, а уходящие из сферы реакции вещества — в виде молекул, будет иметь вид



Исключив из обеих частей этого уравнения одинаковые ионы, можно получить сокращенное ионное или просто ионное уравнение реакции:

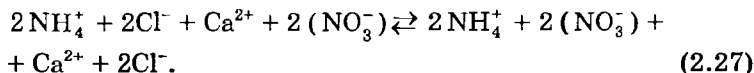


Как видно из этого уравнения, сущность реакции между AgNO_3 и HCl сводится к взаимодействию ионов Ag^+ и Cl^- , в результате чего образуется осадок AgCl .

Несколько иначе записывается уравнение реакции между раствором хлористого аммония NH_4Cl и раствором азотнокислого кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Так как эти вещества и продукты реакции хорошо растворимы в воде и не уходят из сферы реакции, то уравнение данной обратимой реакции записывается в молекулярной форме так:



В ионной форме уравнение реакции будет иметь следующий вид:



Если сократить в обеих частях этого уравнения одинаковые ионы, то можно прийти к тождеству $0 = 0$. Это говорит о том, что с точки зрения теории электролитической диссоциации данная реакция не протекает. Однако, если выпарить такой раствор, то ионы соединятся в молекулы и будет получена смесь четырех солей.

Реакции между ионами протекают в тех случаях, когда в результате их взаимодействия образуются малодиссоциированные, малорастворимые или газообразные вещества, иными словами, когда продукты взаимодействия уходят из сферы реакции.

2.9. Активность ионов в растворах. Ионная сила растворов

В природных водах, в отличие от идеальных растворов, при расчетах состояния системы нужно пользоваться не фактическими концентрациями элементов системы, а их *активностями*, так как кроме веществ, входящих в равновесную систему, имеются и другие вещества, участвующие в реакциях, происходящих вне системы. Под активностью иона понимается его условная эффективная

концентрация, соответственно которой он действует при реальных химических реакциях. Активность иона a равна его концентрации c , умноженной на коэффициент активности γ , то есть $a = \gamma c$. Активность a всегда меньше аналитической концентрации c . Особенно это различие проявляется в концентрированных растворах; в бесконечно разбавленных растворах $a = c$. В природных водах, которые являются разбавленными растворами, $a \approx c$. Определять активность ионов в растворах довольно сложно, поэтому при расчетах используют коэффициенты активности.

Коэффициент активности γ показывает, какая часть имеющихся в растворе ионов является активной и может вступать в реакции:

$$\gamma = c_a/c, \quad (2.28)$$

где c — аналитическая концентрация иона; c_a — активная концентрация иона. В концентрированных растворах коэффициент активности меньше единицы. Очевидно, что чем выше концентрация прочих ионов в растворе, тем сильнее будет их влияние на взаимодействие ионов данной системы и тем больше будет расхождение между концентрацией и активностью ионов данной системы. Если же значение γ близко к единице, то это свидетельствует о том, что межйонные силы почти не проявляются и концентрация ионов будет стремиться в пределе к активности. Следовательно, при уменьшении минерализации воды коэффициент активности стремится к единице.

При переходе от концентрации к активности и наоборот необходимо знать значения коэффициентов активности ионов, которые зависят от интенсивности общего силового поля, создаваемого ионами в растворе. Эта интенсивность измеряется *ионной силой* I и определяется как полусумма произведений молярных концентраций всех ионов в растворе на квадрат их заряда:

$$I = 0,5 \sum c_i z_i^2, \quad (2.29)$$

где c — молярная концентрация иона; z — заряд иона (валентность).

В разбавленных растворах с равной ионной силой коэффициент активности данного электролита одинаков. Поэтому разбавленные растворы подчиняются правилу ионной силы, которое гласит: коэффициент активности отдельных ионов зависит только от ионной силы раствора, сохраняя постоянное значение при данном I , независимо от вида других ионов, присутствующих в растворе. Правило справедливо при $I < 0,02$.

Если допустить, что в данном электролите коэффициенты активности положительных и отрицательных ионов равны, то есть $\gamma_+ = \gamma_-$, то, определив экспериментально коэффициент активности электролита, можно найти коэффициент активности индивидуальных ионов.

Коэффициенты активности индивидуальных ионов можно рассчитывать по формуле Дебая—Хюккеля:

$$\lg \gamma = -\frac{A|z_1 z_2| \sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}} + CI, \quad (2.30)$$

где z_1, z_2 — валентности ионов, для которых рассчитывается коэффициент активности; a — эффективный диаметр иона; A и B — константы, характеризующие растворитель при данных температуре и давлении (табл. 2.5); C — константа, зависящая от диэлектрической постоянной, степени гидратации и других факторов (если ионная сила меньше 0,05, то величиной C можно пренебречь).

Таблица 2.5

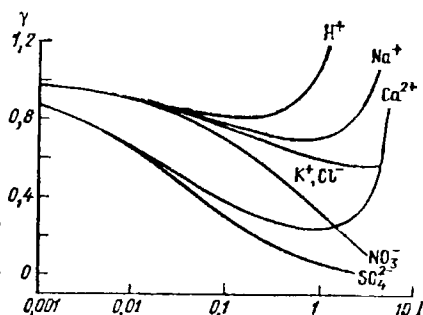
Параметры уравнения Дебая—Хюккеля для водного раствора
(по Р. Гаррелсу, Ч. Крайсту)

t °C	A	$B \cdot 10^{-8}$	$a \cdot 10^8$	Ионы
0	0,4883	0,3241	2,5	$\text{Rb}^+, \text{NH}_4^+, \text{Ag}^+$
5	0,4921	0,3249	3,0	$\text{K}^+, \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$
10	0,4960	0,3258	3,5	$\text{OH}^-, \text{HS}^-, \text{F}^-, \text{MnO}_4^-$
15	0,5000	0,3262	4,0	$\text{SO}_4^{2-}, \text{PO}_4^{3-}, \text{HPO}_4^{2-}$
20	0,5042	0,3273	4,0—4,5	$\text{Na}^+, \text{HCO}_3^-, \text{H}_2\text{PO}_4^-$
25	0,5085	0,3281	4,5	$\text{CO}_3^{2-}, \text{SO}_3^{2-}$
30	0,5130	0,3290	5	$\text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{S}^{2-}, \text{Ra}^{2+}, \text{Hg}^+$
40	0,5221	0,3305	6	$\text{Ca}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$
50	0,5319	0,3321	8	$\text{Mg}^{2+}, \text{Be}^{2+}$
60	0,5425	0,3338	9	$\text{H}^+, \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$

Зависимость коэффициентов активности индивидуальных ионов от ионной силы раствора, рассчитанных по формуле Дебая—Хюккеля, приведена на рис. 2.9.

Расчеты коэффициентов активности по формуле Дебая—Хюккеля допустимы при ионной силе до 0,05 и с меньшей точностью — при ионной силе 0,05—0,1, что соответствует минерализации воды примерно 1,2—2,4 ‰ [1]. Если минерализация воды вы-

Рис. 2.9. Приблизительное изменение коэффициентов активности γ в зависимости от ионной силы I (по Р. Гаррелсу и Ч. Крайсту)



ше, то учитывается коэффициент C , который, по В. М. Левченко, рассчитывается следующим образом:

$$C = \frac{RT}{2F} |z_1 z_2|, \quad (2.31)$$

где R — газовая постоянная; T — абсолютная температура; F — число Фарадея; z_1, z_2 — произведение зарядов ионов электролита, образовавшего данную пару ионов, то есть для одно-одновалентного электролита $z_1 z_2 = 1$, для одно-двухвалентного $z_1 z_2 = 2$ и т. д.

Отношение $RT/2F$ в зависимости от температуры имеет следующие значения:

t °C	10	15	20	25
$RT/2F$	0,027	0,028	0,029	0,030

2.10. Дисперсные системы, истинные и коллоидные растворы

Если в какой-либо среде в виде очень мелких частиц распределено другое вещество, то такая система называется *дисперсной*. Свойства дисперсных систем, в первую очередь их устойчивость, сильно зависят от размеров распределенных частиц. Если частицы раздробленного вещества имеют размеры меньше 10^{-7} м, то такие высокодисперсные системы очень устойчивы, не разделяются при сколь угодно долгом стоянии.

К категории дисперсных систем относятся растворы. Всякий раствор состоит из растворенного вещества и растворителя. Часто бывает трудно установить, что является растворителем, а что — растворенным веществом. Условно принято считать растворителем то вещество, которое находится в избытке.

Однородность растворов и явления теплового эффекта при растворении приближают растворы к химическим соединениям. Возможность изменения концентрации растворенного вещества в широких пределах сближает растворы с механическими смесями.

В зависимости от размера частиц растворенного вещества различают истинные и коллоидные растворы. Растворы называют *истинными*, когда растворенное вещество находится в молекулярном или ионизированном состоянии. В ионном растворе по принципу электронейтральности всегда содержатся равные количества эквивалентов катионов и анионов. В природных условиях ионные растворы образуются обычно при растворении простых солей. *Коллоидными* называются такие растворы, в которых вещество находится в виде групп молекул, так называемых коллоидных частиц. Размеры частиц в коллоидных растворах лежат примерно в пределах 10^{-9} — 10^{-7} м. В устойчивых коллоидных растворах частицы в большинстве случаев несут электрические заряды, различные по величине, но одинаковые по знаку для всех частиц данной коллоидной системы. Коллоидные растворы называются золями. Под воздействием различных факторов частицы золя могут слипаться (коагулировать). При повышении концентрации частиц дисперсной фазы, золи способны переходить в гели, то есть превращаться в студнеобразные массы.

В природе коллоидные растворы могут быть органическими и неорганическими. Даже такой сильный электролит, как NaCl, дает коллоидный раствор в бензоле. Чем меньше молекулярная растворимость вещества в водной среде, тем характернее для него коллоидное состояние. В природных водных растворах наиболее вероятно существование коллоидов следующих веществ: а) гидроксидов слабых катионов; б) слабых электролитов, образованных слабыми катионами и анионами слабых кислот; в) малодиссоциированных основных солей слабых металлов; г) сульфидов и т. д. Коллоидная растворимость перечисленных веществ гораздо выше молекулярной растворимости, поэтому в коллоидном состоянии они могут присутствовать в растворе в заметных количествах.

Предполагается, что возникновению коллоидов в природных водах благоприятствуют слабокислая и слабощелочная среды, очень низкая или наоборот высокая концентрация раствора, повышенная температура, наличие свободного кислорода и угольной кислоты; соли H_2CO_3 нейтрализуют кислые растворы и вызывают явления гидролиза, способствующие образованию коллоидных частиц.

Неорганические коллоидные растворы образуются преимущественно при гидролитическом расщеплении различных силикатов, которые при гидролизе выделяют заключающиеся в них основания (щелочные и щелочноземельные металлы), дающие начало истинным растворам. Но, кроме того, при гидролизе в раствор переходят кремний, железо, алюминий и другие металлы, образующие большей частью коллоидные растворы.

2.11. Виды сорбционных процессов

Глинистые минералы — наиболее распространенный природный адсорбент. Вследствие наличия заряда глинистые минералы способны адсорбировать на поверхностях, сколах ионы, которые называют *адсорбированными ионами*. Присутствие адсорбированных ионов в породах связано со способностью твердых тел к сорбции.

Под *сорбцией* понимается процесс избирательного поглощения жидких и газообразных веществ твердой и жидкой фазами. Причиной возникновения сорбции являются физические и химические процессы, происходящие на границе раздела фаз. Поэтому сорбция тем больше, чем большую поверхность имеет твердая фаза. *Адсорбцией* называется изменение содержания данного компонента в поверхностном слое вещества по сравнению с его содержанием во внутренних слоях. Адсорбция — процесс самопроизвольный, возникающий на поверхности раздела двух фаз, где всегда имеется избыточная поверхностная энергия, обусловленная особым положением молекул вещества в поверхностном слое. Различают *молекулярную адсорбцию*, когда вместе с молекулами растворенного вещества адсорбируются и молекулы растворителя, и *ионно-обменную адсорбцию*, когда осуществляется избирательное поглощение одного из ионов электролита, находящегося в растворе, сопровождающееся одновременным вытеснением другого иона того же знака с поверхности адсорбента.

Вещество, на поверхности которого происходит адсорбция, называется *адсорбентом*, а поглощаемое вещество — *адсорбатом*. Обменные ионы, сосредоточенные на поверхности адсорбента, называются *поглощенным комплексом*. Растворение адсорбата в адсорбенте, то есть переход его с поверхности внутрь последнего, называется *абсорбцией*.

Кроме того, различают *физическую и химическую сорбции*. Физическая сорбция обусловлена электростатическими силами, при ней сорбируемое вещество сохраняет свою химическую индивидуальность. При химической сорбции (хемосорбции) взаимодействие между сорбентом и сорбируемым веществом сопровождается химической реакцией, приводящей к образованию поверхностного химического соединения между ними. Физическая сорбция обратима, она обычно сопровождается процессом десорбции. Химическая сорбция обычно необратима.

Адсорбция переходных металлов на оксидах и гидроксидах (особенно алюминия, железа и марганца) была детально изучена химиками, исследующими поверхностные явления. Было установлено, что при очень низких значениях pH адсорбции почти нет, при высоких — все катионы сильно адсорбируются. Для каждого катиона

и для каждого субстрата имеется довольно узкий диапазон pH, в котором наблюдается переход от почти полного отсутствия адсорбции к почти полной адсорбции. Р. Джеймс и Т. Хили определили интервалы pH, в пределах которых меняется адсорбционная способность различных металлов на силикатах (рис. 2.10). Сильная адсорбционная способность металлов при высоких значениях pH объясняет, в частности, почему в щелочных почвах часто наблюдается дефицит тех рассеянных элементов, которые необходимы растениям.

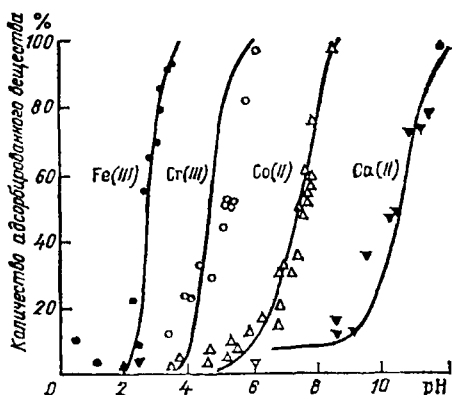


Рис. 2.10. Экспериментальные данные и расчетные кривые для адсорбции металлов на SiO_2 , $t = 25^\circ\text{C}$ (по Джеймсу и Хили)

Адсорбция происходит на поверхности любого твердого тела. Однако адсорбционная способность горных пород связана почти исключительно с наличием в них коллоидных частиц, поскольку частицы более крупных размеров практически не участвуют в процессах поглощения и являются малоактивными с химической точки зрения. Склонность к адсорбции у разных ионов различная и в общем случае пропорциональна заряду иона и его радиусу. Чем меньше энергия гидратации иона, тем больше его способность к электростатической сорбции. Поэтому с уменьшением энергии гидратации возрастает способность ионов сорбироваться. В этом отношении положительные одновалентные ионы образуют ряд $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$; двухвалентные ионы — ряд $\text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$; одновалентные отрицательные ионы — ряд $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^- > \text{OH}^-$ и т. д.

Адсорбция определяется рядом свойств внешней среды, таких как состав пород и концентрация ионов в воде. Зависимость адсорбции от породы обусловлена удельной поверхностью породы. Наибольшую удельную поверхность имеют глинистые породы. Повышена удельная поверхность у доломитов и доломитизированных известняков. Очень велика удельная поверхность у водных оксидов марганца и железа (около $200 \text{ м}^2/\text{г}$), так как они являются чрезвы-

чайно тонкозернистыми. Водные оксиды марганца характеризуются крайне высокой адсорбционной емкостью и высоким адсорбционным сродством к тяжелым металлам. Эта способность оксидов марганца и железа адсорбировать металлы используется при очистке сточных вод.

Зависимость адсорбции от концентрации ионов в природных водах прямая: чем больше концентрация иона, тем вероятнее его адсорбция породой. В результате адсорбции изменяется состав вод, происходит обеднение их катионами, а в целом уменьшение степени минерализации и изменение ионного состава.

Для подземных вод, химический состав которых весьма разнообразен, характерны определенные катионы, сорбируемые породами (преимущественно кальций, магний, натрий). В пресноводных экосистемах адсорбционные процессы протекают наиболее активно в донных отложениях и на контакте этих отложений с водной толщей.

Разновидностью сорбционных процессов является *ионообменный процесс*. Этот процесс возникает, если на поверхности породы (адсорбента), помещенной в раствор электролита, имеется комплекс поглощенных катионов. В этом случае будет происходить обмен между ионами раствора и поглощенного комплекса. Наибольшая обменная способность у монтмориллонита. У каолинита, наоборот, она весьма низкая. Ионный обмен — самопроизвольный процесс, протекающий до установления равновесия. Он затрагивает ионы, расположенные на поверхности породы, а также в объеме.

В результате ионного обмена природные воды теряют те или иные катионы и приобретают другие, то есть он приводит к качественному изменению состава воды при сохранении ее концентрации. Ионный обмен подчиняется закону действующих масс и протекает в эквивалентных количествах; с увеличением концентрации ионов в растворе возрастает и ионный обмен.

Так как природные адсорбенты (глины, коллоиды, органическое вещество) имеют преимущественно отрицательный заряд, между подземными водами и вмещающими их породами совершается большей частью катионный обмен. Различают континентальный и морской поглощающие комплексы. Первый свойствен породам, образовавшимся на суше, он характеризуется преобладанием поглощенного кальция. В морских отложениях на первое место выступает поглощенный натрий. Такое деление условно, ибо воздействие подземных вод приводит к существенному перерождению состава поглощающего комплекса: из континентального комплекс может стать морским и наоборот.

Глава 3

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПРИРОДНЫХ ВОД

3.1. Природная вода как многокомпонентный раствор

Химический состав природных вод представляет собой сложный комплекс растворенных газов, различных минеральных солей и органических соединений. В природных водах растворены почти все известные на земле химические элементы в виде простых и сложных ионов, комплексных соединений, растворенных или газообразных молекул, стабильных и радиоактивных изотопов. Еще В. И. Вернадский указывал, что каждая капля воды является микрокосмом, в ней отражается состав космоса. Из всех стабильных химических элементов, известных в земной коре, около 90 обнаружены в природных водах (океанах, реках, подземных водах зоны гипергенеза) (табл. 3.1), а также во всех природных объектах, составляющих водные экосистемы (табл. 3.2). Нет сомнения в том, что при повышении чувствительности аналитических методов будут установлены и многие другие элементы.

Распределение химических элементов в природных водах (рис. 3.1) определяется типом природной системы (геохимической среды) и свойствами самих элементов и в целом подчиняется основным геохимическим закономерностям. С увеличением порядкового номера в таблице Менделеева наблюдается убывание концентрации элементов, а распространенность четных химических элементов, как правило, более высокая, чем соседних нечетных, что соответствует известному закону Оддо—Гаркина.

Сложность состава природных вод определяется не только присутствием большого числа химических элементов, но и различным соотношением элементов в разных типах вод, а также разнообразием форм каждого элемента. В природных водах, донных отложениях, теле гидробионтов химические элементы присутствуют как в виде простых и сложных ионов, так и в виде комплексных соединений минеральных и органических веществ, многие из которых еще не идентифицированы. Химические вещества и элементы (химические параметры) в составе природных вод условно делят на шесть групп: 1) главные ионы (макрокомпоненты) — K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- и CO_3^{2-} ; 2) растворенные газы — кислород, азот, сероводород, диоксид углерода и др.; 3) биогенные вещества — соединения азота, фосфора, железа и кремния; 4) органические вещества — разнообразные органические соединения, относящиеся к органическим кислотам, сложным эфирам, фенолам, гумусовым

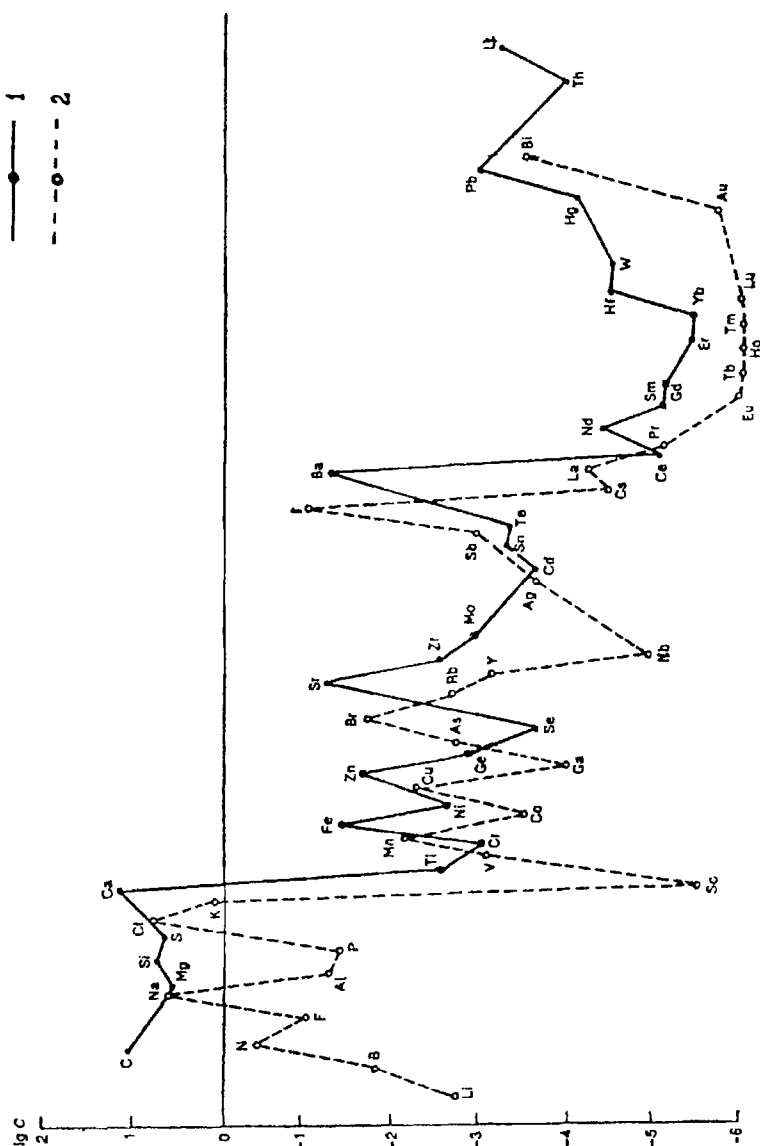


Рис. 3.1.1. Распределение среднего содержания химических элементов в речных водах в соответствии с порядковыми номерами

1 — чётные номера, 2 — нечётные номера

Таблица 3.1
Среднее содержание химических элементов в земной коре, горных породах и природных водах,
по литературным данным

Элемент	Номер в таблице Менделеева	Земная кора, %	Гранитная оболочка, ** %	Осадочные породы, %			Природные воды, мг/л		
				глины и сланцы*	песчанники***	карбонатные породы***	океан*	реки***	зона гипергенеза***
Водород	1	—	0,1	—	0,25	$9,0 \cdot 10^{-2}$	—	—	—
Гелий	2	—	—	—	—	—	$5 \cdot 10^{-6}$	—	—
Литий	3	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$6,0 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	0,15	$2,5 \cdot 10^{-3}$	0,014
Бериллий	4	$3,8 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$n \cdot 10^{-4}$	$n \cdot 10^{-5}$	$6,0 \cdot 10^{-7}$	—	$2,7 \cdot 10^{-4}$
Бор	5	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	4,6	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$4,18 \cdot 10^{-2}$
Углерод	6	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	1,0	1,3	11,0	—	10,23	34,2
Азот	7	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$6,0 \cdot 10^{-2}$	$1,35 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-4}$	0,5	0,375	1,25
Кислород	8	47,0	48,1	52,8	51,5	49,2	—	—	—
Фтор	9	$6,6 \cdot 10^{-2}$	$7,2 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$	1,3	0,1	0,45
Неон	10	—	—	—	—	—	$1,0 \cdot 10^{-4}$	—	—
Натрий	11	2,5	2,2	0,66	0,92	0,25	10 354	5,05	45,5
Магний	12	1,87	1,7	1,34	0,73	4,6	1 297	3,35	18,6
Алюминий	13	8,05	8,0	10,45	2,9	0,96	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-2}$	0,279
Кремний	14	29,0	30,9	23,8	34,7	3,4	3,0	4,85	8,12
Фосфор	15	$9,3 \cdot 10^{-2}$	$8,0 \cdot 10^{-2}$	$7,7 \cdot 10^{-2}$	$4,0 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$7,0 \cdot 10^{-2}$	0,04	$5,75 \cdot 10^{-2}$
Сера	16	$4,7 \cdot 10^{-2}$	$4,0 \cdot 10^{-2}$	0,3	$2,0 \cdot 10^{-2}$	0,12	890	3,83	25,03
Хлор	17	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	19 354,0	—	47,0
Аргон	18	—	—	—	—	—	0,6	—	—
Кальций	19	2,5	2,7	2,28	1,32	0,28	387,0	1,3	4,59
Калий	20	2,96	2,5	2,53	2,68	32,5	408,0	13,4	43,9
Скандий	21	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-6}$	—
Титан	22	0,45	0,33	0,45	0,3	0,12	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$1,07 \cdot 10^{-2}$

Ванадий	23	$9,0 \cdot 10^{-3}$	$7,6 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,55 \cdot 10^{-3}$
Хром	24	$8,3 \cdot 10^{-3}$	$3,4 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$
Марганец	25	0,1	$7,0 \cdot 10^{-2}$	$6,7 \cdot 10^{-2}$	$4,0 \cdot 10^{-2}$	$4,0 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$4,94 \cdot 10^{-2}$
Железо	26	4,65	3,6	3,33	2,8	0,86	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$4,0 \cdot 10^{-2}$	0,547
Кобальт	27	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$7,3 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$7,5 \cdot 10^{-4}$
Никель	28	$5,8 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$9,5 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$3,31 \cdot 10^{-3}$
Медь	29	$4,7 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$5,7 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$7,0 \cdot 10^{-3}$	$5,58 \cdot 10^{-3}$
Цинк	30	$8,3 \cdot 10^{-3}$	$5,1 \cdot 10^{-3}$	$8,0 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$3,4 \cdot 10^{-2}$
Галлий	31	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$4,9 \cdot 10^{-4}$
Германий	32	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$8,0 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$6,0 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	—
Мышьяк	33	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$6,6 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$2,07 \cdot 10^{-3}$
Селен	34	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$6,0 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$8,0 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$9,1 \cdot 10^{-4}$
Бром	35	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$6,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$6,2 \cdot 10^{-4}$	66,0	$2,0 \cdot 10^{-2}$	—
Криптон	36	—	—	—	—	—	$3,0 \cdot 10^{-4}$	—	—
Рубидий	37	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$6,0 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	0,2	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$2,22 \cdot 10^{-3}$
Стронций	38	$3,4 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$4,5 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$6,19 \cdot 10^{-2}$	8,0	$5,0 \cdot 10^{-2}$	—
Итрий	39	$2,9 \cdot 10^{-3}$	$3,6 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	—	—
Цирконий	40	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$
Ниобий	41	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	—
Молибден	42	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,06 \cdot 10^{-3}$
Палладий	46	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$n \cdot 10^{-8}$	—	—	—	—	—	—
Серебро	47	$7,0 \cdot 10^{-6}$	$4,8 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$n \cdot 10^{-6}$	$n \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-4}$
Кадмий	48	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-6}$	$n \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	—
Индий	49	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$n \cdot 10^{-6}$	$n \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	—	—
Олово	50	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-5}$	$n \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	—	$3,3 \cdot 10^{-4}$
Сурьма	51	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$n \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	—	$1,53 \cdot 10^{-3}$
Теллур	52	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	—	—	—	—	—
Йод	53	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$7,0 \cdot 10^{-2}$	—
Цезий	55	$3,7 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-5}$	$n \cdot 10^{-5}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$	—

Окончание табл. 3.1

Элемент	Номер в таблице Менделеева	Земная кора, %	Гранитная оболочка, ** %	Осадочные породы, %			Природные воды, мг/л		
				глины и сланцы	песчан- ки***	карбонат- ные поро- ды***	океан*	реки***	зона гипер- генеза***
Варий	56	$6,5 \cdot 10^{-2}$	$6,8 \cdot 10^{-2}$	$8,0 \cdot 10^{-2}$	$n \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$4,0 \cdot 10^{-2}$	—
Лантан	57	$2,9 \cdot 10^{-3}$	$4,6 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	—
Церий	58	$7,0 \cdot 10^{-3}$	$8,3 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$9,2 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$8,0 \cdot 10^{-6}$	—
Празеодим	59	$9,0 \cdot 10^{-4}$	$7,9 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$8,8 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$6,0 \cdot 10^{-7}$	$7,0 \cdot 10^{-6}$	—
Неодим	60	$3,7 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$	$4,7 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-7}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	—
Самарий	62	$8,0 \cdot 10^{-4}$	$9,0 \cdot 10^{-4}$	$6,5 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$4,2 \cdot 10^{-7}$	$8,0 \cdot 10^{-6}$	—
Европий	63	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	—
Гадолиний	64	$8,0 \cdot 10^{-4}$	$9,0 \cdot 10^{-4}$	$6,5 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$6,0 \cdot 10^{-7}$	$8,0 \cdot 10^{-6}$	—
Тербий	65	$4,3 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$9,0 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	—	$1,0 \cdot 10^{-6}$	—
Диспрозий	66	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$6,5 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$7,2 \cdot 10^{-4}$	$9,0 \cdot 10^{-5}$	$7,3 \cdot 10^{-7}$	—	—
Гольмий	67	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	—
Эрбий	68	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$6,0 \cdot 10^{-7}$	$4,0 \cdot 10^{-6}$	—
Тулий	69	$2,7 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	—
Иттербий	70	$3,3 \cdot 10^{-5}$	$3,6 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$5,2 \cdot 10^{-7}$	$4,0 \cdot 10^{-6}$	—
Лютеций	71	$8,0 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$7,0 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	—
Гафний	72	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$6,0 \cdot 10^{-4}$	$3,9 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$	—	$3,2 \cdot 10^{-5}$	—
Тантал	73	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$n \cdot 10^{-6}$	$n \cdot 10^{-6}$	—	—	—
Вольфрам	74	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$6,0 \cdot 10^{-5}$	0,1	$3,0 \cdot 10^{-5}$	—
Рений	75	$7,0 \cdot 10^{-8}$	$7,0 \cdot 10^{-8}$	—	—	—	—	—	—
Золото	79	$4,3 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$n \cdot 10^{-7}$	$n \cdot 10^{-7}$	$4,0 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$
Руть	80	$8,3 \cdot 10^{-6}$	$3,3 \cdot 10^{-6}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-6}$	$4,0 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$7,0 \cdot 10^{-5}$	$9,1 \cdot 10^{-4}$
Таллий	81	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$8,0 \cdot 10^{-5}$	$n \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	—	—
Свинец	82	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$7,0 \cdot 10^{-4}$	$9,0 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,21 \cdot 10^{-3}$
Висмут	83	$9,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	—	—	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	—

Радон	86	—	—	—	—	—	—	—	—
Радий	88	—	—	—	—	—	—	—	—
Актиний	89	—	—	—	—	—	—	—	$1,27 \cdot 10^{-9}$
Торий	90	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$4,2 \cdot 10^{-4}$
Протактиний	91	—	—	—	—	—	$5,0 \cdot 10^{-11}$	—	—
Уран	92	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$3,4 \cdot 10^{-3}$

* По А. П. Виноградову (цит. по Справочнику по геохимии / Г. В. Войткевич и др. — М.: Недра, 1990. — 480 с.).

** По А. А. Беусу (цит. по Справочнику по геохимии / Г. В. Войткевич и др. — М.: Недра, 1990. — 480 с.).

*** По данным разных авторов.

веществам, азотсодержащим соединениям (белки, аминокислоты, амины) и др.; 5) микроэлементы (микрокомпоненты) — все металлы, кроме главных ионов (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}), а также некоторые другие компоненты, содержащиеся в водах в небольших количествах (например, радиоактивные элементы); 6) загрязняющие вещества — нефтепродукты, фенолы, пестициды, синтетические поверхностно-активные вещества (СПАВ), детергенты и др.

Таблица 3.2

Концентрация химических элементов в природных объектах пресноводных экосистем, по литературным данным

Номер в таблице Менделеева	Элемент	Вода, мкг/л	Донные отложения (по сухой массе), мг/кг	Гидробионты (по сухой массе), мг/кг
1	Водород	—	—	560 000—620 000
3	Литий	0,03—19	25—85	0,04—0,51
4	Бериллий	—	—	0,0005—0,002
5	Бор	2,3—950	20—70	0,20—150
6	Углерод	1 000—25 000	1 000—8 000	310 000—600 000
7	Азот	95—2 000	1 510—8 230	4 900—115 000
8	Кислород	0—14 000	—	240 000—430 000
9	Фтор	10—1 300	10—80	0,80—210
11	Натрий	200—103 000	1 603—10 000	500—18 722
12	Магний	100—59 600	10 000—15 300	320—11 900
13	Алюминий	10—7 900	1,0—94 000	3,8—210
14	Кремний	700—6 500	2,5—220 000	80,3—11 200
15	Фосфор	2,0—520	40—10 000	4 600—30 500
16	Сера	500—10 000	180—4 250	1 000—17 500
17	Хлор	400—13 800	800—1 900	570—210
19	Калий	300—18 600	2 375—24 300	1 800—70 000
20	Кальций	200—132 000	358—75 000	1 100—74 600
21	Скандий	0,001—0,04	1,4—20	0,04—6,2
22	Титан	3,0—10	4 000—5 600	1,2—1 200
23	Ванадий	0,16—18,6	120—210	0,40—18,5
24	Хром	0,10—500	5—1 780	0,10—2 100
25	Марганец	0,40—1 700	105—6 320	3,5—30 010
26	Железо	3,0—1 560	810—68 177	10,4—51 219
27	Кобальт	0,006—20	1,3—40	0,10—30,7
28	Никель	0,8—135	7,6—1 500	0,80—144
29	Медь	0,001—400	1,0—1 020	2,9—1 000
30	Цинк	0,002—4 840	4,0—24 800	3,1—6 705
31	Галлий	0,09—0,1	9,6—25	0,05—0,5
32	Германий	0,29—6,1	—	—
33	Мышьяк	0,02—42	1,0—73	0,015—21,1
34	Селен	0,002—1 800	1,7—40	0,10—5,0
35	Бром	6,0—22	3,0—131	1,5—350
37	Рубидий	0,04—2,0	44—210	0,5—76

Окончание табл. 3.2

Номер в таблице Менделеева	Элемент	Вода, мкг/л	Донные отло- жения (по сухой массе), мг/кг	Гидробионты (по сухой массе), мг/кг
38	Стронций	21—480	130—630	3—20,4
39	Иттрий	0,03—0,7	—	—
40	Цирконий	1,1—8,6	200	0,7—1,0
41	Ниобий	0,01—0,07	—	0,004
42	Молибден	0,2—10,5	0,2—120	0,15—10,4
44	Рутений	—	—	0,003—0,005
47	Серебро	0,004—0,3	0,1—154	0,01—56,3
48	Кадмий	0,00007—43,3	0,04—13 000	0,01—433
50	Олово	0,0009—0,5	1,3—600	0,15—1,2
51	Сурьма	0,02—670	0,3—96	0,07—6,7
52	Теллур	0,16—0,93	—	—
53	Иод	1,7—95	—	0,18—3,0
55	Цезий	0,0007—0,035	2,0—71,4	0,05—5,9
56	Барий	5,0—60	190—2 300	0,40—256
57	Лантан	0,05—0,2	19,5—100	0,2—7,0
58	Церий	0,05—2,0	43—100	0,1—2,0
59	Празеодим	0,007	8,0—8,3	—
60	Неодим	0,04	19—44	—
62	Самарий	0,008—1,0	3,3—30	0,6—2,5
63	Европий	0,001—0,03	0, 67—12,2	0,03—1,0
64	Гадолиний	0,008	5,0—6,0	—
65	Тербий	0,001	0,3—1,1	—
66	Диспрозий	—	1,8—4,5	—
67	Гольмий	0,001	0,9—1,0	—
68	Эрбий	0,004	2,6—3,0	—
69	Тулий	0,001	0,4	—
70	Иттербий	0,004—0,085	1,4—4,4	0,002—1,0
71	Лютеций	0,001	0,2—0,5	0,05—0,6
72	Гафний	0,004—0,082	2,4—6,7	0,02—0,03
73	Тантал	—	0,4—1,7	—
74	Вольфрам	0,03—0,08	1,8—136	0,001—0,08
75	Рений	—	—	0,001—0,02
77	Иридий	—	—	0,00005
79	Золото	0,0006—0,0006	0,0005—0,75	0,0005—0,02
80	Ртуть	0,001—9,0	0,001—94	0,001—35
81	Таллий	—	—	0,40—152
82	Свинец	0,02—5 000	0,4—5 500	0,1—5032
83	Висмут	0,1—0,9	—	0,007—0,5
88	Радий	—	—	0,0000005
90	Торий	0,001—0,1	1,4—16	0,03—3,8
92	Уран	0,0013—1,14	0,8—15	0,02—1,1

Примечание. Прочерк означает отсутствие данных.

Химические параметры используются для классификации вод по минерализации, составу (преобладанию тех или иных ионов); оценки обеспеченности водных объектов питательными веществами, необходимыми для развития водной флоры и фауны; определения степени загрязненности воды и ее соответствия требованиям конкретных водопотребителей и водопользователей, выявления источников загрязнения и др.

В гидрохимии широко распространен термин *минерализация воды*, под которым понимают общее содержание в воде всех найденных при анализе минеральных веществ. Существует близкое к минерализации понятие *сумма ионов* (Σ и), то есть арифметическая сумма всех содержащихся в исследуемой воде ионов в миллиграммах или граммах на литр, концентрация которых больше 0,1 мг/л.

Понятие *сумма минеральных веществ* кроме суммы ионов включает недиссоциированные неорганические вещества — SiO_2 , Fe_2O_3 и др.

В океанологии для характеристики минерализации воды пользуются термином *соленость*, значение которой близко к сумме ионов, и *хлорность*.

Под соленостью ($S \text{ ‰}$) понимается суммарное содержание в граммах твердых минеральных веществ, растворенных в 1 кг морской воды при условии, что все твердые вещества высушены до постоянной массы при 480 °С, органические вещества полностью сожжены, бромиды и иодиды замещены эквивалентной массой хлорида, а все углекислые соли переведены в оксиды.

Хлорность (Cl ‰) — это суммарная масса в граммах галогенидов (хлорид, бромид, иодид, за исключением фторида), содержащихся в 1 кг морской воды, в пересчете на эквивалентное содержание хлорида (по определению Серенсена).

М. Кнудсен установил следующую связь между хлорностью и соленостью океанической воды: $S \text{ ‰} = 0,030 + 1,805 \text{ Cl ‰}$.

Лаймен и Флеминг с целью устранения условностей в понятии солености пересмотрели соотношение между $S \text{ ‰}$ и Cl ‰ , учли новые атомные массы, выразили оксиды кальция и магния в виде карбонатов, бромиды и иодиды в виде соответствующих ионов и вывели зависимость суммы главных ионов от хлорности: $\Sigma \text{и ‰} = 0,069 + 1,8112 \text{ Cl ‰}$. Значение солености $S \text{ ‰}$ отличается от суммы главных ионов ($\Sigma \text{и ‰}$) на 0,16 ‰ (приблизительно 0,45 ‰). Величина $\Sigma \text{и ‰}$ ближе к истинной солености, чем $S \text{ ‰}$.

3.2. Концентрация растворов и способы ее выражения

В гидрохимической практике для выражения результатов анализа проб воды применяются различные величины: массовая концентрация вещества, молярная концентрация вещества, молярная концентрация вещества эквивалента.

1. *Массовая концентрация вещества* — это отношение массы какого-либо компонента, содержащегося в растворе, к общему объему раствора. Единицей массовой концентрации вещества является кг/м^3 (г/дм^3) и дольные единицы: мг/дм^3 , мг/см^3 . Допускается применение внесистемных единиц: г/л , мг/л , мг/мл . Применительно к минерализации природных вод (особенно морских) концентрацию более 1000 мг/дм^3 чаще всего выражают в промилле (‰); $1 \text{ ‰} = 0,1 \text{ ‰}$.

2. При определении величины *молярная концентрация вещества* используется понятие „количество вещества”. Количество вещества $n(x)$ — это одна из семи основных величин Международной системы единиц (ГОСТ 8.417—81). Единицей количества вещества является моль. Моль равен количеству вещества системы, содержащей столько же структурных элементов, сколько атомов содержится в изотопе углерода ^{12}C , массой $0,012 \text{ кг}$. Единицей молярной концентрации является моль/м^3 и кратная ей единица моль/дм^3 , допускается также использование единицы моль/л . Молярная концентрация вещества $C(x)$ записывается следующим образом: $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$.

3. При определении величины *молярная концентрация вещества эквивалента* используется понятие „эквивалент”. В ряде химических реакций (окисления—восстановления, нейтрализации) принимает участие не целая молекула (атом, ион), а лишь ее часть $\frac{1}{z}$, называемая эк-

вивалентом. Отношение количества вещества эквивалента $n(\frac{1}{z}x)$ в молях к объему системы (раствора) называется молярной концентрацией вещества эквивалента. Единицей концентрации является моль/м^3 и кратная ей единица моль/дм^3 (моль/л). Записывается молярная концентрация $C(\frac{1}{z}x)$ следующим образом: $C(\frac{1}{5} \cdot \text{KMnO}_4) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$.

3.3. Главные ионы в водах и их происхождение

К числу *главных ионов*, содержащихся в природных водах, относятся ионы Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} и K^+ . Главные ионы, или *макрокомпоненты*, определяют химический тип вод. *Микрокомпоненты* содержатся в водах в гораздо меньших количествах и не определяют химического типа воды. Ряд компонентов, растворенных в водах, занимает промежуточное положение между макро- и микрокомпонентами. К их числу относятся H^+ , NH_4^+ , NO_3^- , H_2SiO_3 . Эти компоненты в некоторых типах вод могут приобретать первостепенное значение.

Массовая концентрация главных ионов в весьма пресных водах составляет несколько единиц — миллиграммов на 1 л, в рассолах же достигает нескольких сотен промилле.

Хлоридные ионы обладают высокой миграционной способностью, то есть способностью к перемещению, определяемой физико-химическими константами данного иона и условиями среды, в которой происходит миграция. Они не образуют труднорастворимых минералов, не адсорбируются коллоидными системами (за исключением красномземных почв субтропиков), не накапливаются биогенным путем. Растворимость хлоридных солей натрия, магния и кальция очень высокая. Вследствие указанных причин хлоридные ионы беспрепятственно мигрируют с водами. Они присутствуют во всех природных водах в количестве от „следов” до нескольких сотен граммов на 1 л воды. В слабо- и умеренноминерализованных водах ионы хлора обычно находятся на третьем месте. С увеличением минерализации их содержание растет абсолютно и относительно. В водах повышенной минерализации ионы хлора по количественному содержанию занимают первое или второе место. Доминирующее значение они приобретают, как правило, в высокоминерализованных водах и рассолах.

Основными источниками поступления иона хлора в природные воды являются:

хлористые минералы (галит NaCl , сильвин KCl и др.) из горных пород, почв (особенно солончаков) и скоплений солей;

атмосферные осадки;

вулканические выбросы;

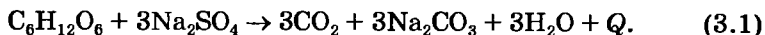
стоки промышленных предприятий и хозяйственно-бытовые стоки.

В природных водах анионы хлора чаще всего уравниваются катионами $\text{Na}^+(\text{NaCl})$, реже — $\text{Mg}^{2+}(\text{MgCl}_2)$ и $\text{Ca}^{2+}(\text{CaCl}_2)$, в исключительных случаях — $\text{K}^+(\text{KCl})$.

Сульфатные ионы обладают хорошей подвижностью, но уступают в этом отношении хлоридным. Коллоиды почв почти не задерживают SO_4^{2-} , и только в условиях влажных субтропиков возможно адсорбирование этого иона положительно заряженными гидроксидами железа и алюминия. Содержание SO_4^{2-} в природных водах лимитируется присутствием в воде ионов Ca^{2+} , которые образуют с SO_4^{2-} сравнительно малорастворимый CaSO_4 . При невысоком же содержании Ca^{2+} в минерализованных водах наблюдаются концентрации SO_4^{2-} , выражаемые десятками граммов на 1 л воды. В отсутствие кислорода (в анаэробной среде) сульфатные ионы становятся неустойчивыми и восстанавливаются до сероводорода. Основная роль в этом процессе принадлежит сульфатредуцирующим

бактериям, развивающим свою деятельность при наличии органического вещества.

Восстановление сульфатов сопровождается выделением тепла Q . Оно происходит следующим образом:



В результате десульфатизации воды обогащаются H_2S и CO_2 ; в них понижается содержание SO_4^{2-} и появляется сода. Если десульфатизации подвергаются сульфатно-кальциевые воды, то сода не образуется.

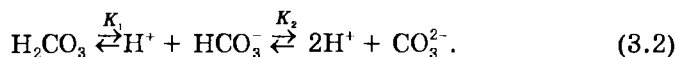
Так как сера является жизненно необходимым элементом, входя в состав белков, аминокислот и многих других органических соединений, она активно захватывается живым веществом. Растения усваивают серу в форме SO_4^{2-} . С этим связано биогенное накопление серы в гумусовом горизонте почв. Таким образом, ряд протекающих процессов задерживает накопление ионов SO_4^{2-} в природных водах по мере роста их минерализации.

Поверхностные и подземные воды неглубоких горизонтов почти всегда содержат сульфаты. На больших глубинах, где отсутствует кислород, нередко залегают бессульфатные воды. Сульфатные ионы доминируют в умеренно минерализованных водах рек и озер. В слабоминерализованных водах сульфатные ионы обычно уступают свое первенство гидрокарбонатным ионам. Умеренно минерализованные воды артезианских бассейнов чаще всего имеют смешанный анионный состав.

Основным источником появления в воде сульфатов являются различные осадочные породы, в состав которых входят гипс и ангидрит. Немаловажное значение в обогащении вод ионами SO_4^{2-} имеют процессы окисления сульфидов, широко распространенные в земной коре. Существенное количество сульфидов и особенно сероводорода выделяется при вулканических извержениях и окисляется до SO_4^{2-} . Повышенные значения концентрации ионов SO_4^{2-} могут быть обусловлены привносом сульфатов дождевыми водами. В пустынных условиях поверхностные и грунтовые воды обогащаются сульфатами при выщелачивании солончаков, содержащих кроме галита гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и мирабилит ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Какое-то количество сульфатов антропогенного происхождения попадает в поверхностные воды при разложении промышленных и бытовых отходов, а также с атмосферными осадками при сжигании ископаемого топлива.

Гидрокарбонатные и карбонатные ионы являются важнейшей частью химического состава природных вод. Оба эти иона, будучи

производными угольной кислоты, находятся в растворе в динамическом равновесии между самой угольной кислотой и составляющими ее ионами:



Изменение содержания одного из членов этого уравнения влечет за собой изменение содержания другого. Эти ионы образуют карбонатную систему химического равновесия, имеющую большое значение в природных водах. Теоретически рассчитанные соотношения между компонентами карбонатного равновесия в зависимости от pH даны в табл. 3.3.

Таблица 3.3

Соотношение (%) форм производных угольной кислоты в зависимости от pH воды

Форма	pH							
	4	5	6	7	8	9	10	11
$[\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{CO}_2]$	99,7	97,0	76,7	24,99	3,22	0,32	0,02	—
$[\text{HCO}_3^-]$	0,3	3,0	23,3	74,98	96,70	95,84	71,43	20,0
$[\text{CO}_3^{2-}]$	—	—	—	0,03	0,08	3,84	28,55	80,0

Распределение CO_2 , HCO_3^- и CO_3^{2-} в воде связано с pH (рис. 3.2). Можно также отметить, что pH влияет на буферные свойства системы. При нормальных условиях pH природных систем составляет 7,0—8,5. Для этой области pH основным в растворе является бикарбонат-ион. Значения констант K_1 и K_2 обратно пропорциональны ионной силе раствора и прямо пропорциональны температуре. При увеличении температуры кривые смещаются вправо, так как растворимость CO_2 снижается в более теплой воде.

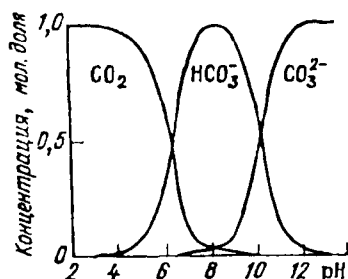


Рис. 3.2. Взаимосвязь CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-} и pH воды

В действительности не содержание HCO_3^- , CO_3^{2-} и H_2CO_3 зависит от pH, а наоборот, именно соотношение форм карбонатного равновесия, как правило, определяет в природных водах значение pH; в данном случае показатель pH использован лишь как характеристика состояния равновесия. В кислых водах преобладает диоксид углерода, поскольку

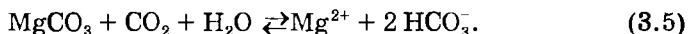
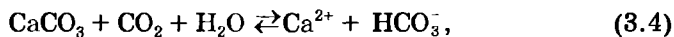


При $\text{pH} < 5$ концентрация гидрокарбонатных ионов практически равна нулю. В нейтральных и щелочных водах преобладают гидрокарбонатные ионы. Карбонатные ионы появляются в водах при $\text{pH} > 8$, а в сильно щелочных водах они становятся доминирующими. Таким образом, по присутствию и преобладанию той или иной формы угольной кислоты можно судить о pH данной воды.

Гидрокарбонатные ионы встречаются во всех природных водах, кроме кислых. Они, как правило, доминируют в водах низкой минерализации и довольно часто — в водах умеренной минерализации. Накопление в водах ионов HCO_3^- лимитируется присутствием кальция, образующего с HCO_3^- слабо растворимую соль. В природных водах при преобладании Ca^{2+} не наблюдается большого содержания ионов HCO_3^- . Обычно в реках и озерах оно не превышает 250 мг/л. В подземных водах при наличии больших количеств диоксида углерода (CO_2) концентрация HCO_3^- значительно повышается (в Нарзане — 1,24 г/л).

Из-за очень низкой растворимости карбонатов кальция и магния содержание ионов CO_3^{2-} в природных водах редко превышает несколько миллиграммов на 1 л. Однако в природе известны воды (не часто встречающиеся), в которых содержание CO_3^{2-} и HCO_3^- выражается граммами и даже десятками граммов на 1 л. Это так называемые содовые, щелочные, воды; в них карбонатные и гидрокарбонатные ионы связаны с ионами натрия, причем кальция и магния в подобных водах мало.

Считается общепризнанным, что источником HCO_3^- и CO_3^{2-} служат различные карбонатные породы: известняки, доломиты, мергели, а также карбонатный цемент многих осадочных пород. Растворение карбонатов кальция и магния происходит по следующим уравнениям:



Течение реакции слева направо может идти только в присутствии диоксида углерода, и чем больше его содержится в воде, тем интенсивнее растворяются карбонаты. Нередко источником появления в природных водах CO_2 являются воздух и микробиохимические процессы. По данным почвоведов, воздух продуктов выветривания содержит CO_2 1 % и более. Содержание CO_2 на глубине 6 м от поверхности земли может достигать 7 %. Именно это зачастую и обуславливает высокие концентрации HCO_3^- в подземных водах.

Еще один источник происхождения угольной кислоты и ее производных, имеющий локальное значение, — это магматические процессы. Общий график изменения концентраций главных анионов природных вод с ростом минерализации представлен на рис. 3.3.

Ионы натрия по распространенности среди катионов стоят на первом месте. Натрий в своих соединениях проявляет степень окисления +1. Все соли натрия обладают высокой растворимостью, которая обуславливает его миграцию преимущественно в ионорастворенном виде. Миграционные возможности натрия весьма широки. В этом отношении он уступает только иону хлора, так как может вступать в обменные реакции с поглощенным комплексом пород и, следовательно, выводится из раствора. Последним объясняется наблюдаемое иногда отставание концентраций Na^+ от Cl^- в процессе роста минерализации воды.

В водах низкой минерализации Na^+ чаще всего занимает третье место по концентрации, хотя в коре выветривания изверженных пород нередко встречаются слабоминерализованные воды с преобладанием натрия. С повышением минерализации содержание Na^+ увеличивается, и уже в водах, имеющих минерализацию несколько граммов на литр, Na^+ в большинстве случаев становится преобладающим катионом. В морской воде ионы Na^+ составляют около 84 % массы всех катионов. Их количество в рассолах выражается десятками граммов на 1 л. Большая часть ионов натрия уравнивается ионами хлора, в результате чего образуется подвижное и устойчивое соединение, которое со значительной скоростью мигрирует в растворе. Меньшая, но все же существенная часть Na^+ мигрирует в форме сернокислых солей и частично в форме неустойчивых углекислых солей.

В земной коре содержание Na^+ составляет 2,5 % по массе. Большая часть его атомов входит в состав различных силикатов. Одним из источников появления Na^+ в водах являются продукты выветривания изверженных пород (гранит, гнейс и др.). Другим важным источником Na^+ в водах служат залежи его солей, главным образом каменной соли, и рассеянные в почвах и породах его соединения (кристаллики минералов галита, мирабилита и др.). И наконец,

как одновалентный ион, натрий вытесняется из поглощенного комплекса пород и почв двухвалентными ионами кальция и магния, что способствует его накоплению в природных водах.

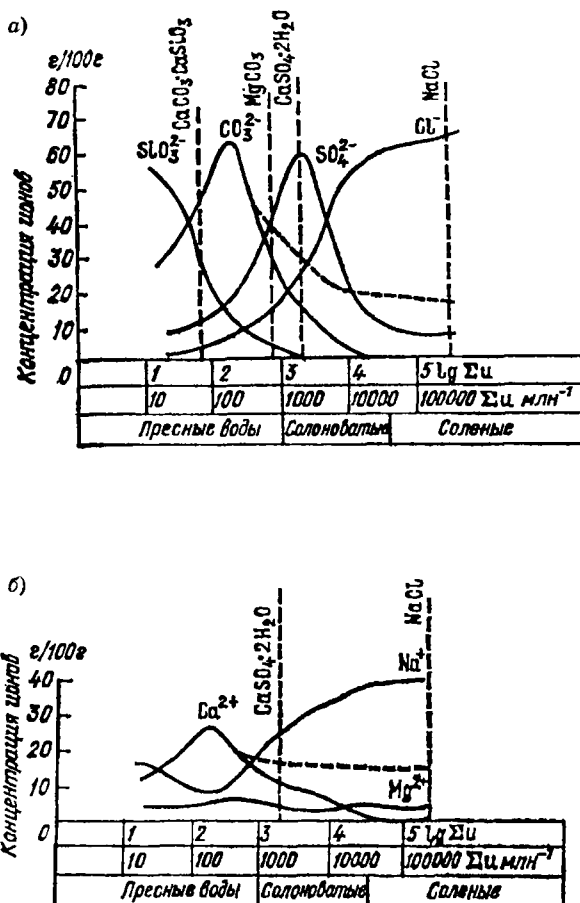


Рис. 3.3. Роль главных анионов (а) и главных катионов (б) в формировании химического состава природных вод различной минерализации (по М. Г. Валяшко)

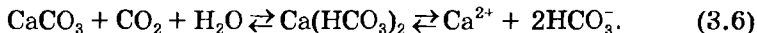
Ионы калия по химическим свойствам и содержанию в земной коре имеют большое сходство с ионами натрия. Калий так же, как и натрий, образует легкорастворимые соединения с главными анионами (KCl , K_2CO_3 , KHCO_3 , K_2SO_4). Однако ионы калия в очень незначительных концентрациях содержатся в природных водах, за исключением атмосферных осадков. Количество калия обычно составляет примерно 4—10 % от количества натрия (большой процент — в маломинерализованных водах), но это соотношение под

влиянием локальных условий часто нарушается. Причина этого нарушения заключается не в химических свойствах данного элемента, а в слабой миграционной способности калия, обусловленной главным образом его большой биологической потребностью для живых организмов, в первую очередь для растительности. Относительная концентрация ионов калия в атмосферных осадках значительно выше, чем в других видах природных вод. Это объясняется иными условиями формирования химического состава вод в атмосфере.

Ионы кальция. Среди щелочных и щелочноземельных металлов кальций обладает наивысшим кларком (3,6); его содержание в известняках, мергелях и некоторых других породах может превышать 10 % (максимум — 40 %). Среднее содержание кальция в живом веществе составляет 0,5 %. Этот элемент активно участвует в биологических процессах. После смерти организмов кальций быстро переходит в минеральную форму и поступает в почву. Поэтому почвенные растворы, как правило, являются кальциевыми. Кальций преобладает и в поглощенном комплексе почв и пород.

Ионы кальция доминируют в катионном составе слабоминерализованных вод. Гидрокарбонатные кальциевые воды имеют региональное распространение в хорошо дренированных местностях. С ростом минерализации относительное содержание Ca^{2+} быстро уменьшается. Это объясняется сравнительно ограниченной растворимостью сернокислых и низкой растворимостью углекислых солей кальция, вследствие чего при испарительном концентрировании природных вод, имеющем место в аридных условиях, непрерывно выводятся из раствора огромные количества Ca^{2+} в виде $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ и CaCO_3 . По этой причине количество Ca^{2+} в природных водах редко превышает 1 г/л, обычно — существенно ниже. Только в глубинных хлоридных кальциевых рассолах содержание кальция выражается десятками граммов на литр.

Одним из важных источников Ca^{2+} в природных водах являются известняки, доломиты и известковистый цемент горных пород, которые растворяются в воде по следующей схеме:



Значительные количества кальция переходят в воду за счет растворения гипса, широко распространенного в земной коре. Ионы кальция освобождаются и поступают в воду в процессе выветривания кальцийсодержащих силикатов. Это весьма распространенный источник обогащения природных вод кальцием. Ионы кальция поступают в воду при фильтрации ее через почву. Во всех указанных случаях ионы кальция находятся в водах в сочетании с анионами HCO_3^- и SO_4^{2-} .

Ионы магния. По своим химическим свойствам магний близок к кальцию, его кларк имеет тот же порядок (2,10), но миграция этих элементов протекает по-разному. Биологическая активность у магния выражена слабее, чем у кальция. В поглощенном комплексе пород магний связывается слабее, чем кальций; этот элемент входит в состав многочисленных вторичных силикатов.

Ионы магния присутствуют почти во всех природных водах, но очень редко встречаются воды, в которых магний доминирует. Обычно же в слабоминерализованных водах преобладает кальций, в сильноминерализованных — натрий. Однако лучшая растворимость сульфата и гидрокарбоната магния по сравнению с CaSO_4 и $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ способствует концентрированию Mg^{2+} в природных водах.

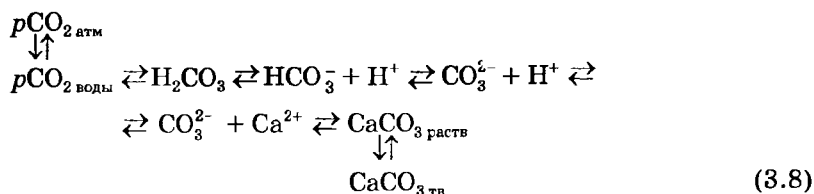
Ионы магния поступают в природные воды преимущественно при растворении доломитов, мергелей или продуктов выветривания основных (габбро), ультраосновных (дунит, перидотит) и других пород. В водах, формирующихся в перечисленных породах, даже на низких стадиях минерализации ионы магния занимают первое место в катионном составе или разделяют первенство с ионами кальция. Зависимость концентраций главных катионов природных вод от минерализации приведена на рис. 3.3.

3.4. Карбонатная и сульфатная системы в природных водах

Карбонатно-кальцевая система. Карбонатная система представляет собой самую сложную в природных водах систему равновесий. Общее содержание ее компонентов выражается в виде их суммы:

$$\Sigma \text{CO}_2 = [\text{CO}_2] + [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \text{ моль/л.} \quad (3.7)$$

Помимо угольной кислоты и ее производных с карбонатной системой связаны ионы водорода и кальция. В целом карбонатная система природных вод является сложным равновесием, включающим ряд равновесий: адсорбционно-гидратационное равновесие раствора с газовой фазой, многоступенчатую диссоциацию в растворе и гетерогенное равновесие раствора с твердой фазой. Общее равновесие можно изобразить схемой:

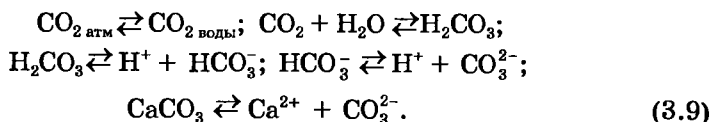


Здесь $p\text{CO}_2$ — парциальное давление CO_2 . Изменение в одной из частей общего равновесия вызывает изменение во всей цепи. Например, увеличение в воде CO_2 (в результате биохимических или каких-либо других причин) понижает pH, уменьшает концентрацию CO_3^{2-} , в силу чего вода становится насыщенной CaCO_3 . При наличии твердой фазы часть избыточного CO_2 переводит в раствор новые ионы HCO_3^- и CO_3^{2-} до установления нового равновесия между HCO_3^- и CO_2 и между CO_3^{2-} и Ca^{2+} . Наоборот, при уменьшении CO_2 (под действием фотосинтеза или выделения в атмосферу) повышаются pH и концентрация CO_3^{2-} и создается перенасыщение воды CaCO_3 , которое способствует выделению последнего в осадок.

Расчеты состояния карбонатной системы природных вод имеют большое практическое значение, так как позволяют объяснить многие процессы формирования химического состава природных вод и оценить так называемые агрессивные свойства изучаемой природной воды по отношению к искусственно созданным водохозяйственным сооружениям.

В связи с большой подвижностью и взаимосвязанностью концентраций отдельных компонентов карбонатной системы, определить их аналитически бывает нельзя, так как гидрокарбонатные и водородные ионы участвуют одновременно в первой и второй ступенях диссоциации угольной кислоты в растворе, связывая все компоненты в единое подвижное равновесие.

Содержание любого компонента можно рассчитать, зная константы отдельных равновесий, которые определяются из частных уравнений:



Отсюда основные уравнения для расчета карбонатной системы природных вод имеют следующий вид:

$$C_{\text{CO}_2} = p\text{CO}_2 S_{\text{CO}_2}; \quad (3.10)$$

$$\text{Alk} = \text{HCO}_3^- + 2\text{CO}_3^{2-}; \quad (3.11)$$

$$K_1 = \frac{a\text{H}^+ [\text{HCO}_3^-] f_{\text{HCO}_3^-}}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}; \quad (3.12)$$

$$K_2 = \frac{a\text{H}^+ [\text{CO}_3^{2-}] f_{\text{CO}_3^{2-}}}{[\text{HCO}_3^-] f_{\text{HCO}_3^-}}; \quad (3.13)$$

$$L = [\text{Ca}^{2+}] f_{\text{Ca}^{2+}} [\text{CO}_3^{2-}] f_{\text{CO}_3^{2-}}, \quad (3.14)$$

где C_{CO_2} — концентрация свободного CO_2 ; $p\text{CO}_2$ — парциальное давление CO_2 ; S_{CO_2} — растворимость CO_2 при данной температуре и давлении 10^5 Па; Alk — карбонатная щелочность, определяемая аналитически; $[i]$ — аналитически полученная концентрация i -го иона; f_i — коэффициент активности i -го иона; $[i] f_i$ — активность i -го иона; $a\text{H}^+$ — активность ионов водорода; K_1 и K_2 — термодинамические константы первой и второй ступеней диссоциации угольной кислоты; L — произведение активности CaCO_3 .

Под концентрацией H_2CO_3 подразумевается общая концентрация растворенного CO_2 , то есть $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3$, так как растворенный CO_2 находится в виде H_2CO_3 . Следует отметить, что для природных вод с минерализацией менее 100 мг/дм^3 расчеты проводятся без применения теории активностей.

Решая совместно уравнения (3.11) и (3.13), можно рассчитать концентрации HCO_3^- и CO_3^{2-} :

$$\text{HCO}_3^- = \frac{a\text{H}^+ \text{Alk}}{a\text{H}^+ + 2K_2 f_{\text{HCO}_3^-} / f_{\text{CO}_3^{2-}}}; \quad (3.15)$$

$$\text{CO}_3^{2-} = \frac{\text{Alk} K_2}{2K_2 + a\text{H}^+ f_{\text{CO}_3^{2-}} / f_{\text{HCO}_3^-}}. \quad (3.16)$$

Расчет содержания свободного CO_2 ведется по уравнению (3.12):

$$[\text{CO}_2] = a\text{H}^+ [\text{HCO}_3^-] f_{\text{HCO}_3^-} / K_1. \quad (3.17)$$

Активность ионов водорода можно определить по известному значению pH (табл. 3.4). Значения констант K_1 и K_2 приведены в табл. 3.5.

Примеры пользования табл. 3.4

Пример 1. Найти H^+ , если $\text{pH} = 8,33$. По мантиссе 0,33 находим в графе 2 коэффициент 0,468, который умножаем на 10 со степенью, равной характеристике логарифма (Q) с обратным знаком. Следовательно, $\text{H}^+ = 0,468 \cdot 10^{-8}$.

Пример 2. Найти pH, если $\text{H}^+ = 0,123 \cdot 10^{-7}$. По коэффициенту 0,123 находим в графе 2 мантиссу 0,91, за характеристику принимаем степенной показатель (Q), взятый с обратным знаком. Следовательно, $\text{pH} = 7,91$.

Важнейшим условием устойчивости карбонатной системы в природных водах, помимо равновесия $\text{CaCO}_3 (\text{раствор}) \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 (\text{твердый})$, является равновесие растворенного диоксида углерода

Таблица 3.4

Перевод pH в aH^+ и обратно $\left(pH = \lg \frac{1}{H^+}\right)$

pH	aH^+	pH	aH^+	pH	aH^+
1	2	1	2	1	2
Q 0,00	$1,000 \cdot 10^{-Q}$	Q 0,34	$0,457 \cdot 10^{-Q}$	Q 0,67	$0,214 \cdot 10^{-Q}$
0,01	0,977	0,35	0,447	0,68	0,209
0,02	0,955	0,36	0,437	0,69	0,204
0,03	0,933	0,37	0,427	0,70	0,200
0,04	0,912	0,38	0,417	0,71	0,195
0,05	0,891	0,39	0,407	0,72	0,191
0,06	0,871	0,40	0,398	0,73	0,186
0,07	0,851	0,41	0,389	0,74	0,182
0,08	0,832	0,42	0,380	0,75	0,178
0,09	0,813	0,43	0,372	0,76	0,174
0,10	0,794	0,44	0,363	0,77	0,170
0,11	0,776	0,45	0,355	0,78	0,166
0,12	0,759	0,46	0,347	0,79	0,162
0,13	0,741	0,47	0,339	0,80	0,158
0,14	0,725	0,48	0,331	0,81	0,155
0,15	0,709	0,49	0,324	0,82	0,151
0,16	0,692	0,50	0,316	0,83	0,148
0,17	0,676	0,51	0,309	0,84	0,144
0,18	0,661	0,52	0,302	0,85	0,141
0,19	0,646	0,53	0,295	0,86	0,138
0,20	0,631	0,54	0,288	0,87	0,135
0,21	0,617	0,55	0,282	0,88	0,132
0,22	0,603	0,56	0,274	0,89	0,129
0,23	0,589	0,57	0,269	0,90	0,126
0,24	0,575	0,58	0,263	0,91	0,123
0,25	0,562	0,59	0,257	0,92	0,120
0,26	0,549	0,60	0,251	0,93	0,117
0,27	0,537	0,61	0,245	0,94	0,115
0,28	0,525	0,62	0,240	0,95	0,112
0,29	0,513	0,63	0,234	0,96	0,110
0,30	0,501	0,64	0,229	0,97	0,107
0,31	0,490	0,65	0,224	0,98	0,105
0,32	0,479	0,66	0,219	0,99	0,102
0,33	0,468				

Примечание. В графе 1 числа 0,00; 0,01 и т. д. являются мантиссами логарифма, к которым прибавляется характеристика Q ($Q + 0,00$; $Q + 0,34$; $Q + 0,67$ и т. д.).

Таблица 3.5

Некоторые константы, используемые для расчета карбонатного равновесия

$t^{\circ}\text{C}$	0	5	10	15	20	25	30
$K_1 \cdot 10^7$	2,65	3,04	3,43	3,80	4,15	4,45	4,71
$K_2 \cdot 10^{11}$	2,36	2,77	3,24	3,71	4,20	4,69	5,13
$L_0 \cdot 10^9$	5,5	5,18	4,84	4,51	4,17	3,84	3,51

Примечание. L_0 — термодинамическая константа произведения растворимости CaCO_3 .

$(\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3)$ с гидрокарбонатными и карбонатными ионами. Учитывая, что в природных водах с малой минерализацией $[\text{H}_2\text{CO}_3] \simeq [\text{CO}_2]$ и $f_{\text{H}_2\text{CO}_3} = 1$, равновесная концентрация CO_2 может быть определена расчетом на основании совместного решения уравнений (3.12)—(3.14):

$$[\text{CO}_2] = \frac{K_2}{K_1 L_{\text{CaCO}_3}} \left(f_{\text{HCO}_3^-} \right)^2 [\text{HCO}_3^-]^2 f_{\text{Ca}^{2+}} [\text{Ca}^{2+}]. \quad (3.18)$$

Сравнение равновесной концентрации диоксида углерода с концентрацией, найденной анализом или рассчитанной по уравнению (3.17), позволяет качественно решить, может ли данная вода растворять твердый карбонат кальция ($\text{CO}_{2\text{своб}} > \text{CO}_{2\text{равн}}$) или, наоборот, выделять его ($\text{CO}_{2\text{своб}} < \text{CO}_{2\text{равн}}$), или же равновесие будет устойчивым ($\text{CO}_{2\text{равн}} = \text{CO}_{2\text{своб}}$).

Расчет степени насыщенности природных вод CaCO_3 . Способность образовывать пересыщенные растворы свойственна большинству солей, но для карбонатной системы границы метастабильного состояния пересыщенных растворов особенно широки. Причины этого состояния разнообразны: образование в начальной стадии твердой фазы карбоната кальция в очень высокодисперсном состоянии, близком к коллоидному, растворимость которой значительно выше, чем растворимость макрокристаллов; образование на поверхности высокодисперсных частиц карбоната кальция защитных органических пленок; образование комплексов органических веществ с ионами кальция; образование ионных пар Ca^{2+} , CO_3^{2-} , HCO_3^- с другими ионами. Имеют значение и затруднения, возникающие при установлении равновесия этой сложной многоступенчатой гетерогенной системы, в состав которой одновременно входят газообразные, жидкие и твердые вещества.

Природная вода может долгое время находиться в пересыщенном состоянии, без выделения в осадок карбоната кальция. Пересыщение карбонатом кальция в 2—3 раза в природных водах — по-

стоянное явление, известны пересыщения и больше 10-кратных. Для определения степени насыщенности природных вод карбонатом кальция наибольшее распространение получил метод расчета, рекомендованный О. А. Алекиным. Он основан на том положении, что хотя растворение CaCO_3 и содержание в растворе ионов CO_3^{2-} и HCO_3^- и зависят от наличия определенной концентрации диоксида углерода, но выделение из раствора CaCO_3 обусловлено концентрацией тех ионов, с которыми Ca^{2+} образует наименее растворимые соли, то есть карбонатных ионов. Таким образом, концентрация CO_3^{2-} является наиболее важной характеристикой процесса выделения CaCO_3 .

Как известно, растворимость малорастворимых веществ принято выражать через произведение растворимости ионов, образовавшихся в растворе. Поэтому K_s — степень насыщенности воды CaCO_3 , по О. А. Алекину, — равна отношению L , определенного по уравнению (3.14), к L_0 (см. табл. 3.5):

$$K_s = L / L_0. \quad (3.19)$$

Для вод с $\text{pH} < 8,4$ концентрация CO_3^{2-} рассчитывается по уравнению (3.16). В природных водах с $\text{pH} > 8,4$ концентрацию CO_3^{2-} можно определить непосредственно химическим анализом. Точность существующего метода прямого определения карбонатных ионов в данном случае позволяет это сделать. Величина L , установленная экспериментально, таким образом, является критерием насыщенности той или иной воды CaCO_3 . При $(L/L_0) > 1$ вода пересыщена им, при значении этого отношения меньше единицы — не насыщена.

Равновесие карбонатно-кальциевой системы можно рассчитывать только с учетом влияния температуры, давления и ионно-солевого состава воды.

Сульфатно-кальциевая система. Расчет этой системы включает расчет физико-химических параметров природных растворов (I , f_{CaSO_4} , $f_{\text{Ca}^{2+}}$, $f_{\text{SO}_4^{2-}}$, L_{CaSO_4}), расчет дефицита или избытка CaSO_4 в растворе, расчет равновесных концентраций ионов кальция и сульфатных ионов в растворе.

Равновесие между твердой фазой CaSO_4 и его водным раствором определяется произведением растворимости сульфата кальция (L_{CaSO_4}). В равновесной системе $\text{CaSO}_4 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ при заданных температуре, давлении и солевом составе воды величина L_{CaSO_4} является постоянной:

$$f_{\text{Ca}^{2+}} [\text{Ca}^{2+}] f_{\text{SO}_4^{2-}} [\text{SO}_4^{2-}] = L_{\text{CaSO}_4}, \quad (3.20)$$

где $[Ca^{2+}]$ и $[SO_4^{2-}]$ — равновесные молярные концентрации соответствующих ионов; $f_{Ca^{2+}}$ и $f_{SO_4^{2-}}$ — коэффициенты активности ионов.

Если при подстановке в уравнение (3.20) фактически найденных концентраций кальция и сульфатов $L_{\text{эксп}}/L_{CaSO_4} > 1$, то вода пересыщена этими ионами и равновесие системы сдвинуто влево; если $L_{\text{эксп}}/L_{CaSO_4} < 1$, то равновесие системы сдвинуто вправо, и вода агрессивна по отношению к гипсу. Если экспериментальные и теоретические коэффициенты равны, то система $CaSO_4-H_2O$ находится в равновесии.

Метод определения дефицита насыщения природных вод сульфатом кальция, основанный на теории активностей и экспериментальных данных по растворимости гипса, был предложен В. П. Зверевым. Метод позволяет определить количество $CaSO_4$, которое может выпасть в осадок в интервале температур 0—40 °С. Для случая равенства или близости концентраций ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} с целью определения дефицита насыщения $CaSO_4$ (количество $CaSO_4$, способное к выпадению в осадок или переходу в растворенное состояние) используется график-номограмма, отражающая зависимость минерализации раствора от количества сульфата кальция в насыщенном и реальном растворах (рис. 3.4). По результатам химического анализа вычисляют произведение концентраций (в ммоль/л) кальция и сульфатов $[Ca^{2+}][SO_4^{2-}]$ и величину $\Sigma[x_i]z_i - 2([Ca^{2+}] + [SO_4^{2-}])$, характеризующую общее содержание всех других ионов раствора (в ммоль/л). Произведению концентраций кальция и сульфат-иона для насыщенного гипсом раствора соответствует абсцисса точки пересечения линии, проведенной от значения $\Sigma[x_i]z_i - 2([Ca^{2+}] + [SO_4^{2-}])$ параллельно оси абсцисс, с кривой температуры раствора. Используя кривую ON , определяют значение дефицита или избытка гипса в растворе. Для этого на кривой отыскивают точки с абсциссой $[Ca^{2+}][SO_4^{2-}]$ для насыщенного и фактического растворов и по разнице ординат этих точек определяют дефицит или избыток $CaSO_4$ (в мг/л) в исследуемом растворе.

Для определения дефицита или избытка насыщения $CaSO_4$ в природных водах, в которых содержание Ca^{2+} значительно превышает количество SO_4^{2-} , В. П. Зверевым была предложена формула

$$X_{CaSO_4} = 34 \left[\sqrt{([Ca^{2+}] - [SO_4^{2-}])^2 + [Ca^{2+}][SO_4^{2-}]} - ([Ca^{2+}] + [SO_4^{2-}]) \right], \quad (3.21)$$

где X_{CaSO_4} — дефицит или избыток насыщения гипсом изучаемого раствора, мг/л; $[Ca^{2+}]$ и $[SO_4^{2-}]$ — концентрация ионов по данным

химического анализа, ммоль/л; $[\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$ — произведение концентраций ионов в насыщенном растворе, определяемое по графику-номограмме (ммоль/л)². Метод позволяет получить хорошие результаты (погрешность около 5 %) в интервале температур 0—40 °С.

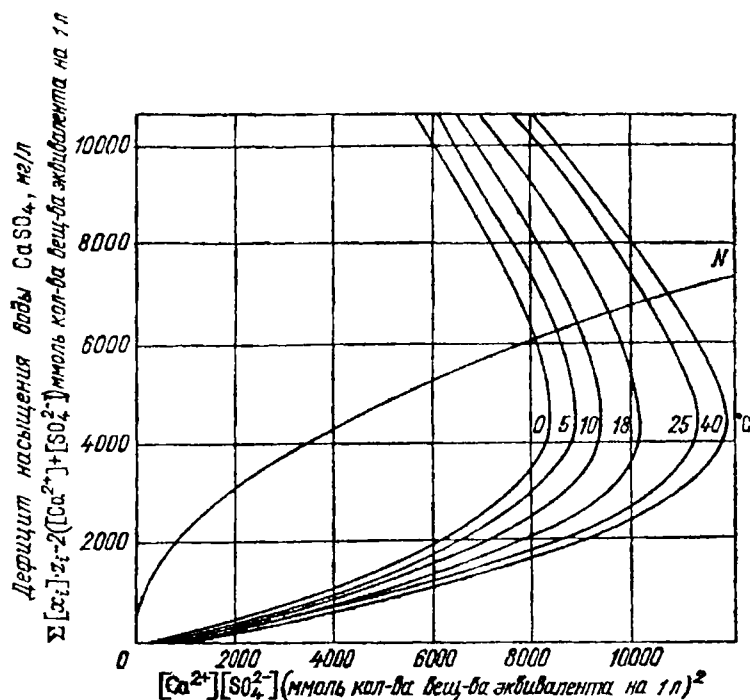


Рис. 3.4. График-номограмма для определения дефицита насыщения природных вод сульфатом кальция (по В. П. Звереву)

ON — линия для количественной оценки дефицита или избытка гипса в воде

3.5. Ионы водорода. Классификация вод по pH

Водород — самый распространенный химический элемент во вселенной. Тем не менее содержание ионов водорода в природных водах очень низкое. Только в сильно кислых водах его концентрация может достигать больших значений. Концентрация водородных ионов является важнейшей характеристикой природных вод, так как ионы H^+ играют исключительную роль в гидрохимических процессах. Ион водорода всегда присутствует в природных водах потому, что он возникает при диссоциации самой воды: $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$. Поскольку активности ионов примерно равны их концентрациям, а активность воды близка к единице, то обычно исполь-

зуют приближенное выражение для константы равновесия: $K_w = [H^+][OH^-]$. Эту константу называют *ионным произведением воды*. При 22 °C ионное произведение воды равно $1 \cdot 10^{-14}$. Реакция диссоциации воды является эндотермической, поэтому с увеличением температуры равновесие в ней сдвигается вправо, то есть степень диссоциации воды возрастает. Следовательно, при температуре более 22 °C ионное произведение воды увеличивается и активности ионов H^+ и OH^- возрастают, а при температуре менее 22 °C ионное произведение воды уменьшается и в соответствии с этим уменьшаются активности ионов H^+ и OH^- .

Концентрации ионов водорода и гидроксила из-за их малости в химии принято выражать в виде их логарифмов, взятых с обратным знаком:

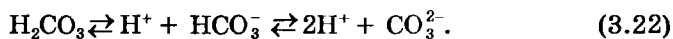
$$pH = -\lg[H^+], pOH = -\lg[OH^-].$$

Щелочную и кислую среду выражают обычно концентрацией водородных ионов, так как их легче определять, чем концентрацию гидроксильных ионов. Если вода не содержит других ионов, то при температуре 22 °C она имеет нейтральную реакцию. В этом случае $pH = 7$. Если раствор кислый, то $pH < 7$, если раствор щелочной, $pH > 7$.

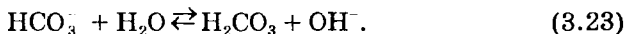
Все изложенное относилось к чистой воде, то есть к химическому соединению H_2O . Но природные воды являются многокомпонентными системами, в них происходят разнообразные реакции, которые являются дополнительными источниками ионов H^+ и OH^- . Вследствие этого в природных водах pH обычно колеблется в широких пределах. Природные воды в зависимости от pH принято делить на семь групп:

- 1) сильнокислые воды ($pH < 3$);
- 2) кислые воды ($pH 3-5$);
- 3) слабокислые воды ($pH 5-6,5$);
- 4) нейтральные воды ($pH 6,5-7,5$);
- 5) слабощелочные воды ($pH 7,5-8,5$);
- 6) щелочные воды ($pH 8,5-9,5$);
- 7) сильнощелочные воды ($pH > 9,5$).

В природных водах pH зависит от содержания различных форм угольной кислоты, от присутствия органических кислот, газов, микроорганизмов, от гидролиза солей и т. д. Для большинства природных вод pH определяется главным образом соотношением концентраций угольной кислоты и ее ионов. Угольная кислота в воде диссоциирует с образованием ионов H^+ :



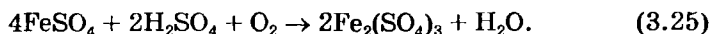
Угольная кислота является слабой кислотой и в нормальных условиях диссоциирует незначительно. В природной воде ионы HCO_3^- образуются в больших количествах в результате диссоциации гидрокарбонатов $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, которые, увеличивая концентрацию HCO_3^- , ведут к уменьшению концентрации H^+ , увеличению pH в сторону щелочной реакции, то есть появлению ионов OH^- , согласно уравнению гидролиза



Поэтому для поверхностных вод, в которых содержание диоксида углерода небольшое, характерна слабощелочная реакция. Однако в случае наличия больших количеств CO_2 и сравнительно небольших количеств HCO_3^- pH может быть ниже 7,0.

Гумусовые кислоты, присутствующие в почвах (особенно кислых), в перегное лесной подстилки, а также в болотных водах, являются источниками обогащения вод ионами водорода. Поэтому воды лесной зоны имеют слабокислую реакцию.

Сильнокислые воды (pH < 3) образуются в результате гидролиза солей тяжелых металлов. При окислении сульфидов получаются сульфаты железа, меди, свинца и других металлов, которые гидролитически расщепляются. Например, гидролиз сульфата железа совершается по следующему уравнению: $\text{FeSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$. Подобный процесс развивается в зоне окисления сульфидов металлов и особенно характерен для шахтных и рудничных вод. Так, окисление пирита происходит в два этапа:



Воды обогащаются сульфатами металлов, и pH снижается за счет появившейся серной кислоты. В сернокислых водах легко мигрирует большинство металлов, таких как алюминий, медь, цинк и т. д.

Кислые и слабокислые воды (pH от 3 до 6,5) образуются в результате разложения органических веществ и поступления в воды угольной кислоты, фульвокислот, других органических кислот. В таких водах легко мигрируют металлы в форме бикарбонатов и комплексных соединений с органическими кислотами. Слабокислые воды широко распространены в зоне гипергенеза. Для нейтральных и слабощелочных вод (pH 6,5—8,5) характерно наличие в водах $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$. Эта обстановка менее благоприятна для большинства металлов, которые осаждаются в форме нераство-

римых солей. Зато анионогенные элементы (Si, Ge, As, V, U, Mo, Se и т. д.) мигрируют легко. При разложении органических веществ тоже образуются угольная и органические кислоты, но они полностью нейтрализуются CaCO_3 и другими минералами, содержащими Ca, а также Na, K, Mg, которыми богаты почвы и породы. Повышение pH до 8,5—10,5 в большинстве случаев связано с присутствием соды (Na_2CO_3 или NaHCO_3). Наиболее высокие значения pH (до 11,5) характерны для термальных вод.

Показатель pH является одним из важнейших, он контролирует присутствие в водном растворе большинства химических элементов и определяет форму их нахождения в растворе. Кроме того, pH принадлежит к числу важных констант в биологических процессах. Так, pH крови человека равно 7,36; малейшее отклонение от этого значения ведет к нарушениям в жизнедеятельности организма, и лишь присутствие мощных буферов обеспечивает стабильность pH крови. В зависимости от pH изменяются и формы нахождения в растворе различных слабых кислот, таких как угольная, сероводородная, борная, фосфорная и др. Константы диссоциации этих кислот выражаются очень малыми величинами. Так, для угольной кислоты

$$K_1 = [\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]/[\text{H}_2\text{CO}_3] = 3,7 \cdot 10^{-7}, \quad (3.26)$$

$$K_2 = [\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]/[\text{HCO}_3^-] = 5,7 \cdot 10^{-11}, \quad (3.27)$$

для сероводородной кислоты

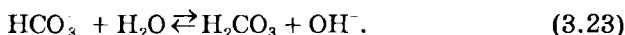
$$K_1 = [\text{H}^+][\text{HS}^-]/[\text{H}_2\text{S}] = 0,91 \cdot 10^{-7}, \quad (3.28)$$

$$K_2 = [\text{H}^+][\text{S}^{2-}]/[\text{HS}^-] = 2 \cdot 10^{-15}. \quad (3.29)$$

Зная константы равновесия, можно рассчитать форму нахождения слабых кислот в водных растворах. Она в значительной мере зависит от pH: с уменьшением pH (то есть в кислой среде) диссоциация этих кислот прекращается почти полностью и они присутствуют в виде молекул; с увеличением pH степень диссоциации слабых кислот возрастает.

Некоторые элементы образуют легкорастворимые соединения в щелочных растворах, характеризующихся значениями pH 9 или 10. Поэтому важной характеристикой миграционной способности элементов является „pH начала выпадения гидроксида”, то есть значение pH, при котором в растворе осажается гидроксид данного элемента. Эта величина зависит как от свойств самого элемента (от радиуса ионов, валентности и т. д.), так и от условий внешней среды: температуры, концентрации элемента, наличия в растворе других ионов и т. д.

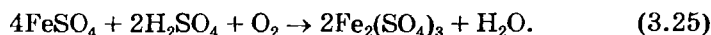
Угольная кислота является слабой кислотой и в нормальных условиях диссоциирует незначительно. В природной воде ионы HCO_3^- образуются в больших количествах в результате диссоциации гидрокарбонатов $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, которые, увеличивая концентрацию HCO_3^- , ведут к уменьшению концентрации H^+ , увеличению pH в сторону щелочной реакции, то есть появлению ионов OH^- , согласно уравнению гидролиза



Поэтому для поверхностных вод, в которых содержание диоксида углерода небольшое, характерна слабощелочная реакция. Однако в случае наличия больших количеств CO_2 и сравнительно небольших количеств HCO_3^- pH может быть ниже 7,0.

Гумусовые кислоты, присутствующие в почвах (особенно кислых), в перегное лесной подстилки, а также в болотных водах, являются источниками обогащения вод ионами водорода. Поэтому воды лесной зоны имеют слабокислую реакцию.

Сильнокислые воды ($\text{pH} < 3$) образуются в результате гидролиза солей тяжелых металлов. При окислении сульфидов получаются сульфаты железа, меди, свинца и других металлов, которые гидролитически расщепляются. Например, гидролиз сульфата железа совершается по следующему уравнению: $\text{FeSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$. Подобный процесс развивается в зоне окисления сульфидов металлов и особенно характерен для шахтных и рудничных вод. Так, окисление пирита происходит в два этапа:



Воды обогащаются сульфатами металлов, и pH снижается за счет появившейся серной кислоты. В сернокислых водах легко мигрирует большинство металлов, таких как алюминий, медь, цинк и т. д.

Кислые и слабокислые воды (pH от 3 до 6,5) образуются в результате разложения органических веществ и поступления в воды угольной кислоты, фульвокислот, других органических кислот. В таких водах легко мигрируют металлы в форме бикарбонатов и комплексных соединений с органическими кислотами. Слабокислые воды широко распространены в зоне гипергенеза. Для нейтральных и слабощелочных вод (pH 6,5—8,5) характерно наличие в водах $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$. Эта обстановка менее благоприятна для большинства металлов, которые осаждаются в форме нераство-

римых солей. Зато аниогенные элементы (Si, Ge, As, V, U, Mo, Se и т. д.) мигрируют легко. При разложении органических веществ тоже образуются угольная и органические кислоты, но они полностью нейтрализуются CaCO_3 и другими минералами, содержащими Ca, а также Na, K, Mg, которыми богаты почвы и породы. Повышение pH до 8,5—10,5 в большинстве случаев связано с присутствием соды (Na_2CO_3 или NaHCO_3). Наиболее высокие значения pH (до 11,5) характерны для термальных вод.

Показатель pH является одним из важнейших, он контролирует присутствие в водном растворе большинства химических элементов и определяет форму их нахождения в растворе. Кроме того, pH принадлежит к числу важных констант в биологических процессах. Так, pH крови человека равно 7,36; малейшее отклонение от этого значения ведет к нарушениям в жизнедеятельности организма, и лишь присутствие мощных буферов обеспечивает стабильность pH крови. В зависимости от pH изменяются и формы нахождения в растворе различных слабых кислот, таких как угольная, сероводородная, борная, фосфорная и др. Константы диссоциации этих кислот выражаются очень малыми величинами. Так, для угольной кислоты

$$K_1 = [\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]/[\text{H}_2\text{CO}_3] = 3,7 \cdot 10^{-7}, \quad (3.26)$$

$$K_2 = [\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]/[\text{HCO}_3^-] = 5,7 \cdot 10^{-11}, \quad (3.27)$$

для сероводородной кислоты

$$K_1 = [\text{H}^+][\text{HS}^-]/[\text{H}_2\text{S}] = 0,91 \cdot 10^{-7}, \quad (3.28)$$

$$K_2 = [\text{H}^+][\text{S}^{2-}]/[\text{HS}^-] = 2 \cdot 10^{-15}. \quad (3.29)$$

Зная константы равновесия, можно рассчитать форму нахождения слабых кислот в водных растворах. Она в значительной мере зависит от pH: с уменьшением pH (то есть в кислой среде) диссоциация этих кислот прекращается почти полностью и они присутствуют в виде молекул; с увеличением pH степень диссоциации слабых кислот возрастает.

Некоторые элементы образуют легкорастворимые соединения в щелочных растворах, характеризующихся значениями pH 9 или 10. Поэтому важной характеристикой миграционной способности элементов является „pH начала выпадения гидроксида”, то есть значение pH, при котором в растворе осаждается гидроксид данного элемента. Эта величина зависит как от свойств самого элемента (от радиуса ионов, валентности и т. д.), так и от условий внешней среды: температуры, концентрации элемента, наличия в растворе других ионов и т. д.

Двухвалентное железо может находиться в растворе в менее кислых водах, чем трехвалентное. Осаждение из раствора магния и образование осадка $Mg(HCO_3)_2$ происходит только в сильнощелочных водах, pH которых превышает 10,5. Многие химические элементы подвижны в широком диапазоне pH и могут интенсивно мигрировать как в кислой, так и в щелочной среде (литий, натрий, калий, рубидий, цезий, фтор, хлор, бром, йод, бор и др.). С повышением температуры для большинства элементов pH осаждения гидроксида увеличивается. Поэтому в условиях жаркого климата миграционная способность элементов может быть более высокой, чем в условиях низких температур (например, в тундре, в зоне многолетней мерзлоты). С уменьшением концентрации элементов pH начала выпадения гидроксида растет. При осаждении гидроксидов нередко образуются устойчивые коллоидные растворы, из которых элементы могут в течение длительного времени не осаждаться.

3.6. Растворенные газы

Природные воды всегда содержат растворенные газы. Наиболее широко распространены в поверхностных водах кислород O_2 и диоксид углерода CO_2 , а в подземных — сероводород H_2S и метан CH_4 . Кроме того, во всех природных водах постоянно присутствует азот N_2 . По распространенности газы можно условно разделить на три группы:

1) весьма распространенные, образующие крупные скопления: N_2 , O_2 , CO_2 , CH_4 ;

2) менее распространенные, из которых лишь отдельные дают иногда небольшие скопления: H_2 , H_2S , He, Ar, TУ (тяжелые углеводородные газы);

3) локально распространенные, образующие скопления только в момент формирования: NH_3 , SO_2 , HCl, HF и др. Газы третьей группы вследствие высокой агрессивности быстро вступают в реакции с породами окружающей среды и утрачивают свое значение как газообразные компоненты.

По растворимости газы можно разделить на две группы:

I — Молекула газа неполярна (азот, кислород, аргон и др.), при растворении в силовом поле у молекул воды возникает индуцированный диполь, способствующий гидратации. Однако поскольку такой дипольный момент незначителен, то гидратная оболочка мала и, следовательно, мала и растворимость газов.

II — Молекулы газа при растворении взаимодействуют с водой, образуя химические соединения, способные к электролитической диссоциации. Растворимость таких газов (диоксид углерода, сероводород) на 1—2 порядка выше растворимости газов I группы.

Кислород (O_2), являясь мощным окислителем, играет особую роль в формировании химического состава природных вод. Он обладает высокой химической активностью, поэтому в чистом виде в значительном количестве находится лишь в атмосфере. Образуется кислород в результате происходящих в природе процессов фотосинтеза. В земной коре образуется биохимическим путем и проникает из атмосферы. Кислород участвует в биологическом круговороте, который связан с живым веществом. Расходуется кислород на окисление органических веществ, а также в процессе дыхания организмов.

Кислород имеет ряд изотопов, среди которых главную роль играют ^{16}O и ^{18}O — тяжелый кислород. Определено, что кислород воздуха более обогащен тяжелым изотопом ^{18}O , чем кислород, выделяющийся при фотосинтезе.

Весьма большое значение имеет растворенный кислород в природных водах, поскольку его присутствие определяет степень аэрированности воды и возможность существования в ней жизни. Его концентрация колеблется в ограниченных пределах (от 0 до 14 мг/л). Наиболее богаты кислородом поверхностные воды, в которых иногда наблюдается даже перенасыщение этим газом и концентрация достигает 40—50 мг/л. Перенасыщение обязано в основном процессам фотосинтеза при недостаточно интенсивном перемешивании воды.

С увеличением содержания растворенных веществ в воде растворимость кислорода (как и других газов) снижается, так как уменьшается число свободных молекул воды. В частности, при давлении 0,1 мПа и температуре 0 °С растворимость кислорода при солености = 15 ‰ составляет 13,2 мг/л; при 35 ‰ — соответственно 11,5 мг/л.

Кислород является потенциалзадающим компонентом, он определяет окислительную обстановку среды. Как сильный окислитель кислород играет важную санитарно-гигиеническую роль, способствуя быстрой минерализации органических остатков.

Метан (CH_4) — горючий газ без цвета и запаха, гораздо легче воздуха, обладает большой теплотворной способностью. Метан принадлежит к газам биохимического происхождения; основным источником образования метана служат дисперсные органические вещества в породах. В чистом виде он иногда присутствует в болотах, образуясь при гниении болотной растительности. Этот газ в природных водах находится в молекулярно-дисперсном состоянии и не вступает с водой в химическое взаимодействие. Молекулы метана неполярны, что определяет его низкую растворимость.

Этан, пропан и бутан (C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} — „жирные” газы) — гомологи метана, самостоятельных скоплений не образуют. Эти га-

зы являются спутниками метана в газах нефтяных месторождений, где их содержание может достигать 20—25 %. Метан и его гомологи служат поисковыми показателями на нефть. Для поверхностных вод они не характерны. Поскольку парциальное давление метана и его гомологов в атмосфере близко к нулю, длительное присутствие этих газов в поверхностных водах невозможно. Выделяясь в атмосферу, они окисляются кислородом. В подземных водах глубоких водоносных горизонтов их содержание может достигать десятков миллиграммов на 1 л, особенно в районах нефтяных и газовых месторождений.

Азот (N_2) химически малоактивен, плохо растворяется в воде и в нефти, поэтому встречается в земной коре на самых различных глубинах и иногда может даже преобладать в свободных газовых скоплениях. Азот проникает в земную кору из воздуха, образуется биохимическим путем. Несмотря на малую химическую активность, азот — важный компонент, необходимый для растений и животных. В циклических процессах, связанных с живым веществом, участвуют N_2 , NO_2^- , NO_3^- , NH_4^+ . Часть азота уходит из цикла, образуя устойчивые органические соединения, захороняющиеся в осадочных породах. В растворенном состоянии азот присутствует во всех природных водах, где его содержание составляет в среднем 10—16 мг/л.

Диоксид углерода (CO_2) находится в воде главным образом в виде растворенных молекул углекислого газа CO_2 . Главным источником CO_2 в природных водах являются процессы окисления, происходящие с выделением CO_2 . К ним относятся дыхание водных организмов, биохимический распад и окисление органических остатков. Диоксид углерода может иметь и неорганическое происхождение. В огромных количествах он выделяется при вулканических извержениях.

Содержание диоксида углерода в природных водах весьма разнообразно — от нескольких десятых долей миллиграмма в 1 л до 3—4 тыс. мг/л. Наименьшая концентрация CO_2 наблюдается в поверхностных водах, особенно минерализованных (морях, соленых озерах), наибольшая — в подземных и загрязненных сточных водах. В реках и озерах концентрация CO_2 редко превышает 20—30 мг/л.

Между CO_2 атмосферы и CO_2 в воде существует состояние подвижного равновесия. Если парциальное давление CO_2 , растворенного в воде ($pCO_{2\text{ водн.}}$), выше, чем парциальное давление CO_2 в атмосфере ($pCO_{2\text{ атм.}}$), то диоксид углерода выделяется в атмосферу, при обратном соотношении ($pCO_{2\text{ водн.}} < pCO_{2\text{ атм.}}$) происходит поглощение CO_2 водой из атмосферы. Обычно воды суши, в которых протекают

различные процессы разложения органического вещества, имеют большое содержание CO_2 и поэтому выделяют его в атмосферу.

Так же, как и кислород, диоксид углерода имеет важное жизненное значение. Для растительных организмов он является источником углерода, без которого в природных водах не было бы жизни. Кроме того, диоксид углерода играет особую роль в гидрохимических процессах. Он увеличивает растворяющую способность воды и сам по себе является источником образования ионов HCO_3^- и CO_3^{2-} .

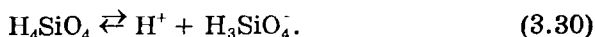
Сероводород (H_2S) — горючий газ с неприятным специфическим запахом, очень ядовит. Сероводород является одним из продуктов распада белковых веществ, содержащих в своем составе серу, и поэтому его скопление часто наблюдается в придонных слоях водоемов вследствие гниения различных органических остатков. В нижних частях глубоких озер и морей, где отсутствует водообмен, часто образуется сероводородная зона.

3.7. Биогенные вещества

К биогенным веществам относятся соединения кремния, азота, фосфора и железа. Наиболее важными источниками биогенных веществ являются внутриводоемные процессы и поступление с речным стоком, атмосферными осадками, промышленными, хозяйственно-бытовыми и сельскохозяйственными сточными водами.

Кремниевая кислота. Кремний — второй по распространенности (после кислорода) элемент в земной коре. Он является постоянным компонентом состава природных вод. Однако из-за очень низкой растворимости силикатных минералов, а также в связи с тем, что кремниевокислые соли потребляются некоторыми группами организмов (главным образом для построения внешнего скелета), содержание кремния в поверхностных водах суши невелико. Являясь ионогенным элементом, кремний присутствует в водах в истинно растворенном состоянии в виде мета- и ортокремниевой кислоты (H_2SiO_3 и H_4SiO_4), а также в виде коллоидов типа $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ и некоторого количества дисперсного кристаллического SiO_2 (в составе кварца, силикатов и алюмосиликатов).

Ортокремниевая кислота при диссоциации образует ряд производных, из которых значение для природных вод может иметь лишь ион H_3SiO_4^- :



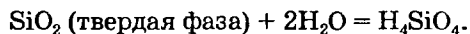
Содержание форм H_4SiO_4 и H_3SiO_4^- находится в зависимости от pH раствора (табл. 3.6).

Таблица 3.6

Содержание (%) форм производных кремниевой кислоты в растворе
в зависимости от pH

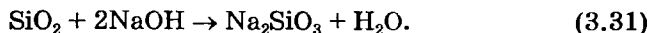
Форма	pH			
	7	8	9	10
$[\text{H}_4\text{SiO}_4]$	99,9	98,6	87,7	41,5
$[\text{H}_3\text{SiO}_4^-]$	0,1	1,4	12,3	58,5

Повсеместное распространение кремнезема в виде кварца, опала, халцедона, кристобалита и других минералов обеспечивает непрерывное поступление небольших количеств этого компонента в природные воды. Химическое выветривание кремнезема состоит в конгруэнтном растворении в соответствии с реакцией

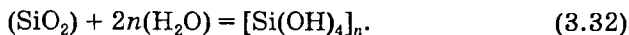


По данным И. И. Гинзбурга и Е. С. Кабановой, большая часть кремнезема или весь кремнезем, поступающий в водные растворы в результате выветривания, находится в состоянии истинных растворов. Коллоидная форма нигде не превосходит 30—40 % валового содержания. Переход истинно растворенных форм в коллоидные может быть вызван охлаждением и изменением pH.

В геохимии существует представление о переносе кремнезема в виде более растворимого силиката натрия Na_2SiO_3 по реакции



Растворение кремнезема в чистой воде при обычных условиях влечет за собой одновременную гидратацию и деполяризацию:

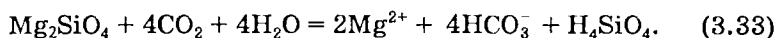


В щелочных растворах происходит образование силикатных ионов состава $\text{Si}(\text{OH})_3^-$ и $\text{Si}(\text{OH})_6^{2-}$.

Высокое содержание кремнезема зафиксировано в водах термальных источников в районах с недавно прекратившейся и активной вулканической деятельностью. Так, термальные источники р. Гейзерной (100 °C) содержат 120—150 мг/л H_2SiO_3 , Большие Банные (99—100 °C) — 303 мг/л, Горячий пляж (100 °C) — 295 мг/л, Уш-Белдыр (82 °C) — 140 мг/л. Высокая концентрация кремниевой кислоты обнаруживается и в углекислых источниках. Например, источники Кукинские в Забайкалье (0,5 °C) содержат 90 мг/л H_2SiO_3 , источники Шмаковские и Нижние Лужки на Дальнем Востоке (5—8 °C) — 57—96 мг/л. Маломинерализованные воды си-

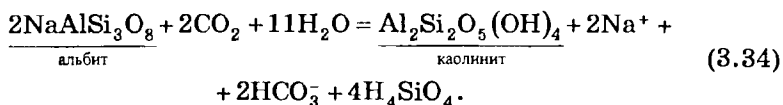
ликатного типа выявлены в районах тундры Севера и Кольского полуострова, вдоль побережья Баренцева моря, в высокогорных и среднегорных районах Восточной Сибири, Монголии и др.

Гаррелс и Маккензи реакцию выветривания безалюминиевых силикатов (в качестве примера используется Mg-оливин) схематически изображают так:



Ионы H^+ , возникающие за счет взаимодействия H_2O и CO_2 , соединяются с кремнекислородным радикалом, образуя кремниевую кислоту H_4SiO_4 . Это процесс инконгруэнтного растворения, поскольку исходный минерал растворяется с образованием нового минерала и переходом части компонентов в раствор. Процесс инконгруэнтного растворения является ведущим при химическом выветривании алюмосиликатов (см. также раздел 2.6).

В качестве примера химического выветривания алюмосиликатов Гаррелс и Маккензи приводят реакцию преобразования альбита в каолинит:



В данном случае альбит замещается каолинитом, часть компонентов переходит в раствор, и кислотность среды понижается. В результате реакции в водах будут присутствовать HCO_3^- , Na^+ и H_4SiO_4 в отношении 1 : 1 : 2.

Соединения азота и фосфора. Азот и фосфор относятся к биогенным веществам в природных водах. Оба эти элемента являются составной частью всех тканей живых организмов, и поэтому им принадлежит ведущая роль в развитии жизни в водоемах. В свою очередь концентрация этих биогенных элементов и их режим целиком зависят от интенсивности биохимических и биологических процессов, происходящих в водоемах.

Азот присутствует в природных водах в виде разнообразных неорганических и органических соединений. К числу неорганических соединений относятся аммонийные NH_4^+ , нитритные NO_2^- и нитратные NO_3^- ионы. Названные ионы генетически взаимосвязаны, могут переходить друг в друга и поэтому рассматриваются совместно.

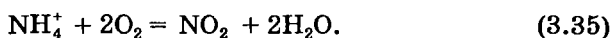
Поведение соединений азота вызывает повышенный интерес в связи с тем, что они служат одним из показателей загрязнения вод

и, кроме того, обладают токсичностью. По словам Фюрона, если вода содержит 150 мг/л нитратов, то пьющие ее маленькие дети заболевают так называемой синей болезнью. Врачи называют эту болезнь метгемоглобинемией (токсический цианоз). По-видимому, нитраты проявляют токсичность при значительно меньшей концентрации, так как, согласно ГОСТ 2874—82 „Вода питьевая. Гигиенические требования и контроль за качеством”, их содержание в питьевой воде не должно превышать 10,2 мг/л по азоту.

В органических соединениях азот присутствует главным образом в составе аминокислот и белков тканей организмов и продуктов их распада. Последние возникают в процессе отмирания организмов, а также в результате распада продуктов их жизнедеятельности. Азотсодержащие органические соединения находятся в воде в самых различных формах — взвесей (остатки организмов), коллоидов, растворенных молекул, которые образуются при биологических процессах и биохимическом распаде взвесей.

Переход сложных органических форм азота в более простые неорганические (минеральные) формы называется *процессом регенерации биогенных элементов*. Этот переход может совершаться при биохимическом распаде азотсодержащих органических соединений, причем скорость процесса будет различной. Самой высокой она будет для веществ, выделяемых животными (фекалии, полупереваренная пища водных животных и пр.), более низкой — для сложных белковых соединений [1].

Конечным результатом процесса превращения сложных органических азотсодержащих веществ в неорганические является образование аммиака. Однако в окислительных условиях аммиак неустойчив, в присутствии кислорода под действием бактерий он окисляется в нитриты и нитраты, причем этот процесс совершается в две фазы. Первая фаза процесса — переход NH_4^+ в NO_2^- — осуществляется под воздействием бактерий нитрификаторов по схеме



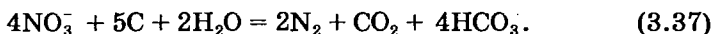
Процесс нитрификации на этом не останавливается; нитритные ионы очень неустойчивы и под действием других бактерий окисляются далее в нитратные:



Обе эти реакции экзотермические, выделяемая энергия используется бактериями при развитии. Процесс нитрификации может протекать только в аэробных условиях. Таким образом, нитратные

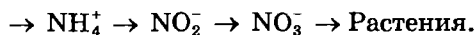
ионы являются конечным продуктом сложного процесса минерализации органического вещества.

При недостатке кислорода протекает противоположный процесс — процесс денитрификации, приводящий к уменьшению связанного азота в водах; при этом азот выделяется в свободном состоянии:



Для водных организмов процесс денитрификации имеет отрицательное значение, поскольку при этом связанный азот, необходимый биоте, переходит в свободное состояние и диффундирует в атмосферу. Следовательно, соединения азота совершают в воде круговорот по схеме:

Растения → Животные → Продукты распада →



Главным источником поступления нитратов в поверхностные воды следует считать почвенный покров; атмосферные осадки имеют второстепенное значение. Однако в пресных водоемах нитраты активно используются растениями. Их содержание в водоемах, очевидно, будет определяться соотношением между поступлением и потреблением растительными организмами.

Кроме указанных естественных источников неорганических соединений азота в природных водах, существует еще источник, приобретающий все большее значение промышленные и особенно бытовые сточные воды. Высокие концентрации нитратов в природных водах часто создаются в результате их загрязнения неорганическими удобрениями (см. также разделы 4.5 и 15.1). Как отмечают В. В. Куприянов и Б. Г. Скакальский, изменение химического состава вод под влиянием урбанизации заключается в увеличении (иногда в 4 раза) содержания органического вещества и биогенных компонентов азота и фосфора (в 3—10 раз).

Как правило, концентрация NO_3^- в поверхностных незагрязненных водах составляет примерно 1 мг/л, поскольку только незначительная часть нитратов попадает в воду из почвы. Концентрация NO_3^- сильно колеблется в одном и том же пункте. В период энергичного развития водных растений она может падать практически до нуля, но под влиянием загрязнения резко возрастает. В водохранилищах р. Волги содержание нитратного азота колеблется от 0 до 2,26 мг/л (0—9,2 мг/л). В прудах засушливых районов Ростовской, Волгоградской областей и Ставропольского края макси-

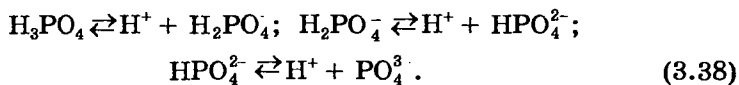
мальное содержание нитратов — 11,5 мг/л — наблюдается во время паводка; в летнее время оно нередко снижается до 0,03 мг/л.

В подземные водоносные горизонты нитраты проникают в результате инфильтрации поверхностных и почвенных вод. В незагрязненных подземных водах содержание нитратных ионов обычно выражается сотыми, десятими долями миллиграмма и реже — единицами миллиграммов в литре. Подземные водоносные горизонты в большей степени подвержены нитратному загрязнению, чем поверхностные водоемы, так как в подземных водах потребитель нитратов (биота) практически отсутствует. Вследствие этого содержание нитратных ионов под влиянием загрязнения увеличивается до таких размеров, что они становятся преобладающими в анионном составе.

Мощным фактором загрязнения являются азотные удобрения. Так, например, под влиянием именно этого фактора в северной части Молдавии сформировались подземные воды с высоким содержанием NO_3^- , составляющим 50—1000 мг/л, реже 2000 — 3000 мг/л.

Гидрохимический институт проводил опытные работы на рисовых полях и других оросительных системах, удобряемых суперфосфатом, сульфатом аммония, нитратом аммония и мочевиной. Установлено, что азотные удобрения вымываются в коллекторные и грунтовые воды в довольно значительных количествах. Наибольшее содержание азота наблюдается в вегетационный период (июнь—сентябрь), то есть в период интенсивного внесения азотных удобрений, а также в осенний период, что связано с влиянием грунтовых вод, которые в это время преобладают в коллекторных водах.

Фосфор в природных водах присутствует в виде неорганических и органических соединений (органический фосфор), причем последний находится как в растворенном, так и в коллоидном состоянии. Кроме того, фосфор находится в воде в виде взвесей неорганического и органического происхождения. Естественные формы неорганического фосфора в гидросфере зависят от pH:



При $\text{pH} \geq 7$ преобладает форма HPO_4^{2-} (около 90 %) с примесью H_2PO_4^- (примерно 10 %), в кислых водах неорганический фосфор присутствует преимущественно в виде H_2PO_4^- . Основной формой фосфора для питательных веществ является HPO_4^{2-} . Так же как и для азота, обмен фосфора между его неорганическими формами, с одной стороны, и живыми организмами — с другой, является основным фактором, определяющим его концентрации. Он осуществляется при двух противоположно направленных процессах — фото-

синтезе и разложении органического вещества. Круговорот фосфора несколько проще, чем круговорот азота, и может быть изображен следующей схемой:



Фосфаты активно потребляются фитопланктоном, фитобентосом и высшими водными растениями, поэтому при резком снижении концентрации фосфатов в период интенсивного фотосинтеза рост и развитие растений падают. В процессе жизнедеятельности биоты и деструкции органического вещества большая часть фосфатов, использованных растениями и животными, возвращается обратно в воду.

Основным источником неорганического фосфора в природных водах являются различные формы фосфата кальция (апатита) $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ и $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, которые широко распространены как в изверженных, так и в осадочных породах. В природных водах фосфор содержится в ничтожных количествах вследствие низкой растворимости его соединений и их интенсивного поглощения гидробионтами. Содержание соединений фосфора составляет обычно сотые и десятые доли миллиграмма на литр и лишь в некоторых минеральных водах достигает единиц и даже десятков миллиграммов на литр. Повышенные концентрации фосфора в водах иногда указывают на их загрязнение, так как соединения фосфора относятся к числу продуктов разложения сложных органических веществ.

3.8. Органическое вещество

Природные воды почти всегда содержат, кроме минеральных веществ и растворенных газов, то или иное количество *органического вещества*; этим они отличаются от искусственных растворов, приготовляемых в лабораториях путем растворения солей и газов в дистиллированной воде. Органические соединения, несмотря на разнообразие их форм, состоят в основном из углерода, кислорода и водорода, (98,5 % по массе). Кроме того, в малых количествах в них присутствуют азот, фосфор, сера, калий, кальций и многие другие элементы.

По своей природе органическое вещество может быть подразделено на вещество, входящее в состав населяющих воду гидробионтов, и на вещество, являющееся продуктом жизнедеятельности и распада отмерших организмов. Органическое вещество может на-

ходиться в растворе в коллоидном состоянии, в виде молекул и во взвешенном состоянии.

С санитарно-гигиенической точки зрения присутствующие в водах органические вещества делят на две группы:

1) *автохтонные* — продукты биохимического распада растительных и животных остатков, дающие начало главным образом различным органическим кислотам и другим сложным органическим соединениям (эти соединения не ядовиты и в гигиеническом отношении безвредны), и продукты обмена веществ живых организмов, главным образом планктона;

2) *аллохтонные* — продукты разложения разнообразных отходов, попадающих в воду со сточными водами (эти вещества являются благоприятной средой для развития некоторых болезнетворных микроорганизмов и поэтому в питьевых водах недопустимы; косвенными показателями присутствия таких веществ служат азотистая и азотная кислоты, аммиак, сероводород и пр.).

В природных водах обнаружены органические кислоты (уксусная, масляная и др.), углеводы, белки, аминокислоты, жиры, фенолы, сложные эфиры, витамины, ферменты, антибиотики, гумусовые вещества (гуминовые и фульвокислоты). Весь комплекс органических веществ непрерывно трансформируется, одни вещества распадаются, другие образуются. Изучение такого подвижного комплекса весьма сложно, поэтому для оценки органического вещества используют и прямые, и косвенные методы.

Надежным показателем суммарного содержания органического вещества в природных водах является органический углерод ($C_{орг}$). Наиболее простым и распространенным способом характеристики содержания органического вещества является метод определения *окисляемости* воды по количеству кислорода, расходуемого на окисление этого вещества. В зависимости от применяемого окислителя различают перманганатную (окислитель $KMnO_4$) и бихроматную (окислитель $K_2Cr_2O_7$) окисляемости, которые характеризуют качественно разные компоненты органических веществ.

Большое практическое значение имеет количественная оценка биохимически окисляющихся веществ, влияющих на кислородный режим водного объекта. При наличии большого количества биохимически нестойких веществ может образоваться сильный дефицит кислорода, начинают гибнуть рыбы и низшие аэробные организмы. При остром дефиците кислорода начинают развиваться анаэробные бактерии и в водоеме образуются безжизненные зоны.

Показатель БПК (биохимическое потребление кислорода) дает количественную оценку легкоокисляющихся органических веществ по количеству кислорода, потребляемого при биохимическом окислении этих веществ за определенный промежуток времени (обычно за 5 сут).

Поверхностные воды имеют более высокую окисляемость по сравнению с подземными. Чистые горные реки и озера характеризуются окисляемостью 2—3 мгО/л, реки равнинные — 5—12 мгО/л, реки с болотным питанием — несколько десятков миллиграммов на 1 л. Окисляемость в подземных водах измеряется десятками и сотыми долями миллиграмма на 1 л. Исключение представляют воды нефтяных месторождений, для которых характерна сравнительно высокая окисляемость, достигающая нескольких десятков и сотен миллиграммов кислорода на 1 л воды. Довольно высокую окисляемость имеют грунтовые воды, загрязненные сточными водами или питающиеся за счет болот (десятки миллиграммов О на 1 л).

Обогащение поверхностных вод органическим веществом происходит тремя способами: 1) вещество поступает с водосборной площади; 2) вещество образуется в самом водном объекте; 3) вещество поступает из подземных водоносных горизонтов.

Поверхностные воды вымывают из почв, торфяников, лесного перегноя и других видов природных образований, включающих остатки растений, часть гумусовых веществ и других промежуточных продуктов распада и гумификации. Особенно легко это протекает в тех почвах, поглощенный комплекс которых насыщен водородом (кислые почвы), поэтому грунтовые воды, залегающие под такими почвами, содержат много органического вещества. Нередко химический состав природных вод рек с болотным питанием формируют гумусовые вещества. Обладая сильной кислотностью, они наряду с диоксидом углерода придают воде свойства агрессивности к горным породам, не только к карбонатным, но и к изверженным.

В густонаселенных и индустриально развитых районах основным источником поступления органического вещества являются промышленные и бытовые сточные воды.

Органические соединения присутствуют в поверхностных водах в сравнительно невысоких концентрациях. Лишь немногие из них, если не считать гумусовых веществ, содержатся в количествах, превышающих несколько десятых миллиграмма на 1 л. В табл. 3.7 приведены сведения о содержании некоторых групп органических соединений в воде ряда рек, водохранилищ и озер России и Украины. Значительную часть органического вещества поверхностных вод составляют гуминовые кислоты (концентрация может достигать нескольких десятков миллиграммов на 1 л) и фульвокислоты, которыми особенно богаты воды северных районов.

В водоемах непрерывно протекают сложнейшие процессы, приводящие к созданию первичного органического вещества и к его разложению. Все изменения органического вещества связаны главным образом с жизнедеятельностью бактерий. Микроорганизмы, населяющие воды, превращают сложные органические вещества в

Таблица 3.7

Содержание органических веществ в поверхностных водах

Объект исследования	С _{орг} мг/л	Гуминовые кислоты, мг С/л	Фульвокислоты, мг С/л	Сложные углеводы, мг С/л	Свободные аминокислоты, мг N/л	Амины, мг N/л	Белковоподобные соединения, мг N/л
Реки	3,0	0,02—0,40	—	0,2—1,0	5,0—15,0	6,0—200,0	20,0—340,0
Волга	9,4—13,5	0,06—1,54	—	1,74	—	—	60,0—340,0
Дон	1,85	0,018—1,047	0,34—0,58	0,54—0,83	9,0—21,0	53,0	120,0
Обь	5,5	0,031—0,05	—	0,63	23,0	45,0	57,0
Иртыш	7,8—8,6	0,087—0,15	—	0,6	27,0	62,0	—
Нева	—	0,2—0,39	2,4	0,34—1,1	2,0—23,0	35,0	74,0
Москва	—	1,3—6,3	2,4—27,5	—	—	—	—
Водохранилища	4,8—23,0	0,02—0,40	—	0,20—0,70	2,0—25,0	4,0—100,0	62,0—340,0
Цимлянское	4,9—5,7	0,024—0,078	—	0,46—1,88	1,8—14,2	—	3,0—50,5
Волгоградское	2,1—7,1	0,029—0,15	—	0,18—0,80	5,0—28,0	42,0—99,0	69,0—188,0
Рыбинское	4,8—19,0	—	—	0,49—0,62	2,0—6,2	15,0—19,0	63,0
Дубоссарское	5,2—46,0	0,12	0,74	0,13—0,19	8,0—12,0	17,0	49,0—120,0
Братское	12,0—34,0	—	—	0,27—0,32	3,4—5,8	8,2—24,0	62,9—180,0
Киевское	5,4—26,3	2,7—20,2*	—	—	3,9—26,4	—	230,0
Днепродзержинское	5,3—17,0	—	—	—	2,2—9,2	—	—
Каховское	5,6—16,8	—	—	0,40—0,54	6,8—46,0	11,0—13,0	96,0—340,0
Озера	2,5—19,0	0,14—6,90	—	0,2—0,6	5,0—20,0	8,0—20,0	130,0—300,0
Байкал	5,0—11,6	—	—	0,14—0,55	12,0—12,5	11,0	7,5—89,0
Онежское	11,0—38,0	0,5	1,6	0,21	4,9—5,5	14,0	23,0—150,0
Дальнее	1,1—3,5	—	—	5,0—240,0	2,0—13,5	4,0—40,0	22,8—137,3

* Суммарное содержание гумусовых соединений.

более простые; и выделяющаяся при этом энергия служит источником их существования. Жизнедеятельность микроорганизмов может происходить как при наличии кислорода, так и при его недостатке и даже полном отсутствии. Соответственно этому организмы разделяются на аэробные и анаэробные. К аэробным микроорганизмам относятся, например, нитрифицирующие бактерии, а к анаэробным — бактерии, вызывающие „метановое брожение” или восстанавливающие сульфаты до сероводорода.

Распад органического вещества в природных водах называется *процессом минерализации*. Он имеет важное значение не только для разложения остатков организмов и продуктов их жизнедеятельности в водоеме, но и для возврата (регенерации) в воду ряда элементов (С, Р, N и др.), необходимых для питания гидробионтов.

3.9. Микроэлементы (микрокомпоненты) и их значение

Микрокомпонентами, или *микроэлементами*, А. П. Виноградов называет такие элементы, среднее содержание которых в водах обычно составляет менее 10 мг/л. Однако эта цифра является абсолютно условной. В отдельных случаях содержание микрокомпонентов в водах может намного превышать указанное значение. Микроэлементы представляют собой самую большую группу элементов химического состава природных вод, в нее входят практически все элементы периодической системы, не включенные в предыдущие четыре группы растворенных компонентов (главные ионы, растворенные газы, биогенные и органические вещества). Условно их можно разделить на пять подгрупп:

- 1) типичные катионы (Li^+ , Rb^+ , Cs^+ , Be^{2+} , Sr^{2+} , Ba^+ и др.);
- 2) ионы тяжелых металлов (Cu^{2+} , Ag^+ , Au^+ , Pb^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} и др.);
- 3) амфотерные комплексообразователи (Cr, Mo, V, Mn);
- 4) типичные анионы (Br^- , I^- , F^- , B^{3-});
- 5) радиоактивные элементы.

Список микрокомпонентов по мере углубления наших знаний о химическом составе природных вод непрерывно пополняется. Микроэлементы необходимы для нормальной жизнедеятельности растений, животных, человека. При недостатке в питьевых водах фтора наблюдается заболевание зубов — кариес, а при избытке этого элемента — другое заболевание, флюороз. Распространение подагры в некоторых районах Армении связано с высоким содержанием молибдена в почвах и водах. Известны провинции с избытком редких элементов. Повышенное содержание бора в почвах (а следовательно, и в водах) некоторых районов Прикаспийской низменности вызывает тяжелые желудочно-кишечные заболевания у овец; по-

вышенное содержание селена в травах вызывает нарушения роста и развития рогов, копыт и различные болезненные явления.

Исследование микроэлементов затруднено не только из-за их малого содержания в природных водах, но в значительно большей степени из-за многообразия, неясности и слабой изученности форм их нахождения в растворе. Некоторые авторы насчитывают более 20 миграционных форм микроэлементов. Они могут присутствовать в природных водах в виде взвесей, коллоидов (гидроксиды металлов), в форме комплексов, образуемых с гуминовыми и другими органическими кислотами, в виде недиссоциированных $(\text{CuSO}_4)^0$ и полудиссоциированных $(\text{CuCl}_2)^+$ молекул, продукта гидролиза $(\text{CuOH})^+$ и свободных ионов Cu^{2+} и т. д.

Содержание микрокомпонентов в природных водах в большинстве случаев очень низкое, намного ниже 1 мг/л. Поэтому для удобства их концентрацию иногда выражают в микрограммах на литр (1 мкг = 0,001 мг). Низкое содержание некоторых из них обусловлено их малой распространенностью в природе (низким кларком в породах). Однако главной причиной, ограничивающей концентрацию микроэлементов, является уменьшение растворимости тяжелых металлов (Fe, Cu, Zn, Co, Ni, Hg, Ag и др.) из-за постоянно присутствующих в воде анионов OH^- , CO_3^{2-} , реже $\text{H}_2\text{PO}_4^{4-}$ и HS^- . Особенно большое лимитирующее значение принадлежит OH^- , так как большинство гидроксидов металлов труднорастворимы, поэтому pH воды является важнейшим показателем, определяющим поведение микроэлементов.

Другой причиной малых концентраций микроэлементов является адсорбция. Сорбентами микроэлементов могут быть глинистые минералы во взвешенном состоянии, породы, через которые фильтруется вода, органические вещества различной степени дисперсности, являющиеся остатками растительных и животных организмов. И наконец, еще одной причиной низких концентраций микроэлементов в воде является их извлечение живыми организмами.

Таким образом, в природных водах, как правило, не создаются высокие концентрации микроэлементов. И лишь в особых условиях (обычно при низких значениях pH) наблюдаются аномально высокие концентрации некоторых микроэлементов.

Миграционная способность микроэлементов очень низка. Известны два процесса миграции микроэлементов:

- 1) гипогенная миграция в начальный геологический период, когда кристаллизовалась жидкая магма и элементы распределялись среди горных пород;

- 2) супергенная миграция, когда после остывания горных пород элементы распределялись под воздействием атмосферных процессов в окружающей среде.

Супергенная миграция при вторичном рассеивании во внешней окружающей среде играет важную роль в распределении элементов в почвах. На подвижность элементов сильно влияет ряд факторов, в том числе pH и устойчивость минералов к разрушению. А. Перельман ввел фактор, известный как *коэффициент водной миграции* K , который характеризует подвижность определенного элемента в воде $K_x = 100 m/aN$ (здесь m — содержание элемента в природных водах, млн^{-1} , N — содержание элемента в горных породах, $\%$; a — содержание минералов в воде, $\%$).

В табл. 3.8 приведена группировка элементов по подвижности в зависимости от кислотности среды.

Таблица 3.8

**Относительная подвижность элементов при миграции
в окружающей среде**

Относительная подвижность	Окружающая среда			
	окислительная	кислая	нейтральная до щелочной	восстановительная
Очень высокая	Cl, I, Br, S, B	Cl, I, Br, S, B	Cl, I, Br, S, B, Mo, V, U, Se, Re	Cl, I, Br
Высокая	Mo, V, U, Se, Re, Ca, Na, Mg, F, Sr, Ra, Zn	Mo, V, U, Se, Re, Ca, Na, Mg, F, Sr, Ra, Zn, Cu, Co, Ni, Hg, Ag, Au	Ca, Na, Mg, P, Sr, Ra	Ca, Na, Mg, F, Sr, Ra
Средняя	Cu, Co, Ni, Hg, Ag, Au, As, Cd	As, Cd	As, Cd	
Низкая	Si, P, K, Pb, Rb, Ba, Be, Bi, Sb, Ge, Cs, Tl, Li	Si, P, K, Pb, Li, Rb, Ba, Be, Bi, Sb, Ge, Cs, Tl, Fe, Mn	Si, P, K, Pb, Li, Rb, Ba, Be, Bi, Sb, Ge, Cs, Tl, Fe, Mn	Si, P, K, Fe, Mn
Очень низкая	Fe, Mn, Al, Ti, Ta, Pt, Cr, Zr, Th, редкие земли	Al, Ti, Sn, Pt, Cr, Zr, Th, редкие земли	Al, Ti, Sn, Te, Cr, Zr, Th, Zn, Cu, Co, Ni, Hg, Ag, Au, редкие земли	Al, Ti, Sn, Ta, Pt, Cr, Zr, Th, редкие земли, S, B, Mo, V, U, Se, Re, Zn, Co, Cu, Ni, Hg, Ag, Au, As, Cu, Pb, Li, Rb, Ba, Be, Bi, Sb, Ge, Cs, Tl

Бром — типичный анионогенный элемент. Его соединения с основными катионами химического состава природных вод характеризуются очень высокой растворимостью. Кларк брома равен $2,1 \times 10^{-4} \%$. Как иод и фтор, бром встречается в земной коре в растворенном состоянии и обычно в незначительных количествах. Содержание брома в природных водах во много раз меньше содержания ионов хлора. Пресные воды отличаются, как правило, наименьшими концентрациями брома — от 0,001 до 0,2 мг/л. Сравнительно много брома в водах минеральных источников (10—50 мг/л) и в водах некоторых соляных озер (до 900 мг/л). Среднее содержание брома в океанической воде составляет приблизительно 65 мг/л при отношении Cl/Br, равном 240—300. В водах потерявших связь с океаном морских бассейнов, в формировании которых существенное значение имеет континентальный сток (Каспийское, Аральское моря), содержание брома уменьшается до 2 мг/л, а отношение Cl/Br вырастает до 2000. Содержание брома в подземных водах увеличивается с ростом минерализации (рис. 3.5). Максимальные количества брома обнаружены в рассолах нефтяных месторождений. Связывание брома в комплексное соединение с элементами (Zn, Cu и др.) происходит только в водах невысокой минерализации (менее 1—5 г/л), в которых концентрации элементов-комплексобразователей соизмеримы с концентрацией брома (отношение больше единицы). В минерализованных водах это отношение намного ниже единицы, и потому основным состоянием брома в таких водах является ионная форма.

Иод — анионогенный элемент с ярко выраженными биофильными свойствами. Кларк иода составляет $4 \cdot 10^{-5} \%$. Соединения иода с главными катионами химического состава вод, как и соединения брома, хорошо растворимы, поэтому иод может создавать в подземных водах очень высокие концентрации: 1400 мг/л — в подземных водах США; 773 мг/л — в рассолах триас-юрских отложений Устюрта, 470 мг/л в соленых водах меловых и миоценовых отложений Копетдага. Аналогично бром у иод в больших количествах скапливается в водах нефтяных месторождений (рис. 3.5). В пресных подземных и поверхностных водах концентрация иода выражается лишь сотыми и тысячными долями миллиграмма на литр. В воде р. Дон содержится иода 0,009 мг/л.

С недостаточностью иода связано тяжелое заболевание щитовидной железы у человека (эндемический зоб). Главная причина заболеваемости заключается в нехватке иода в пище, а не в питьевой воде. Одной из особенностей геохимии иода является связь его с живым веществом. Поэтому иод концентрируется в почвах и илах, в образовании которых участвуют организмы. Много иода содержится в тонкодисперсных породах, богатых органическим веществ-

вом. Кроме того, следы иода обнаруживаются во всех горных породах. Следовательно, и органическое вещество, и горные породы могут быть источниками поступления иода в природные воды. Важным источником иода в почвах и водах являются осадки, захватывающие иод из атмосферы, в которую он приносится ветром со стороны моря.

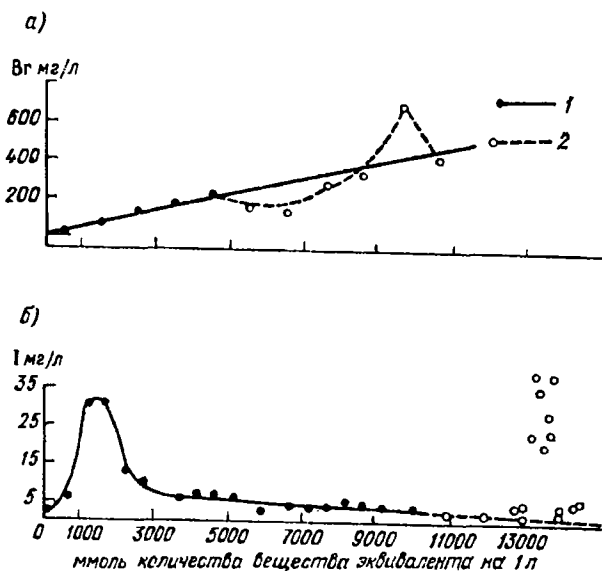


Рис. 3.5. Зависимость концентраций брома (а) и иода (б) от общей минерализации подземных вод (по данным более 5 тыс. анализов) (по А. М. Никанорову)

1 — осредненные значения; 2 — единичные значения (в нефтяных месторождениях)

Фтор. Гидрохимия фтора изучена достаточно полно, поскольку он принадлежит к числу элементов, чрезвычайно осложняющих проблему питьевого водоснабжения во многих регионах как нашей, так и других стран (США, Индия и др.) Слишком малое содержание фтора в питьевой воде (менее 0,01 мг/л), а также его повышенное количество (более 1,5 мг/л) вызывают заболевание зубов. Содержание ионов фтора в воде рек, озер и артезианских скважин колеблется в сравнительно узких пределах — от 0,04 до 0,3 мг/л. Так, в водах р. Невы содержание фтора составляет примерно 0,04—0,087 мг/л, р. Волги — 0,1—0,3, р. Москвы — 0,12—0,16, р. Енисея — 0,09 мг/л. Изредка в подземных водах количество фтора достигает 1—1,5 мг/л и как исключение 5—6 мг/л. В морской воде фтора содержится около 1 мг/л. В некоторых минеральных источниках (Аахен) его концентрация равна 31,8 мг/л. Очень высокое

содержание фтора и в рапе соляных озер (Баскунчак — 23,4 мг/л, Индер — 37,8 мг/л).

Одним из источников повышенного содержания ионов фтора в подземных водах являются фторсодержащие минералы. Например, на Украине в водах бучакского и альбсеноманского горизонтов содержание фтора достигает 5—6 мг/л, что объясняется присутствием в водоносных породах фосфорита. Концентрацию ионов фтора до 6 мг/л в водах каменноугольных отложений Подмосковной впадины относят за счет присутствия в породах флюорита. Еще более высокое содержание фтора (6—9 мг/л) установлено в водах некоторых источников Центрального Казахстана, вытекающих из щелочных гранитов, а также в термальных источниках северных цепей Тянь-Шаня. Значительная вариабильность содержания фтора в природных водах связана с его химическими свойствами. Имея максимальную электроотрицательность, фтор — типичный носитель свойств анионогенных элементов и в то же время он является универсальным комплексообразователем (фторкомплексные соединения имеют относительно высокую устойчивость и разлагаются только в щелочной среде). В отличие от других галогенов (Cl, Br, I) фтор характеризуется чрезвычайно низкой растворимостью своих кальциевых солей. Поэтому содержание фтора в подземных водах лимитируется содержанием кальция. Вследствие высокой растворимости NaF переход фтора из пород в подземные воды и его содержание в них зависят от соотношения Na/Ca (чем больше это соотношение, тем больше фтора может содержаться в этих водах).

Важным источником иона фтора в природных водах служат продукты разрушения горных пород, в состав которых входят апатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, турмалин и другие минералы. Его кларк составляет $6,6 \cdot 10^{-2} \%$.

Железо. Железо относится к числу наиболее распространенных элементов в земной коре — это четвертый по распространенности (после кислорода, кремния и алюминия) элемент. Его содержание в земной коре — около 4,65 % (по массе). Железо встречается в виде различных соединений: оксидов, сульфидов, силикатов. Его важнейшими рудами являются магнитный железняк, красный бурый железняк, пирит или железный колчедан. Однако вследствие низкой миграционной способности концентрация железа в природных водах настолько незначительна, что его принято относить к числу микрокомпонентов. Высокий кларк железа обуславливает присутствие этого металла как неперменного компонента в природных водах; его концентрация варьирует от микрограммовых количеств до нескольких миллиграммов в 1 л.

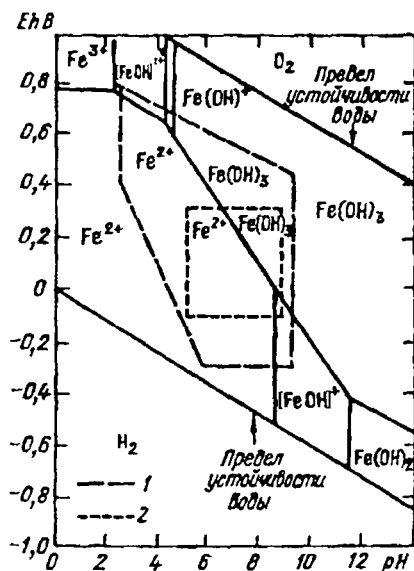
В зависимости от кислотно-восстановительного потенциала (Eh) природных вод железо проявляет характерные ему степени окис-

ления (+2; +3). В водах железо присутствует в виде гидроксидного (Fe^{2+} и Fe^{3+}) состояния. Двухвалентное железо мигрирует в кислых водах ($\text{pH} < 5,5$), слабее — в нейтральных и слабо — в щелочных (рис. 3.6).

При наличии свободного кислорода гидроксид железа Fe^{2+} неустойчив и легко переходит в гидроксид Fe^{3+} , характеризующийся меньшей миграционной способностью. Реакция $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}$ широко распространена в природе, она имеет огромное гидрохимическое значение. Процесс окисления Fe^{2+} во многих случаях протекает при участии железобактерий. Образующийся при окислении $\text{Fe}(\text{OH})_3$ очень малорастворим (при $\text{pH} 4$ — около 0,05 мг/л, а при высоких значениях pH — тысячные и еще меньшие доли миллиграмма на 1 л), но может присутствовать в растворе в коллоидном состоянии. Для Fe^{3+} свойственна коллоидная миграция (с органическими соединениями). Коллоидное железо характерно для поверхностных вод (коллоиды $\text{Fe}(\text{OH})_3$). Железо Fe^{2+} обнаруживается в основном в водах с низкими значениями Eh , например в водах гипolimниона евтрофизованных озер, в некоторых грунтовых водах и др.

Рис. 3.6. Поля устойчивости гидроксидов железа на $\text{pH} - Eh$ -диаграмме (по Е. В. Пиннекеру)

1 — граница природных вод; 2 — граница подземных вод



Гидроксидное железо более типично для подземных вод, где его содержание может достигать до 1 мг/л. Однако известны воды, в которых количество гидроксидного железа достигает десятков и сотен миллиграммов на литр. Это воды кислые, с $\text{pH} < 4$, образующиеся преимущественно путем окисления сульфидов железа.

Результаты расчетных методов исследования состояния ионов металлов показывают, что доминирующее влияние на состояние железа в поверхностных водах должно оказывать комплексобразование с неорганическими лигандами. Однако многочисленные экспериментальные данные свидетельствуют о другом: в большинстве случаев высокие концентрации растворенного железа, обнаруживаемые в поверхностных водах, обусловлены комплексобра-

зованием с высокомолекулярными органическими соединениями. Как и для других тяжелых металлов, для железа фульвокислоты являются более сильным комплексообразователем, чем гуминовые кислоты. Основными формами миграции железа в поверхностных пресных водах являются взвешенные и коллоидные формы, достигающие 95—97 % его валового содержания в речных водах и 65—85 % — в водах озер и водохранилищ.

Соединения железа поступают в поверхностные воды за счет процессов химического выветривания горных пород. Значительные его количества поступают в водоемы с подземным стоком, с производственными и сельскохозяйственными сточными водами и др. Железо является важным питательным элементом для водорослей, высших водных растений и многих других представителей гидробионтов. Недостаточное содержание железа может быть одним из лимитирующих факторов развития фитопланктона. Нередко железо включают в группу биогенных элементов состава вод.

Стронций. Этот микроэлемент относится к группе кальция (щелочноземельный металл). Его кларк равен $1,4 \cdot 10^{-2} \%$. Стронций является геохимическим аналогом кальция. Стронций, как и кальций, является слабым комплексообразователем. В то же время имея меньшую энергию гидратации, обладает большей способностью к сорбционным и ионообменным процессам.

Хлориды стронция хорошо растворимы в воде, сернокислые его соединения характеризуются слабой растворимостью: в 1 л воды при 18°C растворяется 114 мг SrSO_4 .

В пресных водах концентрация стронция обычно намного ниже 1 мг/л и выражается в микрограммах на литр. Однако встречаются районы с повышенной концентрацией этого иона в водах. Так, в Прикаспийской низменности в речных водах содержание стронция колеблется от 0,5 до 2,5 мг/л, в пресных и солоноватых грунтовых водах оно достигает 4,5 мг/л, увеличиваясь с ростом минерализации.

Стронций резко отличается от кальция по своему биологическому воздействию на организм. С избыточным содержанием этого элемента в почвах, водах и продуктах питания связана так называемая урвовская болезнь. Это заболевание впервые было обнаружено в Восточном Забайкалье в бассейне речки Урów. Оно вызывает поражение суставов, их деформацию, задержку роста. Урвовская болезнь поражает также животных.

Источниками стронция в природных водах являются горные породы, наибольшие количества стронция содержат гипсоносные отложения.

Никель относится к числу малораспространенных элементов; его содержание в земной коре составляет $8,0 \cdot 10^{-3} \%$ (по массе). В природных условиях встречается главным образом в виде соединений с мышьяком или серой, например купферникель NiAs , желе-

зоникелевый колчедан $(\text{Fe}, \text{Ni})_9 \text{S}_8$, мышьяково-никелевый блеск NiAsS . Никель в микроскопических дозах почти всегда присутствует в природных водах. В речных водах никеля содержится в среднем 3 мкг/л; концентрация обычно колеблется в пределах 0,8—10,0 мкг/л в зависимости от условий. В подземных водах, омывающих никельсодержащие горные породы, концентрация никеля иногда возрастает до 20 мг/л.

Одним из наиболее серьезных источников загрязнения никелем являются сточные воды цехов никелирования, никелевых обогатительных фабрик, заводов синтетического каучука. Огромные выбросы никеля сопровождают сжигание ископаемого топлива. Этот источник ежегодно вносит в атмосферу до 70 тыс. т никеля.

Никель принадлежит к числу канцерогенных элементов. Он способен вызывать респираторные заболевания. В районах никелевых месторождений в Казахстане от избыточного содержания никеля в кормах слепнет скот. Считается, что свободные ионы никеля (Ni^{2+}) примерно в 2 раза более токсичны, чем его комплексные соединения с неорганическими и органическими лигандами. Наиболее распространены в природных водах соединения никеля, в которых он находится в степени окисления +2. Соединения Ni^{3+} образуются обычно в щелочной среде при наличии сильных окислителей. Самые прочные комплексные соединения $\text{Ni}(\text{II})$ образуются с лигандами, содержащими донорные атомы азота. Подвижность $\text{Ni}(\text{II})$, как и некоторых других металлов, зависит от количества органического вещества в почвах и водах, его характера, от pH и Eh среды.

Ионы Ni^{2+} подвержены гидролизу в меньшей степени, чем катионы других металлов. Ощутимый гидролиз $\text{Ni}(\text{II})$ возможен лишь при $\text{pH} > 9,0$.

При наличии органических лигандов доминирует комплексообразование никеля с ними, причем наиболее существенный вклад вносят фульватные комплексы.

Несмотря на определенную роль в миграции никеля (II) в виде растворенных форм, подавляющая часть металла переносится речными водами во взвешенном состоянии. Особенно велико количество никеля, мигрирующего в виде взвешенных веществ в воде горных рек. Например, для вод рек Оби и Енисея количество $\text{Ni}_{\text{взв}}$ достигает 60,5—86,7 %. Речными водами Черноморского бассейна ежегодно выносятся около 10,7 тыс. т никеля, из которых 91,9 % находится во взвешенном состоянии.

Вследствие адсорбционных процессов никель способен накапливаться в донных отложениях водоемов. В поровых водах никель связан в комплексы с высокомолекулярными гумусовыми соединениями, причем степень закомплексованности достигает 40—80 % $\text{Ni}_{\text{рств}}$. Можно полагать, что в этих условиях никель характеризует-

ся средней подвижностью в отличие от железа (III) и марганца (II), обладающих высокой подвижностью, и меди (II) — слабоподвижного элемента.

В ряду тяжелых металлов никель (II) характеризуется как металл со средними комплексобразующими свойствами. Среди различных по молекулярной массе комплексных соединений никеля (II) его максимальные количества обнаружены в низкомолекулярных фракциях органического вещества, что является общей закономерностью для большинства двухзарядных катионов металлов.

Кобальт. Содержание кобальта в земной коре составляет $3,0 \cdot 10^{-3} \%$ (по массе). Кобальт наиболее часто встречается в соединениях с мышьяком и серой в виде минералов: кобальтового шпесса CoAs_2 , кобальтина CoAsS (кобальтовый блеск). Концентрация этого металла в природных водах характеризуется относительно невысокими значениями. Так, содержание кобальта в незагрязненных пресных водах варьирует в пределах 0,04—8,0 мкг/л. В речных и колодезных водах г. Киева содержание кобальта колеблется от 1,6 до 3,4 мкг/л. В поверхностных и грунтовых водах бассейна р. Бухтармы — от 0 до 13 мкг/л, более высокие значения, возможно, связаны с влиянием Зыряновского рудника.

Соединения кобальта попадают в природные воды в результате процессов выщелачивания колчеданных руд, экзогенных минералов и пород, из почв при разложении организмов и растений и т. д. В условиях интенсивного применения этого металла в промышленности и сельском хозяйстве особенно опасным источником их поступления являются сточные воды металлургических, металлообрабатывающих, нефтеперерабатывающих, химических производств и др.

Кобальт относится к числу биологически активных элементов и всегда содержится в организме животных и в растениях. Низкое содержание кобальта в почвах приводит к недостаточному содержанию кобальта в растениях, что способствует развитию малокровия у животных. Таежно-лесная нечерноземная зона, например, характеризуется недостаточным содержанием кобальта в почвах. Входя в состав витамина B_{12} , кобальт активно влияет на поступление азотистых веществ, увеличение содержания хлорофилла и аскорбиновой кислоты, активизирует биосинтез и повышает содержание белкового азота в растениях. Вместе с тем повышенные концентрации соединений кобальта являются токсичными.

Наиболее распространены соединения кобальта двухвалентного, известны соединения, в которых кобальт проявляет степень окисления +3. Соединения Co^{3+} более устойчивы в водных растворах, чем соединения Fe^{3+} , и обладают более сильными окислительными свойствами.

Поведение кобальта в водных растворах имеет много общего с поведением никеля. Соединения кобальта (II) в условиях природных вод подвержены гидролизу в незначительной степени. При отсутствии органических лигандов подавляющая часть кобальта (II) связывается в комплексы с карбонатными ионами. Наличие органических лигандов сказывается на состоянии кобальта (II). Вместе с тем даже в присутствии органических комплексообразователей значительная часть кобальта представлена карбонатными и гидрокарбонатными комплексами. Доля свободных ионов Co^{2+} не превышает 10 %. Данные о степени закомплексованности кобальта (II) в природных водах весьма ограничены. Известно, что в некоторых водоемах этот показатель достигает 60 %, в речных водах он намного ниже. В болотных водах закомплексованный кобальт (II) не превышает 55 % валового содержания растворенного кобальта. Интенсивность процесса комплексообразования в значительной мере зависит от pH среды. Максимальная комплексообразующая способность фульвокислот по отношению к Co^{2+} проявляется при pH 6,5—8,0. Связывание Co^{2+} так называемым водным гумусом имеет много общего с комплексообразованием марганца (II) в присутствии гуминовых и фульвокислот.

Оценка соотношения растворенных и взвешенных форм кобальта свидетельствует о преобладании последних. Перенос кобальта (II) во взвешенном состоянии речными водами мира в среднем составляет 96,9 % валового содержания, для рек Черноморского бассейна эта цифра составляет 87,7 %. В воде наиболее крупных рек европейской территории СНГ кобальт обнаружен в основном во взвешенном состоянии.

Медь. Содержание меди в земной коре сравнительно невелико — $4,7 \cdot 10^{-3} \%$ (по массе). Медь входит в состав более 200 минералов и пород, главными из которых являются сульфидные руды и медистые песчаники. Наиболее распространены халькопирит CuFeS_2 , халькозин (медный блеск) Cu_2S , ковеллин CuS , малахит $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$. Основными источниками поступления соединений меди в природные воды следует считать горные породы, сточные воды химических и металлургических производств, шахтные воды, различные реагенты, содержащие медь, а также сельскохозяйственные стоки (особенно в районах с развитым виноградарством).

Медь — один из важнейших микроэлементов, участвующих в процессе фотосинтеза и влияющих на усвоение азота растениями. Медные удобрения содействуют синтезу белков, жиров и витаминов растительными организмами. Физиологическая активность меди в организме связана главным образом с деятельностью ферментов, в состав которых она входит.

В поверхностных пресных водах содержание меди колеблется от нескольких единиц до десятков, реже сотен микрограммов на 1 л. В морских водах концентрация меди варьирует от 0,5 до 3,5 мкг/л, повышенные ее значения характерны для кислых рудных вод.

В условиях природных вод наиболее часто встречаются соединения меди (II), обладающие довольно высокой растворимостью: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, Cu Br_2 , CuCl_2 , CuSO_4 . Соединения меди (I) относятся в основном к труднорастворимым: Cu_2O , Cu_2S , CuCl , — в связи с чем они почти не обнаруживаются в поверхностных пресных водах. Появление меди (I) можно ожидать лишь в восстановительных условиях, например в застойных зонах водохранилищ при разложении фитопланктона, сопровождающемся образованием H_2S .

Состояние меди в природных водах определяется совокупностью различных факторов и процессов, среди которых наиболее важными являются процессы гидролиза и комплексообразования. В результате гидролиза образуется ряд гидроксоформ, наиболее характерны для природных вод $[\text{CuOH}]^+$ и $[\text{Cu}(\text{OH})_2]^0$.

Медь образует прочные комплексы со многими органическими соединениями, причем устойчивость комплексов значительно выше, чем с катионами других металлов, имеющих ту же степень окисления (+2). На основе результатов, полученных расчетными методами, П. Н. Линник и Б. И. Набиванец считают, что комплексообразование меди в водной системе, содержащей неорганические и органические лиганды, протекает по следующей схеме: в подавляющих количествах образуются комплексы с органическими веществами (доминируют фульватные комплексы — от 87 до 98 %) и лишь при $\text{pH} > 9,0$ в ощутимых количествах (до 40 %) образуются неорганические комплексы меди $[\text{Cu}(\text{OH})_2]^0$ и $[\text{CuCO}_3]^0$. Сравнение данных о прочности гуматных и фульватных комплексов меди позволяет заключить, что последние являются более устойчивыми. Есть сведения о связывании меди некоторыми другими органическими веществами, в частности белковоподобными веществами озерных вод, содержание которых составляет 14—34 % общего растворенного в воде органического углерода.

Вопрос относительно коллоидной формы миграции меди в природных водах, как и других микроэлементов, неоднозначен из-за различия способов выделения коллоидных частиц в анализах, применяемых разными исследователями. Имеются данные отечественных ученых о том, что в водах некоторых рек страны содержится от 17 до 65 % коллоидной фракции меди.

Среди процессов, контролирующих состояние меди в природных водах, важная роль принадлежит адсорбции на взвешенных частицах. Количество меди, адсорбированной глинистыми минералами, зависит от ее концентрации в воде.

Повышение рН среды сопровождается ростом количества адсорбированного металла.

Существование взвешенных форм меди, как и других микроэлементов, в ощутимых количествах наблюдается в речных водах. Расчет ежегодного выноса микроэлементов реками Черноморского бассейна со среднегодовой мутностью более 400 мг/л показал, что в составе взвеси ими переносится до 80 % меди.

Соотношение $Cu_{взв}$ и $Cu_{раств}$ для рек Грузии колеблется в довольно широких пределах (0,5—80,8). В воде р. Волги медь мигрирует преимущественно в растворенном состоянии (84—95 %). Миграция меди во взвешенном состоянии не характерна для р. Святого Лаврентия (Канада), Ярра и Мейджела-Крик (Австралия), воды которых содержат не более 30 % $Cu_{взв}$. В водоемах замедленного стока (водохранилища, озера) взвешенная форма в миграции меди, как правило, уступает растворенной форме.

Высокая степень закомплексованности меди характерна также для поровых вод донных отложений и почвенных растворов, причем потенциальными лигандами здесь выступают гумусовые вещества.

Разная валентность меди Cu^+ и Cu^{2+} определяет большое влияние окислительно-восстановительных условий на миграцию этого элемента. Среди солей двухвалентной меди имеются как легкорастворимые ($CuSO_4$), так и труднорастворимые в воде ($CuCl_2$). Важнейшими осадителями меди являются CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , VO_4^{3-} , H_2S , SiO_2 . Медь легко сорбируется отрицательно заряженными коллоидами, что также ограничивает миграцию этого элемента. Количество меди в водах лимитируется значением рН. Медь становится неустойчивой и выпадает из растворов уже при рН 5,3. Поэтому в водах, имеющих нейтральную или близкую к нейтральной реакцию, содержание меди невелико (1—100 мкг/л). В кислых же рудничных водах количество меди может составлять и сотни миллиграммов на литр.

Химическая активность горных пород, вероятно, оказывает влияние на миграцию меди только при повышенных ее содержаниях в природных водах. Однако при небольших содержаниях, которые чаще всего наблюдаются в природных водах (единицы микрограммов на 1 л), медь может свободно мигрировать. По-видимому, выпадение гидроксида меди при концентрации 1 мкг/л возможно при рН, равном 8,0, что не часто встречается в природных водах.

Характерной особенностью поведения меди в природных водах является ее ярко выраженная способность сорбироваться высокодисперсными частицами почв и пород.

Свинец. Свинец принадлежит к числу малораспространенных элементов. Его содержание в земной коре составляет $1,5 \cdot 10^{-3}$ % (по

массе). В природе свинец концентрируется в сульфидных породах, встречается в виде эндогенных (галенит PbS) и экзогенных (англезит $PbSO_4$, церуссит $PbCO_3$ и др.) минералов. Растворение этих минералов является одним из источников поступления свинца в поверхностные воды. Свинец широко используется в промышленности. Одним из существенных источников загрязнения поверхностных вод соединениями свинца является сжигание углей, применение тетраэтилсвинца в моторном топливе, а также вынос в водоемы со сточными водами рудообогатительных фабрик, металлургических предприятий, химических производств и шахт.

Содержание свинца в незагрязненных поверхностных водах колеблется от десятых долей до нескольких микрограммов в 1 л. В речных водах оно бывает несколько большим за счет его миграции в составе взвешенных частиц. Десятки и сотни микрограммов свинца в 1 л характерны лишь для кислых рудничных вод.

Свинец является одним из сильных отравляющих веществ для живых организмов. Неорганические соединения свинца (Pb^{2+}) нарушают обмен веществ и выступают ингибиторами ферментов. Длительное потребление вод даже с низким содержанием этого металла — одна из причин острого и хронического заболевания. Способность заменять кальций в костях — одно из наиболее коварных последствий действия неорганических соединений свинца. Свинцовые органические соединения типа алкилпроизводных также очень токсичны для живых организмов.

Неорганические соединения свинца со степенью окисления +4 малохарактерны для природных вод, поскольку для их образования необходима сильная окислительная среда. Поэтому в природных водах наиболее распространены соединения свинца, в которых он находится в степени окисления +2.

Концентрация растворенного свинца в большинстве природных водных систем, в которых имеется достаточное количество растворенного CO_2 и pH, близкое к 8,0, обычно весьма невелика (не превышает 10 мкг/л). Это объясняется тем, что свинец сравнительно легко вступает в реакции с главными макрокомпонентами природных вод, образуя труднорастворимые соединения (карбонаты, сульфаты, сульфиды, гидроксиды). Однако даже незначительное снижение pH среды увеличивает растворимость соединений свинца; при pH 6,5 растворимость $Pb(II)$ составляет около 100 мкг/л, в жестких водах — не более 30 мкг/л. Эти данные получены для чистых водных растворов и не учитывают таких факторов, имеющих место в условиях природных вод, как гидролиз, комплексообразование, адсорбция на взвешенных частицах.

Результаты многочисленных исследований показывают, что содержащийся в природных водах свинец легко образует комплекс-

ные соединения с большинством серо-, фосфор-, кислород- и азотсодержащих лигандов; это в конечном счете приводит к его аккумуляции в живых и неживых органических компонентах водных экосистем.

Многими исследователями установлено, что в пресных водах свинец интенсивно связывается в комплексы. Нередко степень закомплексованности достигает 90 % и более, что особенно свойственно озерным водам. В некоторых водоемах ФРГ степень его связывания в комплексы достигает не менее 97 %. Аналогичное явление отмечено и для вод Великих озер (США). В речных водах этот показатель несколько ниже, по-видимому, вследствие более низкого содержания растворенного органического вещества.

Довольно прочно ионы Pb^{2+} связываются с гуминовыми и фульвокислотами. Характерно, что $Pb(II)$ образует комплексы как с низкомолекулярными, так и с высокомолекулярными органическими соединениями. Подавляющая часть двухвалентного свинца в поверхностных пресных водах обнаруживается в составе взвесей. Для различных вод эта величина достигает 90—98 %, для вод озер и водохранилищ она несколько ниже. Этому способствует в значительной мере высокое сродство ионов Pb^{2+} к природным адсорбентам. Особенно легко они поглощаются гидроксидами металлов, глинистыми частицами. Фульвокислоты благоприятствуют адсорбции Pb^{2+} на глинистых частицах в основном в слабокислой среде с pH 3,0—6,0. При более высоких значениях pH вследствие образования устойчивых растворенных комплексов процесс адсорбции значительно подавляется.

Марганец является одним из наиболее распространенных в земной коре, его кларк — $9,8 \cdot 10^{-2}$ % (по массе) — следует за кларками железа и титана. Важнейшими соединениями марганца являются его оксиды и гидроксиды, такие как минералы пиролюзит (MnO_2) и псиломелан [$BaMn^{2+}Mn_8^{4+}O_{16}(OH_4)$]. В природных водах содержание марганца колеблется от единиц до десятков и даже сотен микрограммов в 1 л. Основными источниками его поступления в поверхностные воды являются железомарганцевые руды и некоторые другие минералы, содержащие марганец, сточные воды марганцевых обогатительных фабрик, металлургических заводов, предприятий химической промышленности, шахтные воды и т. п. Значительные количества марганца образуются в процессе отмирания и разложения гидробионтов, в особенности синезеленых и диатомовых водорослей, а также высших водных растений.

Марганец принадлежит к числу важных питательных элементов для растений и животных. Еще В. И. Вернадский указывал на то, что он является сильнейшим экологическим фактором, обу-

словливающим распределение растительных видов на земной поверхности. Марганец принимает участие в процессах фотосинтеза, в реакциях фотолиза воды и выделения кислорода.

Марганец относится к числу немногих элементов, способных существовать в восьми степенях окисления — от 0 до +7. Степень окисления марганца зависит главным образом от окислительно-восстановительного потенциала среды и концентрации водородных ионов. В природных водах марганец чаще находится в степени окисления +2 (растворенная часть) и +4 (в основном во взвеси). Марганец (III) в растворенном состоянии устойчив только в сильно-кислой среде в присутствии значительных количеств комплексообразователей — пирогосфата, сульфата, фторида, оксалата. Соединения марганца (VI) устойчивы только в сильнощелочной среде, что не характерно для природных вод. Марганец (VII) термодинамически неустойчив в водных экосистемах, поскольку восстанавливается до Мп (IV) под воздействием растворенного органического вещества природных вод. Марганец, как и железо, присутствует в ощутимых количествах лишь в степени окисления +2 в обедненных растворенным кислородом грунтовых водах и в воде гипolimниона евтрофных озер.

Окисление Мп (II) до Мп (IV) является реакцией аутокаталитической и гетерогенной, оно включает несколько стадий, имеющих различную скорость протекания. При этом значительное влияние на реакцию окисления Мп (II) оказывают содержание растворенного кислорода, рН среды и температура. При значениях рН, характерных для поверхностных вод, окисление марганца протекает довольно медленно. Поэтому при попадании в водоемы железа (II) и марганца (II) сначала идет окисление и осаждение железа и лишь потом марганца. В то же время восстановление окисленных форм марганца в донных отложениях водоемов протекает легче, чем восстановление соединений железа.

Многочисленные исследования в области круговорота марганца свидетельствуют, что окисление или восстановление его соединений протекает как за счет физико-химических факторов водной среды, так и вследствие бактериальной деятельности. Доказано, что около 60 видов бактерий могут использовать Мп (II) как источник энергии, окисляя его в Мп (IV). Основная роль в окислении соединений Мп (II) принадлежит автотрофным бактериям, а в восстановлении его окисленных форм — гетеротрофным микроорганизмам.

Данные об устойчивости комплексных соединений Мп говорят о том, что их прочность намного уступает прочности, характерной для катионов других металлов, например Fe^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} и др. В валовом содержании растворенного марганца его органические ком-

плексы не являются доминирующими и не превышают 24—27 %. Этим объясняется довольно низкая степень закомплексованности Mn (II) в условиях природных вод. К тому же комплексы Mn (II) с веществами гумусовой природы характеризуются как непрочные в сравнении с такими комплексами для других металлов.

Анализ многочисленных литературных данных о соотношении растворенной и взвешенной форм марганца в речных водах показывает преобладание взвешенной (до 98 % валового содержания), как и для железа.

Установлено, что существует четкая корреляция ($r = 0,9$) между цветностью воды и содержанием в ней марганца (рис. 3.7). Также установлено, что природные органические вещества, в том числе фульвокислоты, легко растворяют пиролюзит и гаусманит, переводят их в Mn (II), с которым затем образуют комплексы. Комплексообразование марганца с растворенным органическим веществом препятствует гидролизу и осаждению соединений марганца из природных вод.

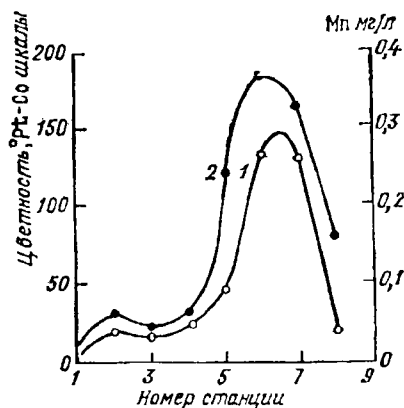


Рис. 3.7. Содержание марганца (1) в зависимости от цветности воды (2) (по П. Н. Линнику, Б. И. Набиванцу)

Цинк широко распространен в природе, его содержание в земной коре составляет $(1,0 \dots 2,0) \cdot 10^{-2} \%$ (по массе). Цинкосодержащие минералы — благородный галмей (смитсонит) ZnSO_3 , цинкит ZnO , госларит $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и др.

Эндогенный минерал цинка — сфалерит ZnS — в воде растворяется лучше, чем другие сульфиды. В зоне окисления сфалерит сравнительно легко разлагается с образованием сульфатов и карбонатов. Почти все соединения цинка, кроме фтористого цинка ZnF_2 , относительно широко растворимы в природных воде. Вследствие этого, в отличие от меди и свинца, цинк хорошо распространен в водах (занимает второе место после марганца). В речных водах его концентрация колеблется в широких пределах — от нескольких

микрограммов до десятков и реже сотен микрограммов на 1 л. В водах озер и водохранилищ этот показатель несколько ниже — не превышает нескольких десятков микрограммов на 1 л. В загрязненных тяжелыми металлами водах концентрация цинка может достигать сотен микрограммов на 1 л. Максимальные содержания цинка отмечаются в слабокислых водах рудных тел (рН от 5,5 до 6,5). В щелочных водах содержание этого элемента резко снижается по мере возрастания щелочности. При содержании цинка 10 мкг/л рН выпадения его гидроксида равняется 9,5.

Основные источники поступления цинка в поверхностные пресные воды — это процессы разрушения и растворения горных пород и минералов, главным образом сфалерита ZnS , сульфидных комплексных и железных руд. Значительное количество цинка поступает в результате хозяйственной деятельности человека. Особенно высоким содержанием этого металла характеризуются сточные воды рудообогатительных фабрик, гальванических цехов многих предприятий и т. д.

С точки зрения физиологии цинк — необходимый элемент как для человека и животных, так и для растений. В организме цинк уменьшает токсичность кадмия и меди. При недостатке цинка в растительных организмах нарушается обмен углеводов и белков, уменьшается содержание хлорофилла.

Цинк образует значительное количество комплексов различной прочности. Среди процессов, оказывающих наиболее существенное влияние на поведение цинка (II) в водных растворах, следует выделить гидролиз и комплексообразование. В результате гидролиза образуется несколько многоядерных гидрокомплексов, для природных вод наиболее характерны $[ZnOH]^+$ и в меньшей степени $[Zn(OH)_2]^0$. В составе неорганических комплексных соединений цинка при отсутствии органических лигандов преобладают карбонатные и гидрокарбонатные комплексы.

В присутствии органических лигандов степень закомплексованности Zn^{2+} значительно возрастает и достигает 85—97 % валового содержания растворенных форм цинка. Классификация возможных форм цинка в природных водах, по ряду обзорных отечественных и зарубежных работ, представлена в табл. 3.9.

Среди металлов цинк (II) по устойчивости комплексных соединений с гумусовыми веществами занимает четвертое место после Hg (II), Cu (II) и Ni (II). Прочность комплексов цинк (II) с гумусовыми веществами зависит от кислотности среды и увеличивается с возрастанием рН. Миграционная способность у цинка более высокая, чем у меди и свинца.

Подавляющая часть цинка (II) переносится речными водами во взвешенном состоянии, хотя в некоторых реках доминирующее положение занимают растворенные формы. Взвешенная форма

Таблица 3.9

Возможные физико-химические формы цинка в природных водах

Форма, размер	Пример
Взвешенная, 450 нм и более	Остается на фильтре с диаметром пор 450 нм
Простые гидратированные ионы металлов, 0,8 нм	$Zn(H_2O)_6^{2+}$
Простые неорганические комплексы, 1 нм	$Zn(H_2O)_5Cl^+$, $Zn(H_2O)_5H^+$
Простые органические комплексы, 1—2 нм	Zn-цитрат, Zn-глицинат
Стабильные неорганические соединения, 1—2 нм	ZnS , $ZnCO_3$, Zn_2SiO_4
Стабильные органические комплексы, 2—4 нм	Zn-гумат, Zn-фульват
Ионы, адсорбированные на неорганических коллоидах, 10—500 нм	$Zn^{2+}-Fe_2O_3$; $Zn^{2+}-SiO_2$
Ионы, адсорбированные на органических коллоидах	Zn^{2+} -гуминовая кислота, Zn^{2+} -органический детрит

цинка (II), как и меди, в наибольших количествах обнаруживается в речных водах горных районов; в гумидной зоне преобладают растворенные формы, среди которых высокий процент незакомплексованных ионов Zn^{2+} . В условиях водоемов замедленного стока (озера, водохранилища) роль взвешенных веществ в миграции цинка уменьшается.

Ртуть в природных условиях обнаруживается главным образом в рассеянном состоянии. Ее кларк составляет $8,3 \cdot 10^{-6} \%$. Изредка встречается в самородном виде. Из общего числа ртутьсодержащих минералов (примерно 30) наиболее распространенным является киноварь (сульфид ртути).

Ртуть относится к числу опасных загрязняющих элементов природных вод. В поверхностные воды соединения ртути попадают в результате выщелачивания горных пород (в районах ртутных месторождений), разложения водных организмов, накапливающих ртуть, которая содержится в водной среде, вулканической деятельности, со сточными водами промышленных предприятий и сельского хозяйства.

Широкое использование ртути и ее соединений обуславливает необходимость ее глубокого изучения. Огромная токсичность ртути для живых организмов, в том числе и человека, была обнаружена в 50-х годах, когда было зафиксировано массовое отравление людей (болезнь Минамата), употребивших в пищу рыбу и моллюски с вы-

соким содержанием ртути. Пары металлической ртути, попадая в организм, легко вступают в соединение с белком, солями крови и тканей, которые после этого теряют свои защитные свойства. Наибольшую опасность для водных организмов представляют продукты метилирования ртути, обладающие более выраженной растворимостью в липидах, чем неорганические соединения.

Содержание ртути в относительно чистых или слабо загрязненных поверхностных водах колеблется от 0,0001 до 2,8 мкг/л.

Для ртути характерны соединения, в которых степень ее окисления равна +2, реже +1. Ртуть (II) образует большое число комплексных соединений, обладающих сравнительно высокой прочностью, наиболее устойчивы комплексы с лигандами, содержащими атомы галогенов, азота, фосфора, серы, углерода. Важную роль в восстановлении Hg (II) до элементарной ртути играют гумусовые соединения (фульвокислоты). Влияние pH на реакцию восстановления показано на рис. 3.8.

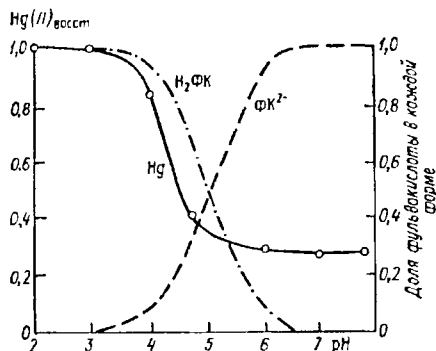


Рис. 3.8. Влияние pH и фульвокислоты (ФК) на относительное количество восстановленной ртути (II) (по П. Н. Линнику, Б. И. Набиванцу)

В отличие от других металлов ртуть (I) в водных растворах, даже в слабокислой среде, в значительной степени подвержена гидролизу (рис. 3.9.).

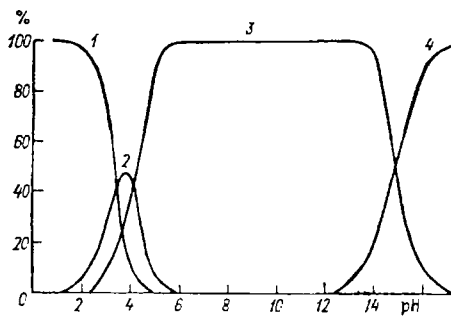


Рис. 3.9. Распределение гидроксокомплексов Hg (II) в зависимости от pH раствора (по П. Н. Линнику, Б. И. Набиванцу)

1 — Hg^{2+} ; 2 — $[HgOH]^+$; 3 — $[Hg(OH)_2]^0$;
4 — $[Hg(OH)_3]^-$

При pH среды от 6,0 до 8,0 вся растворенная ртуть входит в состав фульвокислот. В частности, в воде р. Рейн при средней концентрации 6,4 мкг/л вся ртуть находится в прочно связанном состоянии; в воде озер и рек южной части Германии в закомплексованном состоянии обнаружено более 50 % растворенной ртути (II).

Результаты многочисленных исследований показывают, что образование ртутьорганических соединений происходит с участием анаэробных организмов. Бактериальные процессы метилирования направлены на образование метилртутных соединений, во много раз более токсичных, чем неорганические соединения ртути. Интенсивность процесса метилирования ртути (II) зависит от большого числа факторов — температуры, pH и Eh среды, микробиологической активности, концентрации ртути и органических веществ как в воде, так и в донных отложениях. Данные о содержании ртутьорганических соединений в поверхностных пресных водах противоречивы. Так, в воде эстуария р. Миссисипи и болотистой местности Эверлейд (США) они составляют не более 1—2 % общего содержания растворенной ртути. Наряду с этим в некоторых речных водах на долю ртутьорганических соединений приходится до 46 %, а в поровых водах донных отложений она может достигать 65 % валового содержания растворенной ртути.

Ртуть мигрирует в речных водах преимущественно в растворенном состоянии. Однако она легко адсорбируется взвешенными веществами речного потока и донными отложениями и накапливается в них.

Радиоактивные элементы. Отличительной чертой некоторых химических элементов является неустойчивость их атомных ядер, в результате чего происходит самопроизвольный распад ядер, сопровождающийся излучением, а также образование других элементов или изотопов данного элемента. К радиоактивным элементам относятся:

1) изотопы обычных микроэлементов, встречающихся в природных водах (калия ^{40}K , рубидия ^{87}Rb , циркония ^{95}Zr , индия ^{115}In , олова ^{124}Sn и др.). Доля ^{40}K в общем содержании калия составляет всего 0,012 %, но его объемная активность — $(11,1 \dots 37) \times 10^{15} \text{ Бк/м}^3$ — создает почти весь радиоактивный фон природных вод;

2) уран и торий, образующие длинные ряды семейства радиоактивных элементов и изотопов с самой различной продолжительностью жизни — от миллиардов лет до долей секунды;

3) изотопы элементов, возникающие под действием космических лучей ^3H , ^{14}C , ^{10}Be , ^{32}Si и др.

Из радиоактивных элементов наибольший интерес представляют уран и радий. Содержание урана в природных водах колеблется от $n \cdot 10^{-8}$ до $n \cdot 10^{-2}$ г/л. Самые высокие значения содержания урана

связаны с процессами испарительного концентрирования в условиях аридной зоны. В речных водах содержание урана колеблется в пределах $(0,012 \dots 47) \cdot 10^{-6}$ г/л. Живые организмы не усваивают уран. Из-за токсичных свойств урана его предельное содержание в питьевых водах не должно превышать $5 \cdot 10^{-5}$ г/л. Радий является дочерним элементом урана. Содержание радия в природных водах колеблется от $n \cdot 10^{-14}$ до $n \cdot 10^{-8}$ г/л. Для человека радий — токсичный элемент. В водах, используемых для питьевого водоснабжения, его содержание не должно превышать $5 \cdot 10^{-11}$ г/л.

В атмосферу и гидросферу могут поступать радиоактивные элементы искусственного происхождения, образующиеся в результате испытания атомного и термоядерного оружия, а также с отходами атомной промышленности и энергетики. При распаде радиоактивного вещества его масса постепенно уменьшается. Время, по истечении которого эта масса уменьшается вдвое, называется *периодом полураспада*. Для разных радиоактивных веществ он изменяется в широких пределах от нескольких часов (^{41}Ar) до тысяч и миллиардов лет (^{238}U). Наиболее опасны радиоактивные вещества с периодом полураспада от нескольких недель до нескольких лет. Распространяясь по пищевой цепи, эти вещества с продуктами питания могут поступать в организм человека в количествах, способных причинить вред здоровью (снижение иммунитета, уменьшение продолжительности жизни, поражение генного аппарата и др.). Среди радиоактивных веществ наиболее опасны ^{90}Sr и ^{137}Cs , которые образуются при ядерных взрывах (главным образом в атмосфере), авариях на атомных электростанциях.

Наибольшее загрязнение окружающей среды было связано со взрывами в испытательных целях атомных и водородных бомб в 1954—1962 гг. После 1963 г., когда был подписан Договор о запрещении испытаний ядерного оружия в атмосфере, космическом пространстве и под водой, наша страна, США и Великобритания не проводят в атмосфере испытаний, однако некоторые другие государства их продолжают.

Радиоактивные примеси от ядерных взрывов в атмосфере переносятся воздушными потоками и выпадают на земную поверхность. Уровни загрязнения территории нашей страны (по данным наблюдений в 1975—1980 гг.) увеличивались в среднем с севера на юг и с запада на восток.

Значительный вклад в загрязнение объектов окружающей среды радиоактивными веществами внесла авария на Чернобыльской АЭС (26 апреля 1986 г.), которая по своим последствиям была отнесена к числу наиболее тяжелых за все время эксплуатации всех АЭС мира. В результате взрыва четвертого реактора ЧАЭС были повреждены и разгерметизированы тепловыделяющие элементы

конструкции, содержащие ядерное топливо (уран-235) и накопившиеся за время работы реактора радиоактивные продукты деления. Основная часть радиоактивных веществ была выброшена в течение первых 10 дней. Самая мощная радиоактивная струя наблюдалась в северном направлении первые 2—3 дня (27 апреля уровень радиации достигал 1000 мР/ч, высота струи 1200 м; 28 апреля уровень радиации составил 500 мР/ч на высоте 200 м и расстоянии от места аварии 5—10 км).

В начальный период и в первый год после аварии проводился широкомасштабный анализ проб на короткоживущие изотопы: нептуний-239, иод-131, -132, теллур-132, а также лантан-140, барий-140, цирконий-95, ниобий-95, рутений-103, -106, цезий-134; в последующие годы — в основном на долгоживущие изотопы: цезий-137, стронций-90, плутоний-239, -240.

По данным научных зарубежных изданий и данным Международного агентства по атомной энергии (МАГАТЭ) радиоактивные воздушные массы, пройдя территорию СССР, достигли 27—28 апреля 1986 г. достигли территории Польши, Германии, Скандинавии, затем наблюдались во Франции, Австрии, Италии и других странах Европы, а позднее и в некоторых странах Азии и Северной Америки.

Наиболее существенный вклад в повышение уровня радиации внесли изотопы иод-131, теллур-132, цезий-137 особенно в зонах выпадения ливневых дождей. Общее относительное количество цезия-137, выпавшего за пределами СССР, составило, по разным оценкам, 4—6 % его первоначального количества в реакторе.

Изучение радиоактивной обстановки на европейской части нашей страны показало, что общая площадь радиоактивного загрязнения, ограниченная изолинией 0,2 мР/ч, превысила в первые дни 200 тыс. км². По состоянию на 10 мая 1986 г. основная зона загрязнения с уровнями радиации более 5 мР/ч составляла около 3000 км², были обнаружены также отдельные зоны с более высоким содержанием цезия-137 (например, на стыке Могилевской, Гомельской и Брянской областей, южнее городов Орла, Тулы, в районе города Пинска, Ровно и др.). По состоянию на декабрь 1989 г. общая площадь зон с уровнем загрязнения цезием-137 выше 15 Ки/км² составила более 10 тыс. км², с уровнем загрязнения более 5 Ки/км² — 28 тыс. км², а выше 1 Ки/км² — около 100 тыс. км².

При аварии на ЧАЭС возникли условия, когда радиоактивные продукты могли поступать в водные объекты как в результате непосредственного осаждения на водную поверхность (с сухими и влажными выпадениями), так и с поверхностным и подземным стоком с загрязненной территории. Максимальные концентрации радионуклидов в поверхностных водах наблюдались в первые дни после ава-

рии (табл. 3.10). По окончании периода активного аэрозольного загрязнения атмосферы содержание радионуклидов в воде рек резко снизилось.

Таблица 3.10

Максимальные уровни (10^9 Ки/л) загрязнения водных объектов
(по Ю. А. Изразлю и др.)

Река	Дата	^{131}I	^{140}Ba	^{95}Zr
Припять	2.05.86	120	60	42
Тетерев	3.05.86	54	34	39
Ирпень	6.05.86	50	30	22

Водохранилища Днепровского каскада (Киевское, Каневское и др.) подверглись радиоактивному загрязнению сразу после аварии за счет осадения радионуклидов из атмосферы на их водную поверхность, а также за счет поступления с загрязненными водами рек. Для примера в табл. 3.11 приведен изотопный состав воды, отобранной в период аэрозольного загрязнения из Киевского водохранилища. Донные отложения в Киевском водохранилище были наиболее загрязненными на участке, прилегающем к устью р. Припять. Плотность загрязнения донных отложений водохранилищ цезием-137 (Ки/км²) в 1988 г. составляла: Киевского — 4,5; Каневского — 1,4; Кременчугского — 0,25; Днепродзержинского — 0,12; Запорожского — 0,08; Каховского — 0,07.

Таблица 3.11

Концентрация радионуклидов (10^9 Ки/л) в пробе воды
из Киевского водохранилища (с. Лютеж),
отобранной 1 мая 1986 г. (по Ю. А. Изразлю и др.)

Вид пробы	^{132}I	^{131}I	^{103}Ru	^{140}Ba	^{137}Cs	^{95}Zr	^{95}N	^{144}Ce	^{141}Ce
Взвесь	12,2	4,4	17,2	13,3	0,95	14,2	13	11,4	13,9
Раствор	1,6	3,8	0,4	2,5	0,25	0,2	0,17	—	—

В Черном море максимальный зарегистрированный уровень загрязнения поверхностного слоя воды цезием-137 в 1986 г. составил $1,4 \cdot 10^{-11}$ Ки/л, в Балтийском море — $1 \cdot 10^{-11}$ Ки/л (лето 1986 г.).

Наблюдение за концентрацией стронция-90 в воде скважин, пробуренных вблизи ЧАЭС на глубину водоносного горизонта, показали, что она не превышает фоновых значений ($5 \cdot 10^{-10}$ Ки/л).

Глава 4

ФОРМИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПРИРОДНЫХ ВОД

Природные воды, являющиеся носителями вещества и энергии, выступают в качестве наиболее динамичного агента, связывающего природные объекты основных географических оболочек Земли — атмосферы, литосферы, биосферы. При этом поверхность суши является зоной, характеризующейся наивысшими концентрациями вещества и солнечной энергии, наибольшей интенсивностью биогенных процессов, сферой активной хозяйственной деятельности человека. Все это порождает огромное разнообразие условий, факторов, процессов, формирующих химический состав и тип природных вод.

Среди факторов, определяющих формирование химического состава природных вод, следует различать главные и второстепенные, а также прямые и косвенные. Прямыми называются такие, которые непосредственно влияют на состав воды (почвы, горные породы); к косвенным относятся те факторы, которые действуют опосредованно, то есть через посредство других (прямых) факторов. К главным факторам относятся те, которые определяют состав вод, то есть способствуют формированию вод конкретного гидрохимического типа (хлоридного, сульфатного и т. д.). Второстепенные же факторы способствуют появлению в воде компонентов, придающих конкретному типу воды некоторые особенности, но тип воды при этом не меняется.

По характеру воздействия факторы, определяющие формирование химического состава природных вод, целесообразно разделить на следующие группы:

- 1) физико-географические (рельеф, климат, испарение, выветривание, почвенный покров);
- 2) геологические (состав горных пород, тектоническое строение, гидрогеологические условия);
- 3) физико-химические (химические свойства элементов, кислотно-щелочные и окислительно-восстановительные условия, смешение вод и катионный обмен);
- 4) биологические (деятельность растений и живых организмов);
- 5) искусственные, или антропогенные (все факторы, связанные с деятельностью человека).

Состав природной воды определяет предшествующая ему история, то есть путь, совершенный водой в процессе круговорота. Количество и состав растворенных в воде веществ зависят от тех веществ, с которыми она соприкасалась и взаимодействовала, и от условий, в которых происходило это взаимодействие. Основное

преобразование воды начинается после ее выпадения на земную поверхность. Просачиваясь через растительность и почву, вода обогащается солями и органическими веществами, меняет свой газовый состав. Фильтруясь через подстилающие горные породы, вода продолжает трансформировать свой состав. Дальнейшее преобразование химического состава воды зависит от того, куда она в конечном счете попадает — в реки, озера, водохранилища, моря или в более глубокие слои земли.

Характер формирования природных вод зависит от сочетания и последовательности проявления указанных факторов. Их роль для поверхностных и подземных вод неодинакова. Например, физико-географические и биологические факторы в наибольшей степени влияют на состав поверхностных вод и являются второстепенными при формировании подземных вод.

4.1. Физико-географические факторы

Рельеф. Рельеф является косвенным фактором формирования состава вод. Он оказывает влияние на условия водообмена, от которых зависят минерализация и химический состав природных вод. Степень расчлененности рельефа определяет поверхностный сток и дренированность подземных вод. Рельеф перераспределяет выпадающие на земную поверхность осадки. На возвышенностях и их склонах усиливается поверхностный сток, а условия питания подземных вод ухудшаются. В пониженных формах рельефа поверхностный сток наоборот замедляется, вследствие чего увеличивается инфильтрация воды в почву. С рельефом местности связаны солевой режим почв, заболоченность местности, обуславливающая специфический состав вод.

Климат. Климат прежде всего определяет метеорологические условия, от которых зависит водный режим поверхностных и подземных вод. К основным метеорологическим элементам, воздействующим на состав природных вод, относятся атмосферные осадки, температура и испарение.

Первая стадия формирования химического состава природных вод осуществляется в атмосфере. Из всех природных вод наиболее быстрые изменения минерализации и состава во времени и пространстве наблюдаются у атмосферных осадков. И тем не менее, несмотря на такую неустойчивость, состав осадков является в общем характерным для данной местности, отражая тип ее географического ландшафта. Минерализация атмосферных осадков, как правило, ниже минерализации речных и озерных вод (см. главу 6). Выпадающие осадки обычно уменьшают минерализацию поверхностных и подземных вод. Однако минеральные соли, содержащиеся

в атмосферных осадках, в той или иной степени оказывают влияние на формирование химического состава поверхностных вод. Это влияние бывает особенно заметным на слабоминерализованных водах. В так называемых ультрапресных (весьма пресных) водах ионы хлора иногда целиком имеют атмосферное происхождение.

Влияние температуры воздуха может отражаться на составе вод как самосадочных озер, так и пресных поверхностных вод. В последнем случае изменение состава воды совершается в результате выпадения из нее карбонатов кальция при повышении температуры. Поэтому летом в условиях жаркого климата может происходить садка кальцита в мелководных хорошо прогреваемых водоемах.

Химический состав вод изменяется также под влиянием низких температур в процессе промерзания. При кристаллизации льда выделяются труднорастворимые соединения, а в растворах сохраняются наиболее легко растворимые при низких температурах соединения, к которым принадлежат хлориды кальция, магния и натрия.

Испарение — один из мощных факторов формирования минерализации и химического состава поверхностных и грунтовых вод. Наиболее действенным этот фактор становится в тех районах, где отношение суммарного испарения к сумме атмосферных осадков оказывается самым высоким, то есть в области пустынь, полупустынь и сухих степей. В засоляющихся под влиянием испарения поверхностных водоемах происходит выпадение солей (минералообразование), сначала менее, а потом более растворимых. В результате этого гидрокарбонатные воды преобразуются сначала в сульфатные, а затем сульфатно-хлоридные и даже хлоридные.

В засушливой зоне земного шара процесс испарения обуславливает постепенное концентрирование солей в грунтовых водах. Это явление хорошо прослеживается на примере грунтовых вод, формирующихся в замкнутых межгорных впадинах.

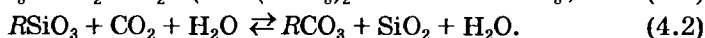
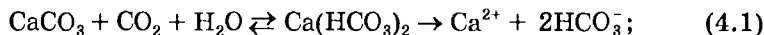
Выветривание. Это совокупность процессов разрушения горных пород, находящихся на земной поверхности или вблизи нее, под влиянием колебаний температуры, химического воздействия атмосферных осадков, воды и живых организмов. Различают физическое, химическое и биологическое выветривание.

Физическое выветривание происходит главным образом под влиянием колебаний температуры и неравномерного нагревания пород солнечными лучами. Оно приводит к механическому раздроблению пород на различного размера обломки без изменения их химического состава. В областях, где температура опускается ниже нуля, разрушение пород происходит за счет расширения льда при замерзании воды.

Химическое выветривание горных пород складывается из следующих процессов: растворения, гидролиза, гидратации, окисления. Все перечисленные процессы являются экзотермическими, то есть протекают с выделением тепла. Процессы растворения играют большую роль при выветривании некоторых осадочных пород, например известняков, доломитов и гипсоносных пород. Значительно сложнее вопрос о растворимости магматических пород, так как при действии на них воды практически невозможно отделить процессы простого растворения от гидролитических процессов. Продукты выветривания магматических пород можно разделить на три типа: 1) остаточные образования, 2) переотложенные осадки, 3) растворимые соли. Последние как раз и формируют ионный состав вод современной коры выветривания изверженных пород.

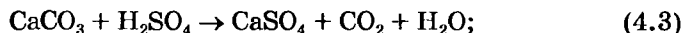
Различают два вида химического выветривания: углекислотное и сернокислотное. Интенсивность углекислотного выветривания определяется концентрацией CO_2 в водах, однако не вся углекислота способна взаимодействовать с породой, а только та ее часть, называемая агрессивной углекислотой, которая является избыточной по отношению к равновесному содержанию кальция.

Сущность углекислотного выветривания заключается в протекании реакции



Если углекислотному выветриванию подвергается кальциевый силикат, то, как видно из реакции (4.2), образуется слабо растворимый CaCO_3 , однако под воздействием продолжающегося процесса углекислотного выветривания образуется более растворимое соединение кальция в соответствии с реакцией (4.1).

Основным агентом сернокислотного выветривания является серная кислота, образующаяся при окислении сульфидов (например, FeS_2). Сернокислотное выветривание осуществляется по схеме



В горных породах сульфиды имеют спорадическое распространение, и поэтому сернокислотное выветривание интенсивно проявляется местами, в зонах сульфидного оруденения. Специфической особенностью вод этой зоны является сильная кислотность и высокое содержание металлов Fe, Al, Cu и др.

Биологическим выветриванием называют процесс механического разрушения и химического изменения минералов горных пород под воздействием поселившихся на них организмов, продуктов

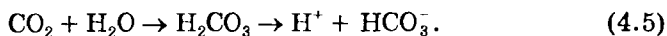
их жизнедеятельности и продуктов разложения органических остатков. Важный агент выветривания — растительность.

Особенно интенсивно выветривание протекает там, где количество атмосферных осадков превышает испаряемость, а температура достаточно высока. Здесь создается мощная концентрация организмов, которые выделяют органические кислоты, активно способствующие преобразованию кристаллических решеток первичных минералов. Гумусовые кислоты имеют большое значение для формирования состава природных вод. Они наряду с диоксидом углерода придают воде свойства агрессивности к горным породам не только карбонатным, но и изверженным. Это значит, что состав природных вод обуславливается не простыми абиотическими реакциями гидролиза и растворения, а более сложным, хотя и более быстро протекающим процессом.

Почвы. Почвы, как известно, обогащают воду ионами, газами, органическим веществом. Вода в почве находится в пленочной, капиллярной и гравитационной формах. Способность почвенного раствора и фильтрующихся через почву атмосферных осадков растворять породы является одним из важнейших свойств почвы, влияющих на формирование химического состава природных вод.

Влияние почвенного покрова на формирование вод двояко: с одной стороны, почвы могут увеличивать минерализацию фильтрующихся через них атмосферных осадков, а с другой — изменять уже сложившийся химический состав грунтовых вод, вступающих с почвами во взаимодействие. Количественная сторона этих процессов определяется типом почв. Если вода просачивается через бедные солями торфянистые, тундровые или болотные почвы, то она обогащается органическим веществом и лишь в очень малой мере — ионами. Примерно то же самое наблюдается в подзолистых почвах. Значительно больше солей отдают в воду черноземные и каштановые почвы. И особенно сильно воздействуют на минерализацию фильтрующихся вод солончаковые почвы.

В ходе просачивания воды через почву изменяется также состав растворенных газов. Содержание кислорода при этом уменьшается, а количество диоксида углерода увеличивается за счет его выделения при дыхании живых организмов, корневой системы и биохимического разложения органических веществ. Выделяющаяся углекислота служит источником образования гидрокарбонатных ионов:



При взаимодействии грунтовых вод с почвами кроме выщелачивания солей происходит преобразование состава воды под влиянием ионного обмена, процессов минералообразования или замеще-

ния уже имеющихся в почвах минералов другими. Интенсивность преобразования зависит от типа почвы, от содержания в ней коллоидов, обладающих способностью адсорбировать ионы, а также обменивать поглощенные ионы на ионы водных растворов.

Поглощенный комплекс почв (ПК), особенно его коллоидная фракция (диаметр частиц менее 0,1 мкм), определяет ее *поглощающую способность*. Почвы средних широт, например черноземы, имеют в составе поглощенного комплекса обычно на первом месте кальций, на втором — магний. В меньших количествах присутствуют другие катионы. Почвы северных широт сильно выщелочены, и в поглощенный комплекс их наряду с Na^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+} входят ионы водорода.

По выражению В. И. Вернадского, почвенные растворы определяют характер всех поверхностных вод биосферы и, в частности основную часть солевого состава речных вод.

4.2. Геологические факторы

Горные породы — ведущий фактор формирования минерализации и химического состава природных вод. В водоносных горизонтах, заключенных в осадочных толщах, обогащение вод ионами осуществляется непосредственно за счет выщелачивания растворимых минералов, находящихся в породах. Большое значение при этом имеет состояние водоносной толщи. При одном и том же минеральном составе рыхлая или сильно трещиноватая порода будет в большей степени отдавать в воду ионы, чем порода плотная или монолитная. Кроме того, при медленной циркуляции воды, имеющей место в мелкозернистой, содержащей коллоиды среде, формирование химического состава усложняется катионным обменом и другими сопутствующими явлениями. В последнем случае вопрос о происхождении тех или иных ассоциаций ионов (солей) в воде не может быть решен путем простого сопоставления химического состава воды с химическим составом вмещающей породы.

Главнейшими растворимыми минералами, определяющими в основном химический состав природных вод, являются галит NaCl , гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, кальцит CaCO_3 , доломит $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. Такие хорошо растворимые минералы, как мирабилит, астраханит, глауберит, имеют узко локальное распространение.

Залегающая на глубине каменная соль обогащает воды хлоридами натрия. Минерализация в этом случае резко повышается. Хлоридные натриевые высокоминерализованные воды и рассолы встречаются во многих районах земного шара. Их развитие совпадает с распространением соленосных фаций, при выщелачивании которых они и образуются.

Наличие в недрах гипсоносных фаций служит причиной появления сульфатных кальциевых вод. Минерализация этих вод обычно 2—3 г/л, что определяется растворимостью гипса. В концентрированном растворе хлористого натрия растворимость возрастает до 6—7 г/л. Воды с преобладанием ионов SO_4^{2-} и Ca^{2+} встречаются очень редко, так как гипсоносные отложения часто сопровождаются соленосными.

Гидрокарбонатные кальциевые воды чаще всего образуются при растворении карбонатов кальция, которые широко распространены в природе (известняки, известковый цемент в песчаниках, известковистые почвы и т. д.). В отсутствие уголекислоты растворимость CaCO_3 в нормальных условиях составляет всего 13 мг/л. Растворимость карбонатов щелочноземельных металлов резко возрастает при наличии в воде CO_2 . В присутствии больших количеств уголекислоты растворимость CaCO_3 может превосходить 1 г/л (углекислые минеральные воды).

Гидрокарбонатные кальциевые воды имеют региональное распространение в массивах изверженных пород, не содержащих карбонатов. В результате уголекислотного выветривания кальциевых полевых шпатов (анортита), входящего в состав изверженных пород, воды снабжаются гидрокарбонатами кальция, причем в этом случае Ca^{2+} берется из породы, а HCO_3^- образуется из диоксида углерода воздушного и биохимического происхождения.

Гидрокарбонатные магниевые воды среди осадочных пород встречаются как исключение ввиду редкого нахождения минералов соответствующего состава. В доломитовых $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ толщах формируются обычно гидрокарбонатные магниево-кальциевые или кальциево-магниевые воды. Ярковыраженные магниевые воды образуются путем уголекислотного выветривания богатых магнием изверженных пород (перидотиты, габбро, дуниты). В обычных условиях их минерализация не превосходит 0,5—0,6 г/л.

Происхождение гидрокарбонатных натриевых (содовых) вод представляется более сложным. Их появление в осадочных и изверженных породах нельзя объяснить процессами растворения или выщелачивания содоносных пород или пластовых ископаемых залежей соды, поскольку последние пока известны только в одном пункте земного шара (штат Вайоминг, США).

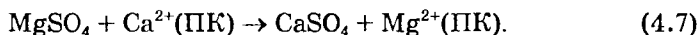
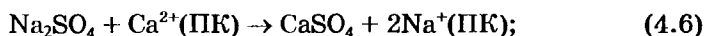
Содовые воды ($\text{HCO}_3^- > \text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+}$) чаще всего формируются при выветривании содержащих натрий массивно-кристаллических и осадочных пород. При этом анионы HCO_3^- , возникая путем растворения в воде CO_2 , имеют главным образом биохимическое и частично воздушное происхождение. Появление ионов натрия в сочетании с HCO_3^- наблюдается при выветривании натриевых полевых шпа-

тов, полимиктовых песчаных отложений, аркозовых песков и других пород подобного состава. В условиях засушливого климата содовые воды, накапливаясь в бессточных впадинах, концентрируются до стадии насыщения, в результате чего формируются содовые самосадочные озера (Кулундинская и Барабинская степи).

В осадочных толщах содовые воды могут получаться в результате катионного обмена. Точно так же воды сульфатные натриевые и сульфатные магниевые преимущественно формируются путем катионного обмена (см. раздел 4.3, „Катионный обмен”).

Такие геологические факторы, как *тектоника и гидрогеология* района, играют существенную роль при формировании химического состава в основном подземных вод. Для поверхностной гидросферы эти факторы являются второстепенными.

Геологическая история формирования подземных вод начинается с момента захоронения морских вод в древних бассейнах осадко-накопления. При этом происходит некоторое изменение химического и изотопного состава океанической воды. Ионы Ca^{2+} поступают в бассейны с речным стоком, а также в составе поглощенного комплекса (ПК) с глинистым материалом, приносимым ветром и водой (в виде CaCO_3). Преобразование вод происходит по схеме:



Поступающие в раствор ионы Ca^{2+} ведут к осаждению гипса и выведению из раствора ионов кальция и SO_4^{2-} . Начинается процесс метаморфизации, при котором происходит дальнейшее преобразование состава захороненных вод. Метаморфизация идет по различным схемам в зависимости от термодинамических условий, состава пород и состава исходной воды. В результате формируются воды разнообразных гидрохимических типов.

4.3. Физико-химические факторы

Химические свойства элементов. Обогащение природной воды тем или иным элементом определяется не только его общим содержанием в породах и почвах, но и миграционной способностью, то есть способностью к перемещению, зависящей от физико-химических констант данного иона и условий среды, в которой происходит миграция. А. Е. Ферсман различает внутренние и внешние факторы миграции, сочетание которых и определяет поведение химических элементов в природных водах. К внутренним факторам относятся такие характеристики элементов, как валент-

ность, ионные радиусы, ионные потенциалы, к внешним — энергетика Земли, состав атмосферы, биогенные условия и климат.

От валентности и ионных радиусов зависит поведение ионов в водных растворах. Как правило, чем больше валентность металлов, тем менее растворимые соединения они образуют, тем, следовательно, ниже их миграционная способность. Одновалентные щелочные металлы образуют, как правило, легкорастворимые соединения (NaCl , Na_2SO_4 , Na_2CO_3), двухвалентные щелочноземельные — менее растворимые соединения (CaCO_3 , CaSO_4 , MgCO_3). Еще менее растворимы соединения трехвалентных металлов, таких как Al^{3+} , Fe^{3+} . Однако существуют и исключения: например, MgSO_4 — хорошо растворимая соль, а AgCl растворяется плохо. Разновалентные ионы одного и того же химического элемента характеризуются различной подвижностью в водной среде.

Подвижность гидратированных ионов тем больше, чем меньше ионные радиусы и валентность. Если принять во внимание значения указанных параметров, то можно составить следующие ряды ионов по убыванию миграционной способности: $\text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{CO}_3^{2-}$; $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$. Однако в зависимости от характера среды подвижность ионов резко меняется. Так, нитраты вследствие процессов денитрификации обычно целиком усваиваются растениями. Только в специфических условиях они способны накапливаться в грунтовых водах. Вследствие поглощения калия растениями и животными его подвижность значительно ниже подвижности кальция и магния.

Миграционная способность элементов существенно зависит от значения pH, при котором начинается выпадение гидроксидов. Многие химические элементы подвижны в широком диапазоне pH и могут интенсивно мигрировать как в кислой, так и в щелочной среде (натрий, калий, цезий, литий, рубидий, фтор, хлор, бром, иод и др.). В разбавленных растворах осаждение начинается при более высоких pH.

Окислительно-восстановительные процессы. На миграционную способность элементов, на их рассеяние и концентрацию оказывают существенное влияние окислительно-восстановительные процессы. Различают окислительную и восстановительную обстановки. Все разновидности окислительной обстановки характеризуются присутствием в водах свободного кислорода атмосферы. Кроме кислорода, окислителями могут быть элементы, находящиеся в высоких степенях окисления, такие как Fe^{3+} , Mn^{4+} , S^{6+} , Cu^{2+} и другие, а также азотная кислота и ее соли, концентрированная серная кислота и другие соединения, способные принимать электроны. В зоне окисления сульфидных месторождений в среде с pH 1—2 железо может быть в двухвалентной форме. В окислительной среде сера,

хром, ванадий образуют растворимые соединения — сульфаты, хроматы, ванадаты. Железо и марганец образуют труднорастворимые соединения Fe^{3+} и Mn^{4+} , что объясняет их низкую миграционную способность в окислительной обстановке. Таким образом, главный критерий окислительной обстановки — присутствие свободного кислорода в водах. Если свободный кислород отсутствует, то показателем окислительных обстановок является трехвалентное железо.

Для подземных вод устанавливается на определенной глубине „кислородная поверхность”, глубже которой вода уже не содержит свободного кислорода. Глубина залегания этой поверхности в условиях интенсивного и более или менее продолжительного водообмена в породах, не содержащих органических веществ (нефть, уголь и пр.), достигает сотен метров, а в отдельных случаях 1 км и более, считая от уровня подземных вод.

В восстановительной обстановке кислород отсутствует. Появляются такие газы, как NH_3 , H_2S . Важнейшими агентами восстановительных реакций в природных водах являются микроорганизмы, разлагающие органическое вещество. В условиях восстановительной среды трехвалентное железо и четырехвалентный марганец переходят в двухвалентную форму, сульфаты переходят в сульфиды. Присутствие в водах H_2S приводит к осаждению металлов, образующих нерастворимые сульфиды, то есть PbS , ZnS , CuS , Ag_2S и др. Щелочные и щелочноземельные металлы (Na , K , Ca , Mg) очень легко теряют свои валентные электроны и переходят в состояние положительно заряженных катионов, поэтому они являются также сильными восстановителями. Они разлагают воду, выделяя из нее водород. Таким образом, главным критерием восстановительной обстановки служит отсутствие свободного кислорода и двухвалентное состояние железа.

Способность к окислению и восстановлению характеризуется измеряемым в вольтах *окислительно-восстановительным потенциалом* (Eh) атомов, молекул и ионов относительно какой-либо стандартной окислительно-восстановительной реакции, потенциал которой равен нулю. Стандартной реакцией принято считать переход водорода из газообразного состояния в состояние иона ($\text{H}_2 - 2e^- = 2\text{H}^+$). Например, при окислении ион гидроксида железа Fe^{2+} переходит в ион гидроксида железа Fe^{3+} , отдавая свой электрон. При этом раствор гидроксида железа Fe^{3+} будет обладать более высоким электрическим потенциалом, чем раствор гидроксида железа Fe^{2+} .

Стандартным (нормальным) потенциалом (E°) называется такое значение Eh , при котором активности всех участвующих в окислительно-восстановительной реакции компонентов равны единице.

Значения стандартных электродных потенциалов элементов имеют тесную связь со значениями их электроотрицательности. Большим значениям электроотрицательности соответствуют и большие электродные потенциалы.

Показатель Eh может быть положительным или отрицательным. В первом случае это означает, что рассматриваемая система является более окисленной по сравнению со стандартной водородной системой, во втором она принадлежит к более восстановительной системе, чем стандарт.

Данные о Eh природных вод позволяют судить о миграционной способности отдельных элементов и, в частности, об их концентрации и рассеянии. Так, низкое значение Eh в северных болотах, в некоторых подземных водах определяет возможность миграции в них железа в форме Fe^{2+} . И наоборот, в содержащих кислород почвенных и грунтовых водах степей и пустынь железо находится только в форме Fe^{3+} , образуя труднорастворимые минералы.

Линии на рисунке 4.1 показывают границы существования воды. За пределами этих границ вода будет либо окисляться (верхняя), либо восстанавливаться (нижняя)

В природных водах Eh колеблется от +700 до -500 мВ (рис. 4.1). Поверхностные и грунтовые воды, содержащие свободный кислород, характеризуются узким интервалом Eh от +150 до +700 мВ. Трещинно-грунтовые воды изверженных пород на глубине 250—

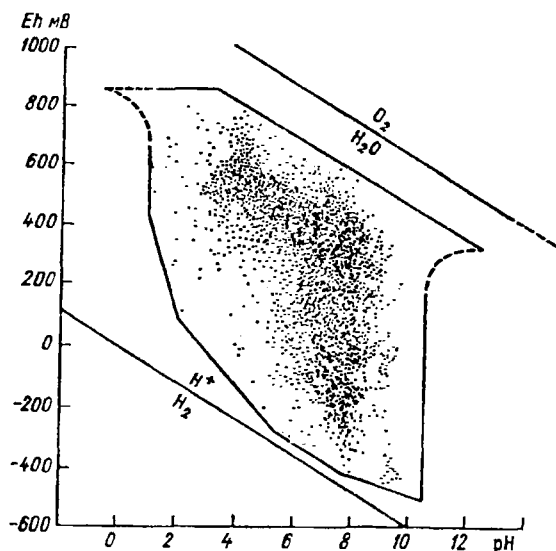


Рис. 4.1. Распределение значений Eh и pH природных водных сред (по Баас-Беккингу)

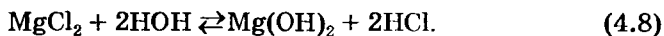
300 м имеют Eh более 0. Подземные воды, связанные с нефтяными залежами, характеризуются значениями Eh ниже 0, иногда до -500 мВ; в этих условиях развиваются процессы восстановления Fe^{3+} , SO_4^{2-} и других элементов.

Реальные значения Eh растворов могут значительно отличаться от стандартных потенциалов. При довольно больших различиях E° разных окислительно-восстановительных пар соотношения их Eh нередко при изменении условий остаются близкими. Например, E° реакции окисления $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^- (+771 \text{ мВ})$ в сильно кислой среде значительно выше, чем E° окисления $Cu^+ \rightarrow Cu^{2+} + e^- (+167 \text{ мВ})$, то есть одновалентная медь окисляется легче, чем двухвалентное железо. В нестандартных условиях, то есть при различных рН, температуре и концентрации, значения Eh для обеих реакций будут разными, но в любом случае одновалентная медь будет окисляться легче двухвалентного железа, то есть при более низком Eh . Поэтому значения стандартных потенциалов E° можно использовать для определения соотношения элементов с различной степенью окисленности.

От Eh зависит общая направленность процессов преобразования химического состава воды, протекающих при участии живых организмов. В связи с этим Eh является показателем, обуславливающим специфику сложных равновесий природных вод: порода $\rightarrow$ вода $\rightarrow$ газ $\rightarrow$ живое вещество.

Гидролиз солей и факторы, его определяющие. Многие вещества вступают в реакцию обменного разложения, называемую гидролизом. При гидролизе имеет место сдвиг равновесия диссоциации воды $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ за счет связывания одного из ее ионов ионами растворенного вещества и образования малодиссоциированного или труднорастворимого продукта. Следовательно, гидролиз — это химическое взаимодействие ионов растворенной соли с водой, сопровождающееся изменением реакции среды. Ввиду обратимости гидролиза равновесие этого процесса зависит от всех факторов, влияющих на равновесие ионного обмена. В частности, оно сильно (иногда практически полностью) сдвигается в сторону разложения соли, если продукты разложения (чаще всего в виде основных солей) труднорастворимы.

Гидролизу подвержены соли слабых кислот и слабых оснований, слабых кислот и сильных оснований, сильных кислот и слабых оснований. Соли, образованные сильной кислотой и сильным основанием, гидролизу не подвергаются. Например, при гидролизе хлористого магния $MgCl_2$



Идет связывание OH^- , и равновесие сдвинуто в сторону накопления ионов водорода; раствор становится кислым. Вот почему природные воды, содержащие большие концентрации MgCl_2 , обладают агрессивностью по отношению к бетону (магнелиевая агрессия).

Влияние гидролизующихся солей на pH растворов. Способность кислот и оснований к отдаче ионов H^+ и OH^- характеризуется константами диссоциации этих кислот и оснований $K_{\text{дис}}$. Кислоты по способности снижать pH природных вод можно расположить следующим образом:

Кислоты $\text{HCl} > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{H}_3\text{AsO}_4 > \text{HF} >$

$K_{\text{дис}}^{25^\circ}$ $1 \cdot 10^7 \quad 1 \cdot 10^3 \quad 6 \cdot 10^{-3} \quad 6,6 \cdot 10^{-4}$

Кислоты $> \text{H}_2\text{CO}_3 > \text{H}_2\text{S} > \text{H}_3\text{BO}_3 > \text{H}_4\text{SiO}_4$

$K_{\text{дис}}^{25^\circ}$ $4,5 \cdot 10^{-7} \quad 6 \cdot 10^{-8} \quad 6 \cdot 10^{-10} \quad 2,2 \cdot 10^{-10}$

Основания по способности повышать pH природных вод располагаются в следующий ряд:

Основания $\text{NaOH} > \text{LiOH} > \text{Ca(OH)}_2 > \text{Mg(OH)}_2 > \text{Fe(OH)}_2 > \text{NH}_4\text{OH}$

$K_{\text{дис}}^{25^\circ}$ $5,9 \quad 6,75 \cdot 10^{-1} \quad 4,3 \cdot 10^{-2} \quad 2,5 \cdot 10^{-3} \quad 1,3 \cdot 10^{-4} \quad 1,8 \cdot 10^{-5}$

Если в природной воде присутствуют сильные катионогенные элементы (Na^+ , K^+) и анионы слабых кислот (HCO_3^{2-} , CO_3^{2-} , HS^- , H_2BO_3^- , H_3SiO_4^- и др.), происходит гидролиз этих анионов, который сопровождается разложением воды и связыванием иона H^+ в слабодиссоциирующее соединение. В результате активность иона OH^- становится больше активности H^+ . Отсюда вытекает важный вывод: интенсивность возрастания pH в реакциях гидролиза анионов увеличивается с уменьшением константы диссоциации кислоты.

Интенсивность увеличения pH при гидролизе анионов возрастает с температурой. Этому способствуют разнонаправленные явления — увеличение ионного произведения воды и уменьшение констант диссоциации некоторых кислот. Так как в природных водах среди анионов слабых кислот преобладает ион HCO_3^- , то обычно предполагается, что щелочность природных вод создается в основном гидролизом карбонатных ионов.

Для формирования кислотно-щелочных условий большое значение имеет и гидролиз катионов. Если в природной воде присутствуют анионы сильных кислот и элементы с малыми значениями $K_{\text{дис}}$ гидроксидов или комплексных гидроксисоединений, то происходит гидролиз катиона, в результате которого происходит связывание иона OH^- . Активность иона H^+ становится больше активности OH^- , и уменьшается pH раствора. Отсюда вытекает также важный

вывод: уменьшение рН в реакциях гидролиза катионов тем сильнее, чем меньше константа диссоциации основания. Интенсивность снижения рН при гидролизе катионов возрастает с ростом температуры природных вод. Помимо увеличения ионного произведения воды, этому способствует уменьшение констант диссоциации некоторых оснований: $Mg(OH)_2$, $Ca(OH)_2$ — с ростом температуры.

Реакции гидролиза играют очень важную роль в формировании ионно-солевого состава природных вод. Эти реакции приводят к разложению сложных породообразующих минералов и их превращению в менее растворимые (преимущественно глинистые) соединения путем замещения катионов породы на водородный ион воды.

Смешение вод. Смешение вод в природе представляет собой очень распространенное явление. При этом быстро протекающем процессе могут одновременно захватываться очень большие объемы взаимодействующих вод. Данный процесс иногда неверно называют *метаморфизацией вод*. Впервые детальные исследования процесса смешения подземных вод выполнил в 1909 г. А. Н. Огильви при изучении причин загрязнения кисловодского нарзана. Им было установлено и показано методом математического анализа, что при смешении двух различных вод (пресной и минеральной) получается серия промежуточных вод, по составу подчиняющаяся уравнению прямой вида

$$y = ax + b, \quad (4.9)$$

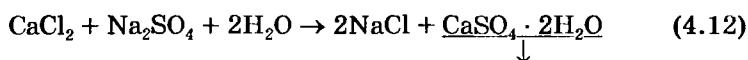
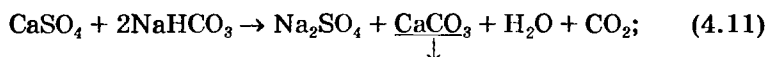
где x и y — содержание двух каких-либо составных частей в данном объеме воды; a и b — постоянные параметры, общие для данной пары составных частей и для всей группы вод, получаемых при смешении двух основных вод.

В 1925 г. весьма обстоятельное изучение процесса смешения вод провел В. П. Шишочкин. Он предложил аналитические уравнения этого процесса и графические способы их решения.

Опыты по исследованию процесса смешения, поставленные в 1961 г. Л. С. Балашовым, а затем в 1965—1971 гг. А. М. Никаноровым и Л. Е. Сокирко, показали, что вывод А. Н. Огильви о строгом подчинении смешения вод уравнению прямой справедлив лишь в ограниченных пределах даже для случаев, когда одним из компонентов смешения является слабоминерализованная вода. Вероятной причиной отклонения этого процесса от прямолинейного закона является осаждение соли из смешивающихся растворов. В процессе смешения природных вод компоненты одной воды (P_1) взаимодействуют с таковыми другой воды (P_2). В результате образуется вода иного состава (P_3) и может выпасть твердый осадок (T_s). Подобное взаимодействие изображается так:



Характер взаимодействия определяется минерализацией и химическим составом смешивающихся вод. Интенсивное выпадение осадка происходит при смешивании вод, содержащих несовместимые соли-антагонисты, например NaHCO_3 и CaSO_4 , Na_2SO_4 и CaCl_2 . В результате реакций



формируется новая вода, не похожая на исходные воды.

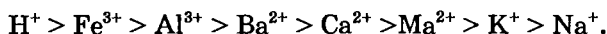
Впервые в 1925 г. В. П. Шишочкиным, а затем А. Д. Деспиллером аналитическим путем было показано, что линейные графики типа прямой А. Н. Огильви можно получить не только в случае смешения вод или разбавления пресными водами, но и в случае испарения, растворения солей, ионообмена и резкого превалирования одного из ионов в составе суммы ионов того же знака. В то же время сочетание процессов, хотя и выражающихся порознь линейными графиками, исключает получение линейных функций этого типа.

Существуют различные способы графического выражения явлений смешения природных вод. В качестве примеров приведены графики смешения двух и трех типов природных вод (рис. 4.2—4.4). Явление смешения вод имеет место в реках и озерах под влиянием их притоков, обладающих различным химическим составом. Особенно сильно отражается на составе поверхностных водоемов примешивание подземных вод. Поэтому состав воды водного объекта не будет одинаков во всех его частях.

Катионный обмен. Поскольку свойства грунтов и почв в значительной степени связаны с составом катионов, подробная характеристика катионного обмена излагается в трудах грунтоведов и почвоведов. Нам необходимо выяснить роль этого физико-химического явления в формировании химического состава природных вод. Катионный обмен, являясь результатом взаимодействия, с одной стороны, тонкодисперсной (глинистой) составляющих горных пород, а с другой — водного раствора, воздействует как на физические свойства породы, так и на химический состав воды.

Интенсивность катионного обмена зависит от многих факторов, главными из которых являются степень дисперсности породы, природа обменивающихся катионов, pH среды, концентрация электролитов в растворе. Обычно чем выше дисперсность породы, тем больше ее способность к обмену. Поэтому влияние катионного обмена на химический состав воды заметно сказывается в глинах и глинистых породах.

Изучение обменных реакций показало, что поглощение катионов при прочих одинаковых условиях зависит от их валентности: чем выше валентность, тем сильнее они поглощаются и удерживаются породой. Если же катионы имеют одинаковую валентность, поглощение растет с увеличением относительной атомной массы. По энергии обмена катионы располагаются в следующий ряд (К. К. Гедройц):



Особую роль в реакциях катионного обмена играет ион водорода. У него энергия обмена выше, чем не только у одновалентных, но и у двухвалентных катионов. Из сказанного можно заключить, что

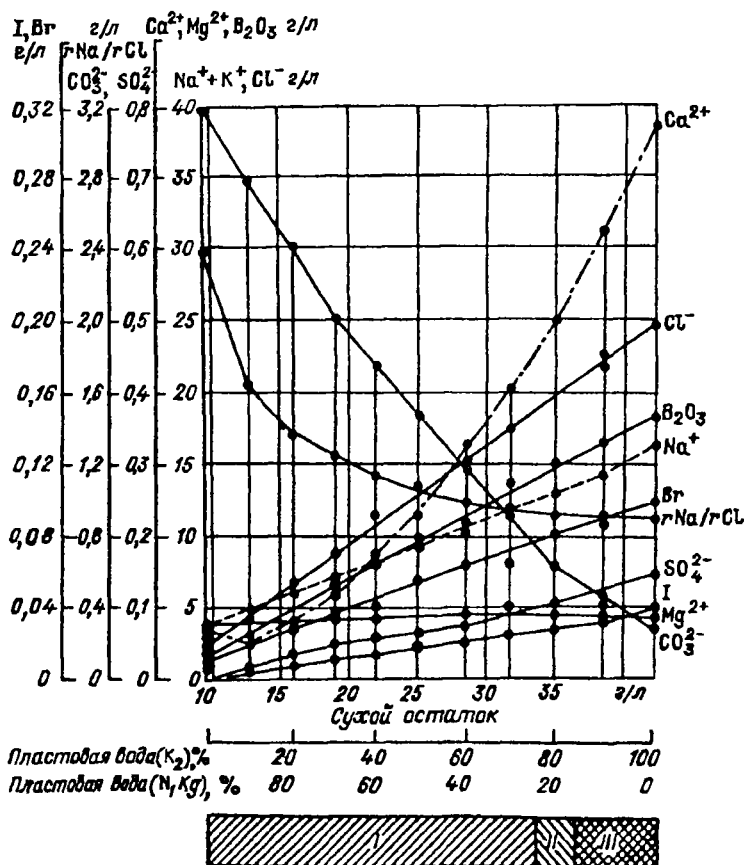


Рис. 4.2. Графики смешения вод высокой и умеренной минерализации (по А. М. Никанорову)

I — воды гидрокарбонатного натриевого состава; II — воды хлоридного магниевого состава; III — воды хлоридного кальциевого состава

если кальциевая вода циркулирует среди пород, в поглощенном комплексе которых присутствует натрий, то кальций, обладающий большей энергией обмена, будет энергично вытеснять натрий из породы, становясь на его место. Эта реакция ввиду ее обратимости не дойдет до конца, однако ионы натрия приобретут в растворе доминирующее значение и вода из кальциевой метаморфизуется в натриевую.

Реакция среды влияет на поглощение катионов. Чем больше водородных ионов присутствует в воде, тем сильнее они препятствуют вхождению других катионов в коллоидный комплекс. Обменная

Рис. 4.3. Тригонограммы преобразования гидрохимических типов вод в зависимости от пропорций смешиваемых вод (по А. М. Никанорову)

Состав вод: 1 — сульфатный натриевый (СН); 2 — гидрокарбонатный натриевый (ГКН); 3 — хлоридный магниевый (ХМ); 4 — хлоридный кальциевый (ХК). I—VII — номера смесей

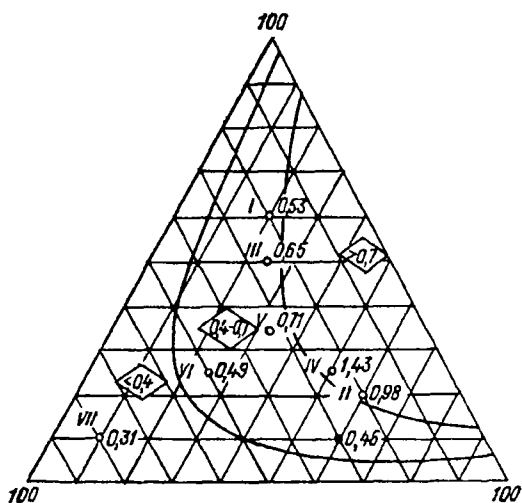
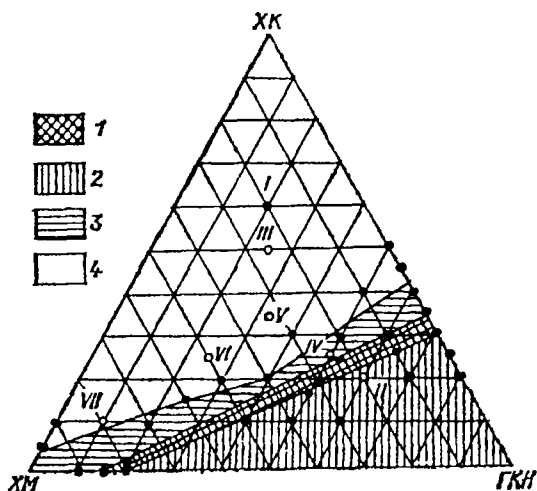
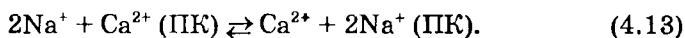


Рис. 4.4. Кинетика осадкообразования в тройных смесях вод (по А. М. Никанорову)

Арабские цифры — масса осадка, г/л (в ромбиках — экспериментальные данные), I—VII — номера смесей

способность почвы повышается при увеличении pH раствора, с которым почва находится в равновесии. В частности, при увеличении pH среды от 6 до 11 емкость обмена может увеличиваться в 2—3 раза.

Концентрация электролитов в растворе играет существенную роль в адсорбционно-обменных процессах. Наблюдения показывают, что с увеличением концентрации обменная способность возрастает. Так, если концентрация натрия достаточно велика, то часть ионов кальция из поглощенного комплекса будет вытеснена ионами натрия. Следовательно, между поглощенным комплексом породы и взаимодействующим с ним ионным составом воды будет устанавливаться подвижное равновесие, при котором количество поглощенных катионов того или иного вида будет зависеть как от адсорбционной способности, так и от концентрации. Это равновесие ионного состава воды с поглощающим комплексом (ПК) породы может быть изображено следующей схемой:



Равновесие сдвигается вправо при увеличении концентрации ионов Na^+ и влево — при ее уменьшении или при увеличении содержания ионов Ca^{2+} .

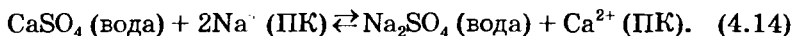
В горных породах необходимо различать две категории катионов: одни легко переходят в раствор и способны участвовать в реакциях (обменные катионы), а другие прочно закреплены в кристаллических решетках минералов и могут лишь с трудом переходить в раствор в результате разрушения клеток при выветривании (необменные катионы). Обменные катионы в породах имеют различное происхождение. Они появляются при выветривании пород в результате перехода катионов из необменного состояния в обменное; поглощения катионов терригенным материалом из вод бассейнов, в которых этот материал отлагался; поглощения катионов из подземных вод, просачивающихся через толщу пород. В последних двух случаях происходит обменная реакция и часть обменных катионов, содержащихся ранее в породах, переходит в подземные воды.

В природных водах совершается главным образом катионный, а не анионный обмен. Объясняется это тем, что коллоидная составляющая пород и почв представлена преимущественно SiO_2 , Al_2O_3 и другими отрицательно заряженными мицеллами, которые способны поглощать положительно заряженные ионы (катионы). Кроме адсорбции катионов, в некоторых случаях может происходить и адсорбция анионов (например, латеритными почвами). Однако этот процесс, имеющий, по-видимому, ограниченное распространение, очень мало изучен.

Процессы катионного обмена интенсивно протекают в грунтовых водах, заключенных в глинистых, суглинистых и супесчаных

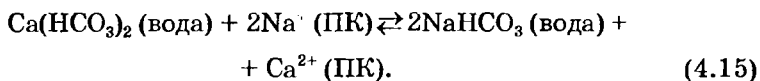
породах, то есть в породах, содержащих коллоиды. В таких условиях могут формироваться сульфатные натриевые и гидрокарбонатные натриевые воды. Рассмотрим механизм образования этих вод.

Сульфат натрия — наиболее распространенный компонент в атмосферных осадках, в поверхностных и подземных водах верхней зоны свободного водообмена. В то же время минералы, содержащие эту соль, встречаются в земной коре редко. Стало быть, присутствие сульфатов натрия в водах процессами простого выщелачивания можно объяснить только в некоторых случаях. Сульфатные натриевые воды, связанные с осадочными породами, чаще всего имеют вторичное происхождение. Они образуются в результате преобразования (метаморфизации) сульфатных кальциевых вод под воздействием катионного обмена по схеме:



Из реакции видно, что сульфатная кальциевая вода, фильтруясь через породы, в поглощенном комплексе которых содержится натрий, путем обмена кальция на натрий метаморфизовалась в сульфатную натриевую, а поглощенный комплекс водоносной породы обогатился кальцием.

Аналогично этому происходит образование гидрокарбонатных натриевых вод по схеме



4.4. Биологические факторы

Роль биологических факторов, к которым относится деятельность живых организмов и растений, в формировании химического состава природных вод весьма обширна и многообразна. Эти факторы обуславливают биогенную метаморфизацию вод, обогащают в определенных условиях воду микрокомпонентами, а в некоторых случаях и макрокомпонентами, такими как кальций, калий и др.

Растительность. Общеизвестно биологическое и геохимическое значение фотосинтезирующей деятельности растений, в результате которой создается первичная продукция органического вещества и регулируется содержание CO_2 и O_2 в атмосфере. Растительность является важным фактором формирования химического состава грунтовых вод в аридных климатических условиях. Транспирируя огромное количество влаги, растительность вызывает интенсивное понижение уровня, увеличение минерализации грунтовых вод и, следовательно, изменение их химического состава.

Ввиду избирательного поглощения ионов растениями при транспирации могут измениться рН и химический тип воды. Избирательная способность растений накапливать химические элементы состоит в том, что отдельные виды растений способны поглощать из раствора и накапливать в своих тканях большое количество каких-то определенных химических элементов. Среди растений выделяется так называемая группа фреатофитов, наиболее тесно связанная с грунтовыми водами. К этой группе относятся осока, камыш, рогоз, тростник, а также целый ряд видов древесной и кустарниковой растительности. Все виды фреатофитов обладают хорошо развитой корневой системой, проникающей на глубину до 20—30 м. К группе фреатофитов относятся соленакопляющие виды растений — галофиты, у которых лучше выражена избирательная способность накопления по отношению к ионам натрия и хлора. Если, например, кермек и полынь произрастают на одной и той же почве, то кермек поглощает из них преимущественно сульфаты, а полынь — хлориды.

Тянь-шаньская ель и сибирская лиственница обладают способностью аккумулировать кальций. После их отмирания кальций не возвращается в воду, а удерживается почвой, обуславливая появление азональных почв. Растительность оказывает влияние на характер почвенных реакций. Так, хвойные леса способствуют усилению кислотности благодаря кислым свойствам их органических остатков (значение рН водной вытяжки из хвои равно 4,0). Лиственные леса и травянистая растительность, наоборот, благоприятствуют накоплению оснований в почвенных растворах. Смена хвойных лесов лиственными сопровождается изменением рН грунтовых вод.

Выделяя углекислоту, корни растений понижают рН почвы и способствуют переходу в раствор многих минеральных веществ. Концентрация ионов HCO_3^- в почвенных растворах и грунтовых водах зависит от содержания CO_2 в почвах. В карстовых водах р. Янцзы (Китай), где развита пышная субтропическая растительность, концентрация гидрокарбонатных ионов достигает 300—500 мг/л.

В пресноводных экосистемах растения и животные в процессе своей жизнедеятельности часто аккумулируют многие металлы. Например, исследования, проведенные А. М. Никаноровым и А. В. Жулидовым в Воронежском биосферном заповеднике (БЗ), позволили установить для водных экосистем зависимость накопления металлов (в частности, меди) в гидробионтах различных таксономических групп от уровня содержания металла в воде и грубо-детритном иле (табл. 4.1).

Выявлено также, что фитопланктон рек Усмань и Ивница накапливает в больших количествах свинец, в то время как планктон

Таблица 4.1

Уровни содержания (мг/кг массы сухого вещества) меди в природных объектах рек Ивница и Усмань в биотопах Воронежского БЗ. Среднее за 1977—1989 гг. ($M \pm m$)

Объект исследования	Число проб	Ивница	Части р. Усмань в границах БЗ		
			южная (чистая)	центральная (слабо загрязненная)	северная (загрязненная)
Вода (интегрированные пробы в пределах всего столба воды)*	154	$0,71 \pm 0,11$	$0,75 \pm 0,13$	$0,87 \pm 0,18$	$0,95 \pm 0,24$
Сестон	47	$4,3 \pm 0,9$	$5,1 \pm 1,2$	$5,9 \pm 1,5$	$17,2 \pm 4,1$
Грубодетритный ил	185	$8,5 \pm 0,9$	$8,7 \pm 1,2$	$10,1 \pm 1,7$	$25,3 \pm 5,2$
Растения					
<i>Phragmites communis</i> Trm.	23	$3,9 \pm 0,4$	$4,5 \pm 0,5$	$5,3 \pm 0,7$	$18,9 \pm 3,1$
<i>Scirpus lacustris</i> L.	22	$2,0 \pm 0,2$	$2,3 \pm 0,3$	$3,5 \pm 0,4$	$20,3 \pm 4,4$
<i>Potamogeton natans</i> L.	28	$2,9 \pm 0,2$	$3,4 \pm 0,4$	$6,8 \pm 0,7$	$29,9 \pm 4,5$
<i>Lemna trisulca</i> L.	24	$6,3 \pm 0,7$	$6,2 \pm 0,8$	$10,5 \pm 1,2$	$34,8 \pm 5,1$
<i>Elodea canadensis</i> Rich	21	$5,4 \pm 0,5$	$6,0 \pm 0,8$	$12,1 \pm 1,5$	$38,5 \pm 4,2$
Животные					
<i>Spongilla fragilis</i> Leidy	17	$8,2 \pm 0,7$	$12,5 \pm 1,1$	$13,8 \pm 1,4$	$45,4 \pm 4,8$
<i>Bivalvia</i> (половозрелые, тело)					
<i>Sphaerium corneum</i> (L.)	29	$3,5 \pm 0,3$	$10,1 \pm 1,4$	$28,5 \pm 3,4$	$98,3 \pm 10,8$
<i>Gastropoda</i> (половозрелые, тело)					
<i>Lymnaea stagnalis</i> (L.)	24	$5,4 \pm 0,4$	$15,4 \pm 1,4$	$31,2 \pm 3,3$	$91,4 \pm 10,5$
<i>Planorbis corneus</i> (L.)	22	$5,5 \pm 0,5$	$20,5 \pm 1,8$	$39,8 \pm 4,1$	110 ± 13
<i>Heteroptera</i> (личинки старших возрастов)					
<i>Ilyocoris cimicoides</i>	23	$10,3 \pm 1,4$	$23,1 \pm 2,7$	$44,5 \pm 5,1$	$95,3 \pm 10,8$
<i>Nephectes glauca</i> L.	25	$9,8 \pm 1,1$	$18,3 \pm 1,9$	$38,2 \pm 4,2$	$64,5 \pm 7,3$
<i>Coleoptera</i> (личинки старших возрастов)					
<i>Aclisus canaliculatus</i> Nic.	18	$8,5 \pm 0,8$	$15,4 \pm 1,3$	$30,4 \pm 2,7$	$91,3 \pm 10,4$
<i>Dytiscus marginalis</i> L.	21	$12,5 \pm 1,2$	$20,3 \pm 1,8$	$37,8 \pm 3,5$	$87,4 \pm 10,2$

* Концентрация меди в воде выражена в мкг/л. В указанные значения попадают 86 % проб.

водоемов (преимущественно зоопланктон) концентрирует этот металл значительно меньше. Имеются данные советских и зарубежных ученых, свидетельствующие о том, что диатомовые, синезеленые водоросли и зоопланктон могут регулировать концентрации многих тяжелых металлов в воде и донных отложениях. Обнаружено также, что интенсивность аккумуляции свинца в рыбах в значительной степени зависит от pH и температуры воды. А. М. Никаноровым и А. В. Жулидовым была найдена зависимость содержания ртути в теле беспозвоночных от количества металла в грубодетритном иле (рис. 4.5). Установлен своеобразный ступенчатый характер накопления металла в теле пресноводных животных, что может свидетельствовать о существовании у некоторых животных пороговой чувствительности к недостатку или избытку ртути в экосистеме. Это явление ступенчатого накопления металла может быть использовано при разработке принципов экологического нормирования антропогенных нагрузок на пресноводные экосистемы.

Водные растения изменяют газовый и химический состав водоемов. В ходе фотосинтеза, осуществляемого растениями, идет обогащение воды кислородом и уменьшение концентрации CO_2 , по-

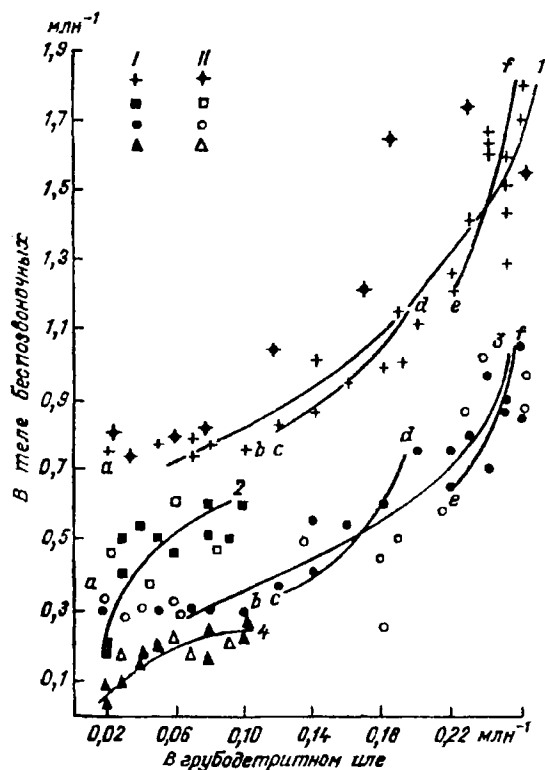
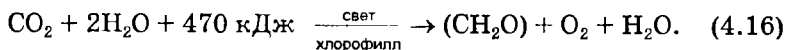


Рис. 4.5. Зависимость между содержанием ртути в теле водных беспозвоночных и концентрацией металла в грубодетритном иле рек Усмань и Ивница

Planorbis cymicoides: 1 — р. Усмань в пределах заповедника (a—b — у южной границы заповедника, c—d — в центральной части, e—f — у северной границы), 2 — р. Ивница; *Lymnaea stagnalis*: 3 — р. Усмань в пределах заповедника (a—b — у южной границы заповедника, c—d — в центральной части, e—f — у северной границы), 4 — р. Ивница; I — 1978—1979 гг., II — за 1980 г.

глощаемого при этом процессе. Кроме того, путем фотосинтеза в водоемах создается органическое вещество (первичная продукция). Фотосинтез — сложный многоступенчатый процесс, включающий совокупность фотохимических и биохимических реакций. Основное уравнение фотосинтеза записывается следующим образом:



В этом уравнении (CH_2O) символизирует углеводы.

Таким образом, в результате жизнедеятельности растений водоемы обогащаются органическим веществом, необходимым для жизнедеятельности животных организмов. Кроме того, при этом аккумулируется химическая энергия, создающая условия для протекания многих химических реакций.

Микроорганизмы играют особо важную роль в биохимических процессах метаморфизации химического состава природных вод. Они способны развиваться как в поверхностных, так и в подземных водах, залегающих на глубинах 1000 м и более. Микробы могут существовать в довольно широких температурных пределах — от нескольких градусов ниже нуля до 85—90 °С. Диапазон минерализации вод, при котором обитают микроорганизмы, также велик: от ультрапресных вод до соленых, в которых существуют галофильные бактерии. Однако высокая минерализация и слишком высокая температура угнетающе действуют на деятельность бактерий.

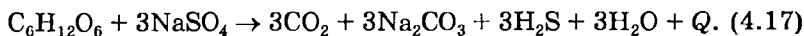
Аэробные бактерии живут и развиваются только при наличии свободного кислорода, который используется ими для дыхания. Анаэробные живут при отсутствии или при ограниченном доступе свободного кислорода, и необходимый для жизни кислород черпают из кислородсодержащих органических соединений (например, углеводов) или из минеральных солей — нитратов, сульфатов и пр.

Аэробные условия характерны для поверхности суши, речных и озерных водоемов и неглубоких морей. Анаэробная бактериальная деятельность протекает в застойных водных бассейнах — болотах, лиманах, на дне глубоких морей и в толще осадочных пород ниже зоны аэрации.

Для формирования химического состава вод важны следующие результаты деятельности микроорганизмов: 1) ускорение окислительно-восстановительных процессов; 2) ввод в действие различных потенциалзадающих систем и активизация деятельности этих новых систем. Второе положение связано с тем, что микроорганизмы в процессе жизнедеятельности потребляют и выделяют вещества, являющиеся окислителями и восстановителями, то есть их деятельность является мощным потенциалзадающим фактором.

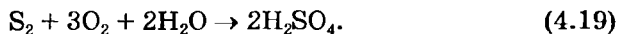
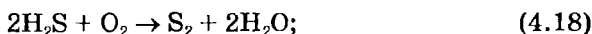
В поверхностных и подземных водах обнаружены разнообразные группы бактерий: десульфатизирующие, сульфатредуцирую-

щие, аммонификаторы, денитрификаторы, нитрификаторы и многие другие. Десульфатирующие бактерии относятся к числу анаэробных организмов. С их жизнедеятельностью связаны процессы восстановления сульфатов и образование сероводорода. В результате десульфатизации из воды исчезают сульфатные ионы, появляются H_2S и CO_2 , меняется химический тип воды. Схематически восстановление сульфатов изображается следующим образом:



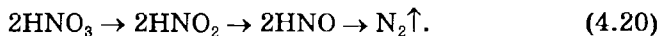
В результате десульфатизации сульфатных натриевых вод образуются карбонатные натриевые (содовые) воды. Восстановление сульфатов в подземных водоносных горизонтах идет наиболее активно в водах невысокой минерализации при температуре 40—60 °С. При $t > 80$ °С процесс затухает.

В поверхностных водах могут протекать процессы, окисляющие H_2S до S_2 серобактериями:

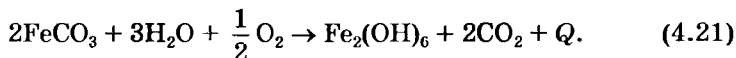


Серобактерии откладывают серу на своем теле. При благоприятных условиях могут образовываться промышленные скопления серы (Дагестан, Средняя Азия и др.).

Аммонификаторы — бактерии, продуцирующие аммиак за счет разложения органических веществ, содержащих в своем составе белок. Нитрификаторы окисляют аммиак до нитритов и нитратов (см. раздел 3.5). Денитрификаторы разлагают нитриты и нитраты с выделением свободного азота:



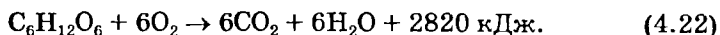
В определенных условиях преобразование природных вод может происходить под влиянием железобактерий. Впервые клетки железобактерий описал Н. Г. Холодный. Это нитчатые формы, способные отлагать гидроксид железа (гидрогель) $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$:



Железобактерии также способны отлагать марганец. Железобактерии наиболее активны в холодных водах (5—10 °С). Иногда они образуют большие скопления.

В процессе жизнедеятельности микроорганизмы оказывают влияние на газовый режим водоемов и химический состав воды.

При дыхании микроорганизмов поглощается кислород и выделяется диоксид углерода. Схематически процесс дыхания изображается следующим уравнением:



Это уравнение характеризует общий баланс вещества при дыхании. В противоположность фотосинтезу данный процесс сопровождается новообразованием молекул воды.

Микроорганизмы разлагают в водоемах остатки отмерших растительных и животных организмов. При определенных условиях этот акт может заканчиваться полным распадом органических веществ с образованием простейших минеральных соединений (CO_2 , H_2O , CH_4 и др.). Такая деятельность микроорганизмов улучшает санитарное состояние водоемов — это естественная очистка природных вод от остатков отмерших организмов и продуктов их распада.

Обитающие в водоемах микроорганизмы в процессе жизнедеятельности извлекают из воды различные химические элементы (N, P, C, Ca, K, микроэлементы). Это извлечение протекает избирательно и иногда в значительных масштабах.

4.5. Антропогенные факторы

На формирование состава воды оказывают воздействие антропогенные факторы, то есть факторы, обусловленные хозяйственной деятельностью человека. Интенсивное использование природных вод существенно влияет на количественные показатели водных объектов — изменяет их водный баланс, гидрологический режим и особенно качество вод, определяющее их пригодность для той или иной области хозяйственной деятельности.

Большинство речных и озерных систем мира являются одновременно источниками водоснабжения и приемниками промышленных, коммунальных, сельскохозяйственных сточных вод. Наибольшее влияние на качественные и количественные изменения водных ресурсов оказывают следующие виды хозяйственной деятельности: водопотребление для промышленных и хозяйственно-бытовых целей, сброс отработанных вод (без очистки или с недостаточной степенью очистки), зарегулирование стока рек и создание водохранилищ, сельскохозяйственная мелиорация (орошение, обводнение, осушение) и т. д.

По мнению некоторых ученых, процессы поступления в гидросферу веществ искусственного происхождения не должны учитываться как фактор формирования состава вод, а должны относиться к процессам загрязнения. Вопрос этот спорный, поскольку влияние

указанных веществ очень многогранно. Вещества антропогенного происхождения способны менять направленность и интенсивность естественных процессов. Значит, они должны учитываться при рассмотрении формирования химического состава природных вод. Ведь на поверхности Земли практически не осталось пресноводных экосистем, не испытывавших в той или иной степени антропогенного воздействия. Искусственные и естественные факторы в большинстве случаев действуют совместно.

Искусственные факторы могут производить *химическое* и *физическое* воздействие на водные экосистемы и вызывать как химические, так и биологические эффекты, то есть изменения в химическом составе вод и донных отложений, а также в составе живого вещества водных объектов.

Химическое воздействие — это поступление в водные объекты веществ со сточными водами и из атмосферы, равно как и из других источников (например, в результате эксплуатации судов маломерного флота, сплава древесины и др.), приводящее к изменению химического состава вод, сформированного естественным путем.

Физическое воздействие — это изменение физических параметров водных экосистем (температуры, Eh и др.), которое приводит к нарушению естественных гидрохимических процессов и формированию вод нового состава. Эти виды воздействия называют *антропогенным загрязнением вод*. Оно стало играть заметную роль в процессах формирования состава вод во второй половине XX века.

Независимо от того, имеет ли загрязнение физический или химический характер, способы проникновения загрязняющих веществ в водную экосистему одинаковы:

прямой или рассеянный сброс сточных вод (и твердых отходов) промышленности и сельского хозяйства;

поступление из атмосферы (в сухом виде и с осадками);

поступление при эксплуатации речных и озерных судов;

поступление из донных отложений.

Проникающие в водную экосистему загрязняющие вещества могут находиться либо в растворенной форме, либо в виде взвеси. Схематически процессы, влияющие на распространение загрязняющих веществ в пресноводных экосистемах, показаны на рис. 4.6.

В результате антропогенного воздействия в природные воды могут поступать как ионы, аналогичные тем, что входят обычно в состав незагрязненных вод (хлориды, сульфаты, натрий, кальций и др.), так и компоненты, которые в естественных условиях не встречаются. Например, в низовьях р. Рейн, где гидрохимические наблюдения проводятся с 1954 г., концентрации ионов натрия и хлора возросли в 90 и 170 раз по сравнению с первоначальными.

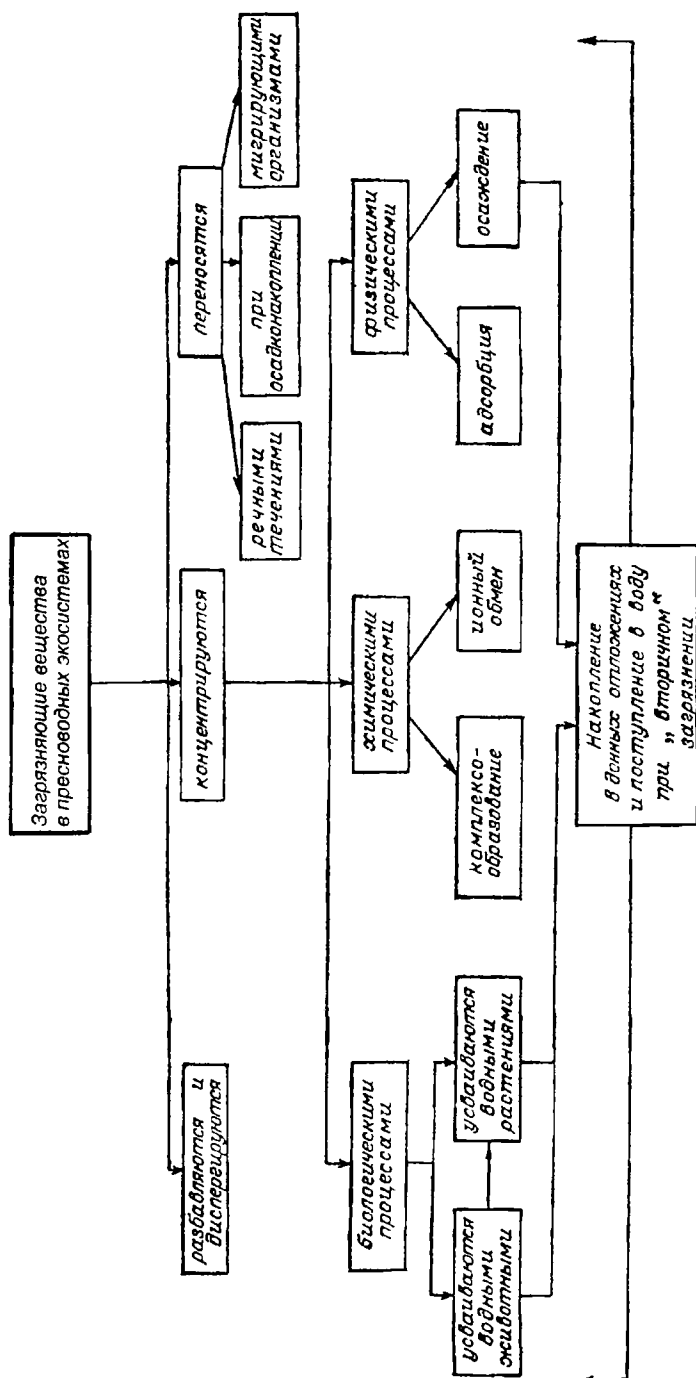


Рис. 4.6. Схема распределения загрязняющих веществ в пресноводных экосистемах (по А. М. Никанорову)

Таблица 4.2

Состав (мг/л) воды р. Рейн в местах его выхода из Швейцарских Альп (А) и пересечения границ Германии и Голландии (Б)

Компонент	А	Б	Компонент	А	Б
Ca^{2+}	40,7	83,6	$\text{C}_{\text{орг. раств}}$	0,54	6,24
Mg^{2+}	7,2	10,8	PO_4^{3-}	0,037	0,90
Na^+	1,4	98,7	NH_4^+	0,042	1,53
K^+	1,2	7,4	$\text{Zn}_{\text{общ}}$	0,012	0,19
HCO_3^-	113,5	152,5	$\text{Cu}_{\text{общ}}$	0,04	0,023
SO_4^{2-}	36,0	77,8	$\text{P}_{\text{общ}}$	0,003	0,025
Cl^-	1,07	178,2	$\text{Cd}_{\text{общ}}$	0,011	0,003
NO_3^-	1,9	14,3			
SiO_2	3,7	5,5			

В табл. 4.2 представлены анализы воды, отобранной в верховьях р. Рейна в малонаселенных Швейцарских Альпах и в районе пересечения рекой границы Германии и Голландии (по Д. Цобристу и Штумму). Анализ данных показывает, что из всех компонентов речной воды не подвергались значительному влиянию деятельности человека лишь кремнезем и гидрокарбонаты.

Д. Дейвис и Д. Цобрист предложили формулу для расчета концентрации загрязняющих веществ, находящихся в растворенном состоянии, в зависимости от расхода реки:

$$C = A/Q + b, \quad (4.23)$$

где C — концентрация данного растворенного вещества; b — его естественная (фоновая) концентрация; A — антропогенное поступление в единицу времени; Q — расход реки в единицу времени. Графическое выражение этой зависимости представлено на рис. 4.7.

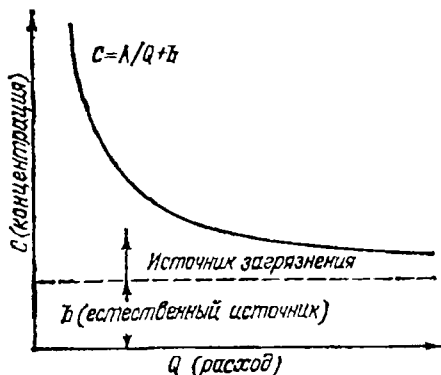


Рис. 4.7. Теоретическая зависимость концентрации растворенного вещества, от расхода реки для веществ антропогенного происхождения

Таким образом, при формировании химического состава поверхностных и подземных вод в условиях антропогенного воздействия искусственные факторы могут вызывать:

повышение (или понижение) концентрации тех или иных компонентов природных вод, которые обычно присутствуют в незагрязненной воде;

изменение направленности естественных гидрохимических процессов;

обогащение вод „чуждыми” веществами.

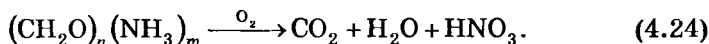
Промышленные сточные воды вносят в водные объекты значительные количества неорганических и органических веществ, среди которых присутствуют макрокомпоненты (Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} и др.), многие микроэлементы (Cu, Zn, Pb, Mn, Cd, Co, As и др.), а также чуждые природной среде соединения (цианиды, роданиды, нефтепродукты, фенолы, ацетон, синтетические поверхностно-активные вещества — СПАВ и др.) В атмосферных осадках, формирующихся в промышленных районах, концентрации тяжелых металлов в десятки и более раз превышают их фоновые значения, а ареал распространения так называемых кислых дождей ($\text{pH} < 4$) неуклонно растет.

Сельскохозяйственное загрязнение связано главным образом с выносом из почвы удобрений и ядохимикатов. Стоки с территорий, занятых животноводческими комплексами, птицефермами, способствуют росту содержания в водных объектах соединений азота, фосфора, хлора, органических веществ.

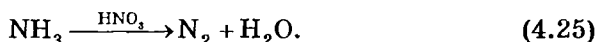
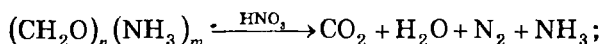
Коммунально-бытовые стоки являются причиной бактериального (в том числе болезнетворными бактериями) и органического загрязнения; возрастают минерализация воды, концентрация соединений азота, фосфора, SO_4^{2-} , Cl^- . Влияние ливневого стока и поливочных вод на качество вод водоемов также существенно, так как они содержат большое количество минеральных и органических веществ (8—10 % суммарного количества веществ, поступающих с коммунально-бытовыми стоками с той же территории).

Резкие изменения в направленности гидрохимических процессов будут наблюдаться при нарушении естественного газового режима в пресноводной экосистеме. Так, если поглощение кислорода превышает его пополнение, то водная система становится истощенной и в ней создаются так называемые бескислородные условия. Известно, что в водных системах растворенный кислород распределен в зависимости от таких факторов, как температура, соленость и биологическая активность экосистемы. В бескислородных условиях помимо проблемы дыхания, по мнению Т. Муллинса, произойдут и

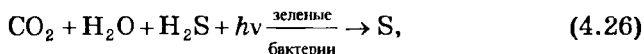
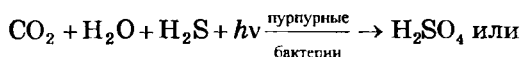
заметные химические изменения. В нормальных условиях ряд веществ окисляется кислородом, растворенным в воде. При этом протекает реакция



Однако в бескислородных условиях в реакцию окисления вступают другие соединения, в частности азотсодержащие:

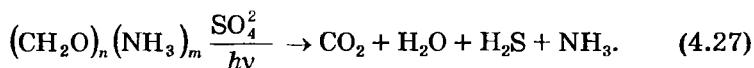


При этом одновременно с исчезновением кислорода происходит денитрификация, сопровождающаяся удалением питательных нитратных соединений. После того как весь кислород и нитраты израсходованы, в нормальный кислородный цикл фотосинтеза включается сера:



где $h\nu$ — энергия кванта в фотосинтезе.

В этих условиях потребность в кислороде удовлетворяется за счет восстановления сульфат-ионов. Суммарно реакция имеет вид



В качестве конечного продукта образуется сероводород.

Появление новых химических примесей вызывает изменения в системе, в частности понижение окислительно-восстановительного потенциала. Это приводит к общему снижению степени окисления металлов, их переводу в низшее устойчивое состояние.

Примером существенных изменений в направленности гидрохимических и других процессов может служить также ситуация, когда поверхность водного объекта покрывается пленкой нефти, жирных кислот или других плавающих загрязняющих веществ за счет сброса сточных вод. Пленка, образующаяся на границе раздела воздух—вода, в значительной мере определяет многие химические и биохимические циклы, в частности состояние карбонатной системы. Она влияет, кроме того, на многие физические характеристики, такие как перенос кислорода, проникновение света, испарение.

Вещества, содержащиеся в пленке, могут служить центрами комплексообразования с металлами. Они также легко поглощают хлорированные углеводороды. В поверхностной пленке коэффициенты обогащения для тяжелых металлов и загрязняющих веществ органического происхождения нередко превышают 10^4 . Растекаясь по поверхности воды, пленки нефти образуют мультимолекулярный слой, который может занимать большие площади. Примерно 15 т мазута в течение 6—7 сут покрывают около 20 км^2 поверхности воды.

Химическое воздействие, оказываемое на процессы формирования природных вод в антропогенных условиях, заключается в поступлении в гидросферу соединений и элементов, чуждых природным водам. К таким соединениям относятся, в частности, пестициды, СПАВ, некоторые органические соединения, тяжелые металлы и др. Сточные воды промышленных предприятий и хозяйственно-бытовые сбросы иногда содержат, кроме указанных веществ, другие группы соединений. Они часто включают полисахариды, насыщенные и ненасыщенные жирные кислоты, гумусовые вещества, жиры и масла, углеводы, белки, витамины, детергенты, азотсодержащие соединения (нитраты, нитриты, аммоний, аммиак) и др.

Заметную роль в изменении химического состава вод под влиянием антропогенных факторов играют микроэлементы. Установлено, что в природные воды может попасть более 30 различных микроэлементов за счет хозяйственной деятельности. Из них наибольшей подвижностью обладают элементы группы молибдена, селена, урана и ванадия, если они присутствуют в виде оксидов. Подвижность многих микроэлементов зависит от pH (особенно группы ртути, кобальта, меди, никеля, серебра и урана). Например, в кислой среде высокой подвижностью характеризуются Mo, V, U, Se, Sr, Zn, Cu, Co, Ni, Hg, As, Cd и другие, в щелочной и нейтральной — Mg, F, Ra. В нейтральной среде очень низка подвижность таких элементов, как Al, Ti, Sn, Te, Cr, Zn, Cu, Co, Ni, Hg, Ag и др. Микроэлементы естественного и антропогенного происхождения смешиваются. Поэтому зачастую бывает трудно в валовом содержании микроэлементов в воде и донных отложениях выделить долю элементов антропогенного генезиса. Подобные методы практически не разработаны. Имеются отдельные попытки использовать для этой цели изотопный анализ (на основании эффектов фракционирования стабильных изотопов некоторых элементов).

Глава 5

КЛАССИФИКАЦИЯ СОСТАВА ПРИРОДНЫХ ВОД

К настоящему времени опубликовано несколько десятков классификаций природных вод, основанных на различных принципах и имеющих разное практическое применение. Всеобъемлющей универсальной классификации пока не существует. К наиболее популярным и чаще употребляемым относятся классификации Ч. Пальмера, С. А. Щукарева, Н. И. Толстихина, В. А. Сулина, О. А. Алекина. Для минеральных вод раньше применяли классификацию В. А. Александрова, а теперь — В. В. Иванова и Г. А. Невраева. Для рассолов используется классификация М. Г. Валяшко. Для поверхностных вод более приемлемой является классификация О. А. Алекина. Достаточны просты и нашли наибольшее практическое применение три классификации — О. А. Алекина, В. А. Сулина и М. Г. Валяшко. Они учитывают только главные анионы (Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^-) и катионы (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}), присутствующие в природных водах.

5.1. Классификация по химическому составу

Классификация О. А. Алекина (1946 г.) в своей основе содержит два принципа: преобладающих ионов и соотношений между ионами. О. А. Алекин преобладающими считает ионы с наибольшим относительным содержанием (в процентах) в пересчете на количество вещества эквивалента. Все природные воды по преобладающему аниону делятся на три класса: 1) гидрокарбонатные; 2) сульфатные; 3) хлоридные (рис. 5.1). Как указывает Алекин, выделенные три класса дают в общих чертах гидрохимический облик воды. К гидрокарбонатному классу относится большая часть маломинерализованных вод рек, озер и некоторые подземные воды. К классу хлоридных вод относятся преимущественно высокоминерализованные воды океана, морей, соляных озер, подземные воды закрытых структур и пр. Воды сульфатного класса по распространенности и значению минерализации являются промежуточными между гидрокарбонатными и хлоридными водами. Генетически они связаны с различными осадочными породами.

Каждый класс делится О. А. Алекиным по преобладающему катиону на три группы вод: кальциевую, магниевую и натриевую. Каждая группа, в свою очередь, подразделена на четыре типа вод, определяемых соотношением между ионами в эквивалентах.

Первый тип характеризуется соотношением $\text{HCO}_3^- > \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$. Воды этого типа являются щелочными, мягкими, образуются при растворении продуктов выветривания изверженных пород, содержащих значительные количества натрия и калия. Они также могут образовываться за счет обменных реакций между кальцием вод и натрием в поглощенном комплексе пород. Воды первого типа чаще всего маломинерализованы, но в бессточных озерах могут иметь очень высокую минерализацию. К первому типу относятся также некоторые воды нефтяных месторождений.

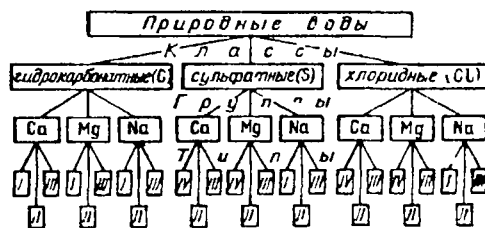


Рис. 5.1 Схема классификации природных вод по преобладающему аниону и катиону и соотношению между главными ионами (по О. А. Алекину)

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

Третий тип характеризуется соотношением $\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-} < \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ или, что то же самое, $\text{Cl}^- > \text{Na}^+$. Генетически воды этого типа являются смешанными и метаморфизованными, формируются в результате испарения молекул воды и катионного обмена (обычно Na^+ раствора замещается на Ca^{2+} и Mg^{2+} почв и пород). К ним принадлежат воды океана, морей, лиманов, многих соляных озер, большинство сильноминерализованных вод.

Четвертый тип характеризуется соотношением $\text{HCO}_3^- = 0$, то есть воды этого типа кислые. Поэтому в класс гидрокарбонатных вод этот тип не входит, и его воды находятся только в сульфатном и хлоридном классах в группах Ca^{2+} и Mg^{2+} , где нет первого типа. Формируются кислые воды при выветривании и разработке сульфидных месторождений и богатых сульфидами угольных залежей, при вулканической деятельности (кратерные озера, горячие источники), при активных сульфатредуцирующих процессах (воды грязевых вулканов и нефтяных месторождений), а также в северных районах и влажных областях (тундровые воды, воды торфяников и лесов). Поэтому к этому типу относятся воды рудные, рудничные, болотные, вулканические, а также воды, сильно загрязненные промышленными стоками.

Для обозначения классов, групп и типов в данной классификации применяются символы. Класс обозначается символом соответствующего аниона: C — HCO_3^- , S — SO_4^{2-} , Cl — Cl^- , группа — символом катиона: Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} ; тип — римской цифрой. Символы пишутся следующим образом: $\text{C}_{\text{II}}^{\text{Ca}}$ (гидрокарбонатный класс, группа кальциевая, тип второй), $\text{S}_{\text{II}}^{\text{Na}}$ (сульфатный класс, группа натрия, тип второй) или для более сложного состава — Cl, $\text{S}_{\text{III}}^{\text{Na, Mg}}$ (сульфатно-хлоридный класс, группа натрия и магния, тип третий). Второй анион или катион вводится в индекс в том случае, если его содержание лишь немного (в пределах 5 % в пересчете на количество вещества эквивалента) уступает первому иону.

Кроме того, к индексу добавляются значения минерализации (внизу, с точностью до 0,1 г/л) и общей жесткости (вверху, с точностью до целых единиц количества вещества эквивалента в миллимолях на литр), например $\text{C}_{\text{II}, 0,4}^{\text{Ca} 5}$ (класс гидрокарбонатный, группа кальциевая, тип второй, минерализация 0,4 г/л, жесткость 5 ммоль количества вещества эквивалента на литр; короче эту воду можно назвать так: гидрокарбонатная кальциевая второго типа).

К недостаткам классификации относится следующее:

1) нарушен принцип соподчинения, так как тип является высшей таксономической единицей, объединяющей классы, а не наоборот;

2) кислые воды (четвертый тип) не вписываются в рамки классификации, так как в подобных водах присутствуют в относительно больших количествах ионы тяжелых металлов;

3) отсутствует тип вод, соответствующий хлоридно-магниевому (по В. А. Сулину), что несколько сужает потенциальные возможности применения данной классификации для характеристики нефтяных вод, поверхностных и подземных рассолов.

Классификация В. А. Сулина (1948 г.) составлялась в основном для вод нефтяных месторождений. В основу классификации положено несколько принципов: соотношение между ионами, преобладающие ионы и так называемые пальмеровские характеристики (табл. 5.1).

При классификации подземных вод нефтяных и газовых месторождений широко пользуются типами, в то время как группы, подгруппы и классы практически не применяются. Отнесение подземных вод к тому или иному генетическому типу осуществляется по соотношениям

$$\frac{(r\text{Na}^+ - r\text{Cl}^-)}{r\text{SO}_4^{2-}}; \quad \frac{(r\text{Cl}^- - r\text{Na}^+)}{r\text{Mg}^{2+}}, \quad (5.1)$$

выраженным в процентах количества вещества эквивалентов (табл. 5.2). Буква r в формуле (5.1) — реагирующая величина, ставится перед символом в том случае, если содержание какого-либо иона выражают в эквивалентной форме. Эти соотношения получили наименование *генетических коэффициентов*.

Таблица 5.1

Классификация природных вод В. А. Сулина

Группа вод	Тип вод			
	сульфатно-натриевый	гидрокарбонатно-натриевый	хлоридно-магниевый	хлоридно-кальциевый
Гидрокарбонатные	Класс A_2 Подгруппы: кальциевые, магниевые	1. Класс A_2 Подгруппы: кальциевые, магниевые, натриевые 2. Класс A_1 Подгруппа: натриевые 3. Класс A_3 Подгруппа: натриевые	Класс A_2 Подгруппы: кальциевые, магниевые	Класс A_2 Подгруппы: кальциевые, магниевые
Сульфатные	Класс S_2 Подгруппы: кальциевые, магниевые Класс S_1 Подгруппы: кальциевые, магниевые, натриевые	Класс S_1 Подгруппа: натриевые	Класс S_2 Подгруппы: кальциевые, магниевые Класс S_1 Подгруппы: кальциевые, магниевые	Класс S_2 Подгруппы: кальциевые, магниевые Класс S_1 Подгруппы: кальциевые, магниевые
Хлоридные	Класс S_1 Подгруппы: кальциевые, магниевые, натриевые	Класс S_1 Подгруппа: натриевые	Класс S_1 Подгруппы: кальциевые, магниевые, натриевые Класс S_2 Подгруппы: кальциевые, магниевые	Класс S_1 Подгруппы: кальциевые, магниевые, натриевые Класс S_1 Подгруппы: кальциевые, магниевые

Примечание. Типы вод выделяются по соотношению ионов, группы вод — по доминирующему аниону, подгруппы — по преобладающему катиону, классы — на основании „пальмеровских” характеристик.

Таблица 5.2

**Коэффициенты, характерные для генетических типов подземных вод
(по В. А. Сулину)**

Тип вод	$\frac{rNa^+}{rCl^-}$	$\frac{rNa^+ - rCl^-}{rSO_4^{2-}}$	$\frac{rCl^- - rNa^+}{rMg^{2+}}$
Сульфатно-натриевый	>1	<1	—
Гидрокарбонатно-натриевый	>1	>1	—
Хлоридно-магниевый	<1	—	<1
Хлоридно-кальциевый	<1	—	>1

Каждый тип по преобладающему аниону делится на группы (гидрокарбонатную, сульфатную, хлоридную), каждая группа по преобладающему катиону — на подгруппы (кальциевую, магниевую, натриевую). С учетом пальмеровских характеристик подгруппы объединяются в классы (см. табл. 5.1).

В. А. Сулин выделяет три главные природные обстановки формирования химического состава подземных вод:

1) морская — воды хлоридного типа. Химический состав вод может быть как унаследованным, так и приобретенным вследствие выщелачивания компонентов из пород морского генезиса, содержащих главным образом $NaCl$, $MgCl_2$, $MgSO_4$, $CaSO_4$;

2) континентальная — воды сульфатно-натриевого и гидрокарбонатно-натриевого (содового) типов;

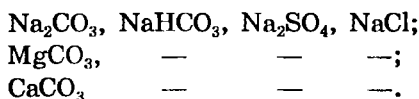
3) глубинная — воды хлоридно-кальциевого типа, формирующиеся из хлоридно-магниевых в условиях закрытых гидрогеологических структур путем протекания реакций катионного обмена.

К недостаткам классификации Сулина можно отнести, во-первых, то, что типы вод в большей степени связаны с природной обстановкой формирования того или иного химического состава, чем с историей образования компонентов в течение геологических периодов, во-вторых, невозможность определения типа вод в том случае, если коэффициенты равны единице; в-третьих, отсутствие типа кислых вод.

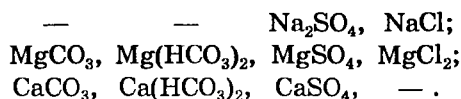
Классификация М. Г. Валяшко (1955 г.) существование в природе хлоридного, сульфатного и карбонатного гидрохимических типов объясняет закономерными изменениями растворимости соединений в сложных равновесных системах, образованных главными компонентами природных вод. Для выработки рациональной классификации М. Г. Валяшко выделил минимальное число главных компонентов в широком диапазоне значений минерализации природных вод и рассмотрел образуемые ими простейшие равновесные системы. К главным компонентам относятся HCO_3^- (CO_3^{2-}), SO_4^{2-} , Cl^- из

анионов и Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ из катионов. Эти компоненты свойственны водам всех значений минерализации. Рассмотрение свойств системы, образованной этими шестью компонентами, также позволяет выделить более простые системы, в которых часть ионов играет подчиненную роль благодаря образованию малорастворимых соединений. В соответствии с этим М. Г. Валяшко выделяет основные химические типы воды.

Карбонатный тип воды. Солевой состав:

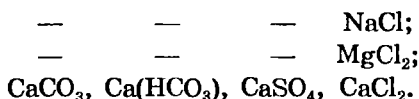


Сульфатный тип воды. Солевой состав:



В этом типе вод выделяются два подтипа: сульфатно-натриевый и сульфатно-магниевый (хлоридно-магниевый).

Хлоридный тип воды. Солевой состав:



Карбонатный, сульфатный и хлоридный типы вод охватывают подавляющее большинство природных вод.

Тип кислых вод характеризуется присутствием сильных кислот H_2SO_4 , HCl , HF , но эти воды устойчивы только в специфических областях активного вулканизма или в областях выветривания колчеданных месторождений (шахтные воды). В табл. 5.3 приведены значения коэффициентов, которые используются для определения всех четырех типов вод.

Отличительным свойством выделенных типов вод является то, что переход состава воды из одного химического типа в другой не может быть осуществлен иначе, как путем взаимодействия с веществом окружающей среды. Эти процессы получили название процессов *метаморфизации природных вод*. Различают прямую и обратную метаморфизацию (схема метаморфизации приводится по М. Г. Валяшко):

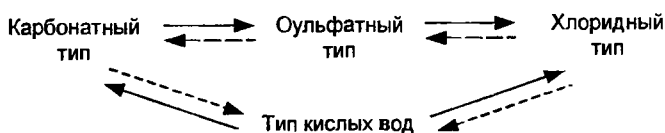


Таблица 5.3

Коэффициенты, определяющие принадлежность воды к одному из основных химических типов вод

	$K_1 = \frac{эCO_3^{2-} + эHCO_3^-}{эCa^{2+} + эMg^{2+}}$	$K_2 = \frac{эCO_3^{2-} + эHCO_3^- + эSO_4^{2-}}{эCa^{2+} + эMg^{2+}}$
Карбонатный	> 1	> 1
Сульфатный	< 1	> 1
натриевый подтип		
магниевый подтип	< 1	< 1
Хлоридный	< 1	< 1
Кислых вод	0	≥ 1

Окончание табл. 5.3

	$K_3 = \frac{эCO_3^{2-} + эHCO_3^- + эSO_4^{2-}}{эCa^{2+}}$	$K_4 = \frac{эCO_3^{2-} + эHCO_3^-}{эCa^{2+}}$
Карбонатный	> 1	> 1
Сульфатный	> 1	≥ 1
натриевый подтип		
магниевый подтип	> 1	≥ 1
Хлоридный	< 1	< 1
Кислых вод	≥ 1	0

Примечание. э — количество вещества эквивалента того иона, который стоит справа

Метаморфизация в прямом направлении, указанном сплошной стрелкой, приводит к постепенной потере менее устойчивых в растворе компонентов, воды карбонатного типа сменяются водами сульфатного и хлоридного типов. Метаморфизация в обратном направлении (штриховые стрелки) приводит к смене вод хлоридного типа водами сульфатными и карбонатными. Развитию прямой метаморфизации способствует увеличение аридности климата, возрастание подвижности иона кальция, что приводит к росту общей минерализации воды и ее хлоридности. Процессу обратной метаморфизации помогает влажный климат, что вызывает рассоление водовмещающих пород, снижение степени минерализации и возрастание карбонатности воды.

Для кислого типа главным будет переход в один из первых трех типов вод (гораздо более устойчивых в поверхностной обстановке и в верхней части осадочной оболочки) и только в редких случаях и на ограниченных территориях — обратный переход одного из этих

типов вод в кислые воды. Такой путь трансформации показан на схеме пунктирными стрелками.

Важным достоинством данной классификации является то, что в ее основе заложен генетический подход, который нередко дает возможность, с одной стороны, по современному химическому облику вод воссоздать их исходный состав, а с другой — предсказать вероятные изменения в химическом составе современных вод под действием процессов метаморфизации.

Недостатки классификации:

1) кислые воды плохо вписываются в рамки классификации, поскольку главными катионами в этих водах нередко бывают тяжелые металлы, а кислотность обусловлена присутствием свободных минеральных (серной, соляной) и органических (фульвокислот, гуминовых и др.) кислот;

2) классификация не отражает количественное и качественное изменение в химическом составе пресных поверхностных вод суши.

В табл. 5.4 хорошо прослеживается сходство между классификациями Валяшко, Сулина и Алекина.

Таблица 5.4

Сопоставление типов вод по наиболее распространенным классификациям (по Е. В. Посохову)

Классификация		
М. Г. Валяшко	В. А. Сулина	О. А. Алекина
Карбонатный	Гидрокарбонатно-натриевый	Тип первый (I)
Сульфатный	Сульфатно-натриевый	Тип второй (II)
подтип Na_2SO_4	Хлоридно-магниевый	Тип третий „а” (IIIa)
подтип MgCl_2	Хлоридно-кальциевый	Тип третий „б” (IIIб)
Хлоридный	Отсутствует	Тип четвертый (IV)
Тип кислых вод		

Несмотря на некоторые недостатки, классификации М. Г. Валяшко и О. А. Алекина являются наиболее удачными из существующих. Классификации М. Г. Валяшко, В. А. Сулина целесообразно использовать для характеристики главным образом подземных вод (и некоторых поверхностных — морских, океанических, соленых озер), классификацию О. А. Алекина — для поверхностных маломинерализованных вод суши.

5.2. Классификация по минерализации

Под минерализацией воды понимают количество растворенных в ней минеральных веществ. Выражают это количество в виде или общей минерализации, или сухого остатка, или плотности. Общая

минерализация представляет собой сумму компонентов минеральных веществ, найденную анализом; сухой остаток получают путем выпаривания определенного объема воды, высушивания и взвешивания остатка. Общую минерализацию и сухой остаток выражают для пресных и соленоватых вод в миллиграммах или граммах на 1 л, для рассолов — в граммах на 1 л или в граммах на 1 кг (‰).

В настоящее время среди исследователей нет единого мнения по вопросу о принципах подразделения природных вод по минерализации. Граничные значения степени минерализации вод обосновываются либо с теоретических позиций, либо на основании региональных исследований, либо с учетом практического значения воды. Общепринятым является только значение минерализации, характеризующее границу пресных вод — 1 г/л; оно присутствует во всех классификациях. Разошлись мнения по вопросу об одном из весьма важных рубежей — между рассолами и солеными водами: В. И. Вернадский считал таковым 50 ‰, М. Г. Валяшко, И. Е. Зайцев — 35 ‰.

Обоснованным представляется принцип классификации природных вод по минерализации путем установления условных значений минерализации — „узлов”, которые определяют по миграционным кривым, отражающим связь содержания главных ионов химического состава воды с минерализацией. На пересечении кривых (то есть в узлах) химический состав „перестраивается” по преобладающим главным компонентам. По данным М. Г. Валяшко, при граничном значении 1000 мг/л преобладающими вместо карбонатных ионов становятся сульфатные ионы и вместо ионов кальция — ионы натрия, а при граничном значении 10 ‰ — вместо сульфатных ионов — хлоридные. Следовательно, миграционные кривые позволяют разделить пресные, соленоватые и соленые воды и выделить в них определенные группы.

Для рассолов обоснование граничных значений минерализации с теоретических позиций заключается в выделении тех градаций минерализации, которые соответствуют интервалам изменений в ионном составе воды, происходящих в связи с физико-химическими превращениями и со сменой одних равновесных систем другими. Равновесные системы выявлены экспериментально при выпаривании морских вод в лабораторных и полевых условиях. Рассолы, по И. Е. Зайцеву, охватывают пять подгрупп: очень слабые рассолы отвечают первой стадии сгущения океанической воды, когда из нее начинает выпадать доломит; слабые рассолы — верхний предел примерно соответствует садке гипса из океанической воды; крепкие рассолы отвечают стадии сгущения океанической воды, когда из нее (близ верхнего предела) осаждается галит; весьма крепкие рассолы характеризуются такой степенью сгущения, когда происходит садка карналлита; сверхкрепкие рассолы пред-

ставляют собой маточную рапу после выпадения из нее карналлита. Разделение рассолов на подгруппы почти во всех современных классификациях производится именно по этому принципу.

Примером выделения подгрупп в пресных и соленых водах на основании региональных исследований и использования природных вод в практических целях является дробная классификация Н. И. Толстихина. Сверхпресным водам, по Толстихину, отвечают снег и льды Антарктиды; весьма пресным — атмосферные осадки; к очень пресным относится вода озер Байкал, Ладожского, грунтовые воды тундры, высоких гор; особо пресными являются грунтовые воды лесов, средних гор; умеренно пресными — грунтовые воды лесостепи, низких гор; пресноватыми — грунтовые воды степи. Соленые воды разбиты на подгруппы по следующим признакам: слабосоленоватые — питьевые по необходимости, минеральные питьевые; среднесоленоватые — водопойные; сильносоленоватые — водопойные по необходимости; слабосоленые — нижняя граница (25 ‰) обоснована тем, что при данной минерализации температура замерзания и температура максимальной плотности равны между собой; умеренно соленые — вода опресненных морей; нормально соленые — вода Мирового океана. В рассолах выделена подгруппа крепосоленых вод, или очень слабых рассолов, соответствующая минерализации воды некоторых осолоненных морей аридных областей.

Следует отметить, что границы подгрупп в классификации Толстихина выделены несколько условно. Исходя из конкретных практических целей можно использовать любую классификацию, приведенную в табл. 5.5

Таблица 5.5

Примеры классификаций природных вод по минерализации

Автор классификации, годы	Воды	Минерализация	
		г/дм ³	‰
В. И. Вернадский, 1933—1936	Пресные	<1	
	Солоноватые	1—10	
	Соленые	10—50	
	Рассолы	>50	
И. Е. Зайцев, 1945—1972	Пресные	<1	<1
	а) весьма пресные		<0,1
	б) нормально пресные		0,1—0,5
	в) жесткие пресные		0,5—1
	Соленые	1—36	1—35
	а) солоноватые		1—3
	б) слабосоленые		3—10
	в) сильносоленые		10—35
	Рассолы	>36	>35
	а) весьма слабые	36—75	35—70

Продолжение табл. 5.5

Автор классификации, годы	Воды	Минерализация	
		г/дм ³	‰
	б) слабые	75—150	70—140
	в) крепкие	150—320	140—270
	г) весьма крепкие	320	270—350
	д) сверхкрепкие		>350
А. М. Овчинников	Ультрапресные	<0,2	
	Пресные	0,2—0,5	
	Воды с относительно повышенной минерализацией	0,5—1	
	Солоноватые	1—3	
	Соленые	3—10	
	Воды повышенной солёности	10—35	
О. А. Алекин	Воды рек:		
	очень малой минерализации	<0,1	
	малой минерализации	0,1—0,2	
	средней минерализации	0,2—0,5	
	повышенной минерализации	0,5—1,0	
О. А. Алекин, 1970	высокой минерализации	>1,0	
	Пресные		<1
	Солоноватые		1—25
	С морской солёностью		25—50
	Рассолы		50
М. С. Гуревич и Н. И. Толстухин, 1961	Сверхпресные	<0,01	
	Пресные	0,01—1,0	
	а) наиболее пресные	0,01—0,03	
	б) очень пресные	0,03—0,1	
	в) нормально пресные	0,1—0,5	
	г) пресноватые	0,5—1,0	
	Солоноватые	1—10	
	а) слабосоленые	1—3	
	б) сильносоленые	3—10	
	Соленые	10—50	
	а) слабосоленые	10—35	
	б) сильносоленые	35—50	
	Рассолы	>50	
	а) слабоконцентрированные	50—100	
	б) крепкие	100—270	
	в) очень крепкие	270—350	
	г) сверхкрепкие	>350	
А. В. Щербаков, 1962	Пресные		
	а) резко пресные	<0,2	
	б) умеренно пресные	0,2—0,5	
	в) нормально пресные	0,5—1,0	

Окончание табл. 5.5

Автор классификации, годы	Воды	Минерализация	
		г/дм ³	‰
Е. В. Пиннекер, 1966	Солоноватые		
	а) слабосоленые	1—3	
	б) соленые	3—10	
	Соленые		
	а) слабосоленые	10—30	
	б) соленые	30—50	
	Рассолы		
	а) слабые	50—100	
	б) крепкие	100—320	
	в) резко крепкие	>320	
	Рассолы		
	а) слабые	36—150	35—135
	б) крепкие	150—320	135—265

5.3. Результаты химического анализа вод.

Формула Курлова. Наименование вод

Исследование природных вод осуществляется путем химического анализа проб воды. После выполнения анализа составляется таблица, в которую кроме результатов анализа необходимо помещать следующие сведения: 1) объект и его местоположение; 2) дата отбора проб воды (год, месяц, число). Результаты анализа представляются в миллиграммах (или граммах) на 1 л, в миллимолях количества вещества эквивалента на 1 л и в процентах количества вещества эквивалента. В гидрохимической практике важно уметь дать пересчет результатов анализа проб воды из одной формы выражения в другую. Для перехода от массовой концентрации к молярной концентрации эквивалентов необходимо числовое значение массы исследуемого вещества разделить на числовое значение молярной массы эквивалента. Например, массовой концентрации HCO_3^- 0,145 г/л соответствует молярная концентрация эквивалента

$$C_{\text{HCO}_3^-} = 0,145/61,018 = 2,38 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} = 2,38 \text{ ммоль/л.}$$

Эквивалентная форма выражения результатов анализа имеет особое значение в гидрохимической практике, и ее использование не исключает одновременного применения прочих форм. При применении эквивалентной формы все вещества выражены в тех химических равноценных единицах, пропорционально которым они вступают между собой в реакцию и связаны в солях, будучи в твердом состоянии.

При изучении природных вод, особенно при сравнении вод разной минерализации, важно знать соотношение между ионами, для чего незаменимо использование относительного содержания количества вещества эквивалентов (КВЭ) от общей суммы ионов в данной воде. Сумма анионов и катионов принимается за 100 %, следовательно, относительное эквивалентное содержание какого-либо аниона или катиона определяется по следующим формулам:

$$\text{КВЭ}_a = a \cdot 100 / \Sigma a; \text{КВЭ}_k = a \cdot 100 / \Sigma k, \quad (5.2)$$

где a — содержание иона в ммоль/л.

Эквивалентная форма дает возможность расчета некоторых главных ионов без непосредственного аналитического определения. Так, если не требуется раздельное определение Na^+ и K^+ , то часто прибегают к их расчету по разности сумм эквивалентов. Очевидно, что сумма эквивалентов $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ будет равна разности эквивалентов анионов и катионов, а именно: $\text{Na}^+ + \text{K}^+ = (\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-) - (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$. Естественно, что данный способ определения наименее точный, так как он включает всю сумму погрешностей, накапливающихся при определениях остальных ионов. Для перевода молярной концентрации эквивалентов $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ (ммоль/л) в массовую концентрацию (мг/л) применяют эмпирический коэффициент. По П. А. Кашинскому, он равен для пресных вод 25, а для минерализованных 24. Последний коэффициент соответствует отношению $\text{Na}^+ / \text{K}^+ = 7,05$. Но так как значения этого отношения колеблются в пресных и маломинерализованных водах в небольших пределах и концентрации Na^+ и K^+ относительно других ионов невелики, то возникающей погрешностью можно пренебречь. Точность анализа воды обычно не превосходит 1 %, и поэтому при записи в таблицу достаточно ограничиться тремя значащими цифрами. Например, вместо 1,344 мг/л можно записать 1,34 мг/л, а число 34,79 мг/л округлить до 34,8 мг/л.

В таблице обязательно должна фигурировать сумма ионов, характеризующая минерализацию воды. Следует привести сухой остаток, если он определялся аналитическим путем. Ионы рациональнее располагать в следующем порядке: Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} .

Анионы располагаются по убыванию их химической активности; в отношении катионов это правило не соблюдено — более активный кальций стоит после магния. Такое расположение ионов удобно для комбинирования при пересчете химического состава воды из ионной формы в эквивалентную. Объединяя эквивалентные количества катионов и анионов в том порядке, в каком они расположены, мы получим представление о солевом составе воды.

Для наглядного изображения химического состава минеральных вод М. Г. Курловым была предложена формула. В настоящее время она используется и для систематизации пресных вод. Формула Курлова представляет собой псевдодробь, в числителе которой записываются анионы (в процентах количества вещества эквивалента) в порядке убывания их содержания. В знаменателе в таком же порядке располагаются катионы. Количество вещества эквивалента катионов и анионов округляется до целого числа. Слева от дроби записывается общая минерализация воды M (г/л). Здесь же указывается содержание газов и некоторых микроэлементов. Справа от дроби записывается температура воды T ($^{\circ}\text{C}$) и расход (дебит) воды D для скважин и источников (л/с, $\text{м}^3/\text{сут}$):

$$pM \frac{\text{анионы}(100 \%) }{\text{катионы}(100 \%) } T, Д. \quad (5.3)$$

Здесь p — специфические компоненты, содержащиеся в природных водах.

Например, состав воды одной из разведочных скважин по формуле Курлова можно выразить в следующем виде:

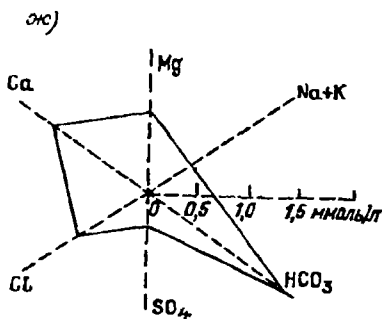
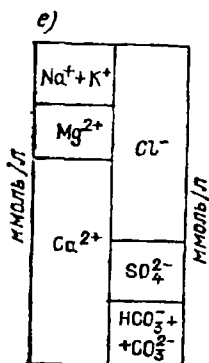
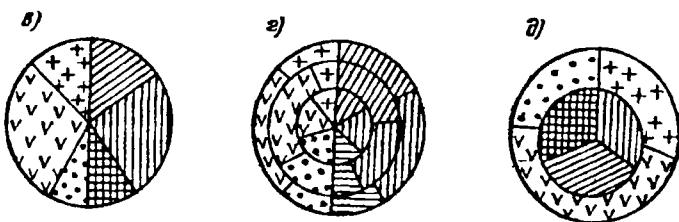
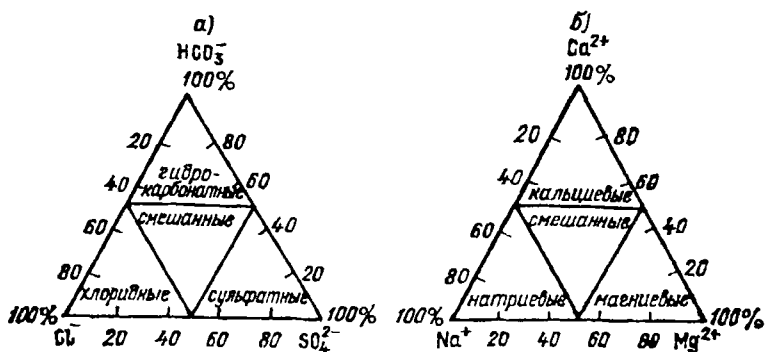
$$M_{14,8} Rn_{20} H_2 S_{82} CO_{0,22}^{2} \frac{C 164 HCO_3 36}{Na 72 Ca 28} T_{46}, D_{880}.$$

В формуле Курлова не используется общепринятый принцип выделения главных ионов. Чаще всего для минеральных вод за предел берут цифру 20, а для пресных вод — 25. Мы рекомендуем к главным относить те ионы, содержание которых равно или более 25 % количества вещества эквивалента.

5.4. Графическое изображение химического состава ВОДЫ

Для графического изображения химического состава вод с учетом раздельного содержания Ca^{2+} и Mg^{2+} , а также SO_4^{2-} и Cl^- пользуются треугольниками Фере (рис. 5.2). Один из треугольников (а) служит для изображения анионов, другой (б) — катионов. В каждом треугольнике на основании значения количества вещества эквивалента в процентах наносится точка, соответствующая исследуемому составу вод. При этом достаточно знать значения двух ионов в процентах количества вещества эквивалентов. Сначала отчитывают на стороне треугольника количество вещества эквивалента в процентах одного из ионов и проводят из этой точки прямые линии, параллельные двум другим сторонам треугольника. Пересече-

ние двух проведенных линий дает положение точки (рис. 5.2 а, б). Существуют и другие формы графического изображения состава природных вод. Например, график-круг Толстихина для одной пробы воды (рис. 5.2 в), где в двух половинках круга, каждая из которых равна 50 или 100 %, выделяются секторы, соответствующие процентам количества вещества эквивалентов в одной половине анионов (Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-}), в другой катионов (Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}). Диаметр круга в масштабе характеризует общую минерализацию.



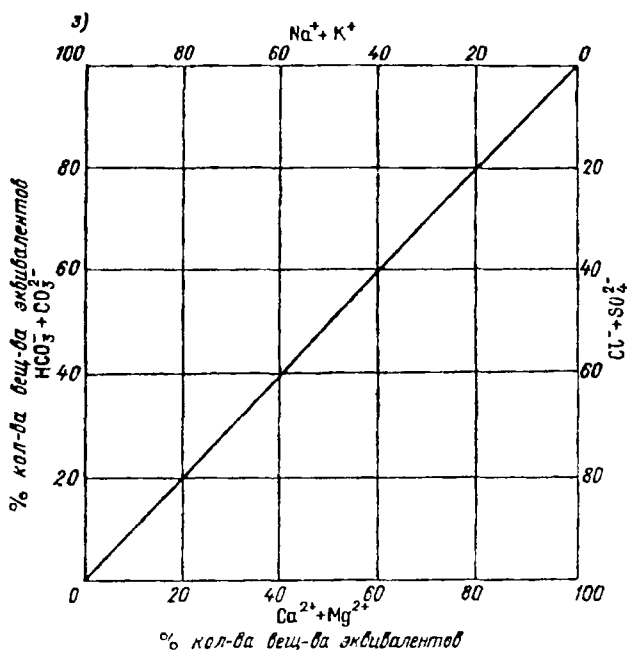


Рис. 5.2 Графические способы изображения химического состава природных вод

а, б — треугольники Фере, в — круг Толстихина для одной пробы воды, г, д — круги Толстихина для нескольких проб воды, е — диаграмма-прямоугольник, ж — диаграмма-роза, з — квадрат Толстихина

зацию воды (в миллиграммах на литр или граммах на литр). Для нескольких проб воды (рис. 5.2 г, д) круг делится на кольца. Число колец соответствует числу проб воды; внутри каждого кольца выделяются секторы, отвечающие содержанию ионов в процентах количества вещества эквивалентов. Диаграммы-круги часто видоизменяются. Так, иногда катионы помещаются во внутреннем круге, а анионы — во внешнем. На диаграммы-круги наносят и дополнительные сведения (содержание микроэлементов и газов, гипотетически солей и т. д.).

Для изображения химического состава природных вод иногда применяют диаграммы-прямоугольники (рис. 5.2 е). Прямоугольник делится пополам, в каждой из половинок выделяются по три участка для анионов и катионов. Последние наносятся индексами ионов (штриховкой, цветом). Количественная характеристика наносится с учетом масштаба.

Диаграмма-роза (рис. 5.2 ж) составляется посредством откладывания на шести векторах розы трех анионов и трех катионов в мил-

лимолях количества вещества эквивалента на 1 л в выбранном масштабе.

Широкое распространение получил и график-квадрат Н. И. Толстихина (рис. 5.2 з). Стороны этого квадрата разделены на 100 частей, соответствующих 100 % количества вещества эквивалента. На верхней стороне нанесено содержание $\text{Na}^+ + \text{K}^+$, на нижней — $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$, а на боковых — содержание $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ и $\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-$. Значения концентраций каждой пары катионов и анионов увеличиваются на противоположных сторонах в обратных направлениях, поэтому для нанесения на квадрат состава какой-либо воды достаточно знать в качестве абсциссы $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ или $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ в процентах количества вещества эквивалентов и в качестве орди-

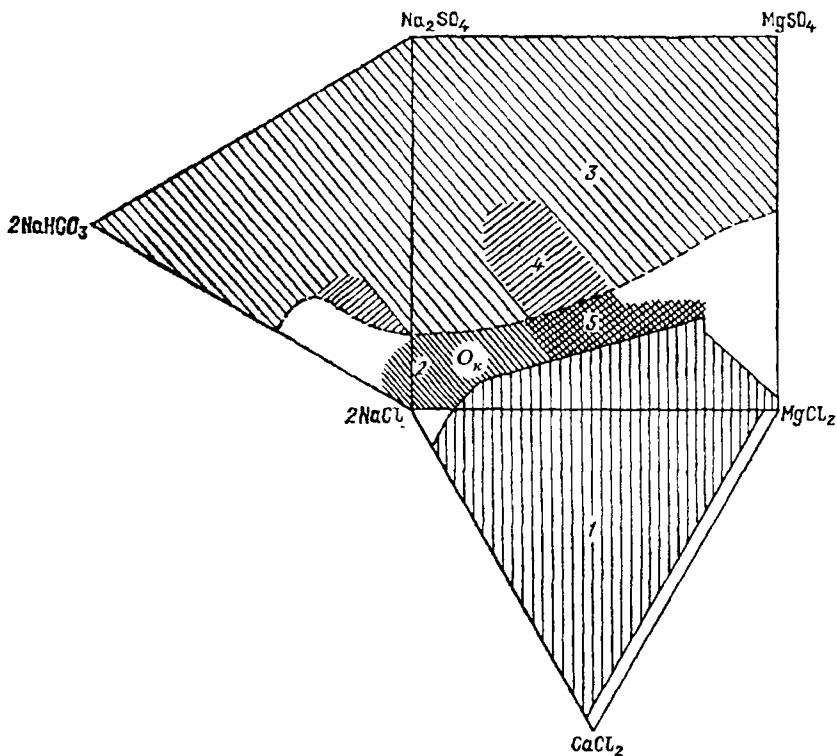


Рис. 5.3. Объединенная химическая диаграмма основных химических типов вод (по М.Г. Валяшко)

O_K — фигуративная точка состава океанической воды; 1 — область, куда попадают фигуративные точки состава соленых вод и рассолов морского генезиса; 2 — область, куда попадают фигуративные точки состава смешанных вод, 3 — область, куда попадает большинство фигуративных точек состава континентальных пресных и солоноватых вод, 4 — область, куда попадают фигуративные точки состава континентальных рассолов, 5 — область рассолов смешанного (континентального и морского) генезиса

ты — одну из групп анионов в процентах количества вещества эквивалента. Сходные по составу, а часто и по генезису воды располагаются при нанесении на данный квадрат близко друг к другу, образуя естественные группировки.

Для выяснения происхождения химического состава природных вод применяют графический способ, предложенный М. Г. Вальяшко с соавторами. В этом случае для изображения химического состава растворенных солей в водах карбонатного и хлоридного типов можно воспользоваться треугольной диаграммой, а для вод сульфатного типа — квадратом. Для нанесения химического состава воды на диаграмму необходимо рассчитать индексы в процентах количества вещества эквивалента и их значения откладывать на диаграмме (рис. 5.3).

Раздел 2

ОБЩАЯ И РЕГИОНАЛЬНАЯ ГИДРОХИМИЯ

Глава 6

ГИДРОХИМИЯ АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКОВ

Атмосфера Земли почти целиком состоит из газообразных веществ. На уровне моря средний состав атмосферы по массе следующий: 78 % молекулярного азота; 20,95 % молекулярного кислорода; 0,93 % аргона; 0,03 % диоксида углерода. Кроме того, присутствуют ничтожные количества водорода, неона, гелия, криптона, ксенона, радона, пыли и водяного пара. Содержание водяного пара зависит от температуры воздуха: при 30 °С его может содержаться до 30 г/м³, при 10 °С — до 8 г/м³, при -30 °С — не более 0,3 г/м³.

6.1. Химический состав атмосферных осадков

Одним из факторов формирования поверхностных и подземных вод являются атмосферные осадки. Атмосферные воды наименее изучены в химическом отношении. Они отличаются крайней изменчивостью своего состава во времени и пространстве. Ввиду такого непостоянства принято оперировать средними годовыми значениями того или иного компонента в осадках, указывая его экстремальные значения.

Несмотря на неустойчивость, состав осадков в целом характеризует географическое положение местности. Минерализация атмосферных осадков, как правило, ниже минерализации поверхностных и подземных вод. Средняя минерализация атмосферных осадков на севере России составляет всего 10 мг/л, в средней полосе она увеличивается до 30 мг/л, в южных районах достигает 60 мг/л, а в пустынных и полупустынных районах средняя минерализация еще выше.

Атмосферные осадки существенно отличаются от поверхностных и подземных вод не только минерализацией, но и характером преобладающих ионов и содержанием органического вещества. Из-за низкой минерализации атмосферных вод гидрокарбонаты кальция в них не могут достигать стадии насыщения, а среди анионов хлориды занимают последнее место, хотя в отдельных районах формируются осадки хлоридного класса. Атмосферные осадки обо-

гащены ионами SO_4^{2-} и чаще, чем другие воды, характеризуются соотношением $\text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^- > \text{Cl}^-$. Большой удельный вес в атмосферных осадках имеют компоненты биогенного происхождения K^+ , NH_4^+ , NO_3^- , концентрация которых иногда достигает 20—25 % количества вещества эквивалентов. Если отношение Na^+/K^+ в подземных и поверхностных водах обычно составляет 10—25 (наиниżшие значения в маломинерализованных водах), то в атмосферных осадках оно уменьшается до 1,5 — 2,0. Такое относительное обилие ионов калия обусловлено не только действием биологического фактора, но и присутствием в атмосфере агентов, препятствующих его миграции. Конечно, не весь калий в атмосфере биогенный.

Минерализация и ионный состав атмосферных осадков являются в значительной мере зональными. А. А. Матвеев и О. И. Башмакова атмосферные воды делят на шесть основных групп с преобладанием следующих ионов: 1) Cl^- и Na^+ ; 2) SO_4^{2-} и Na^+ ; 3) SO_4^{2-} и Ca^{2+} ; 4) SO_4^{2-} , HCO_3^- и Ca^{2+} ; 5) HCO_3^- и Ca^{2+} ; 6) HCO_3^- и Na^+ . Выпадение осадков первой группы отмечено в приморских районах севера европейской части России и на побережье Черного моря. Преобладание в осадках SO_4^{2-} и Na^+ характерно для районов севера и северо-востока этой территории. В центральных районах европейской части России выпадают осадки третьей группы, а на юге ее и Северном Кавказе — четвертой. В горных районах Кавказа отмечены осадки пятой группы, а на побережье Каспийского и Черного морей — шестой.

Рассмотрим более подробно характеристики химического состава атмосферных осадков некоторых крупных регионов, среди которых европейская часть России, Кавказ, Средняя Азия, Сибирь и Дальний Восток.

Европейская часть территории стран СНГ. На европейской части территории стран СНГ наблюдается однородность анионного состава осадков в течение года, в чем и состоит особенность этого региона. Преобладающими анионами в осадках являются сульфаты и лишь в южных и юго-восточных районах территории (Украина, Крым, Заволжье) в теплое время года возможно некоторое увеличение концентрации ионов HCO_3^- . Среди катионов такой однородности не наблюдается. В центральных районах европейской части территории стран СНГ и на большей части Урала в катионном составе вод доминируют ионы аммония и кальция.

Среднегодовая минерализация атмосферных осадков по европейской части территории стран СНГ колеблется в пределах 20—60 мг/л (рис. 6.1). В теплый период года она обычно ниже, чем в

холодный. Поступление растворенных веществ с осадками за год представлено на рис. 6.2. Эта величина (произведение минерализации и объема выпавших осадков) колеблется от 10 до 20 т/(км² · год). Наибольшие значения минерализации и поступления ионов наблюдаются вблизи промышленно развитых районов центра европейской части территории стран СНГ и Балтии. В табл. 6.1 приведена характеристика минерализации и химического состава атмосферных осадков по 11 пунктам.

Кавказ. Атмосферные осадки на Кавказе по химическому составу отличаются большим разнообразием. В пределах *Северного Кавказа* атмосферные осадки имеют преимущественно гидрокарбонатный кальциевый, сульфатный кальциевый и сульфатно-гидрокарбонатный кальциевый состав. В некоторых пунктах в отдельные сезоны в осадках преобладали органические вещества или ионы NH_4^+ . Среднегодовая минерализация осадков по району около 35 мг/л, однако в отдельных пунктах она колеблется от 17 до 100 мг/л (рис. 6.3, 6.4). Экстремально высокие концентрации ионов наблюдались зимой в пределах Манычской впадины (80—100 мг/л). Поступление солей с атмосферными осадками в этом регионе 10—25 т/(км² · год).

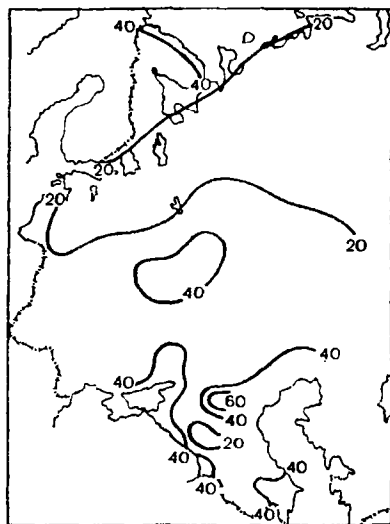


Рис. 6.1. Среднегодовая минерализация атмосферных осадков на европейской части территории стран СНГ и Балтии (Σ мг/л) (по М. И. Кривенцову, М. Н. Тарасову)

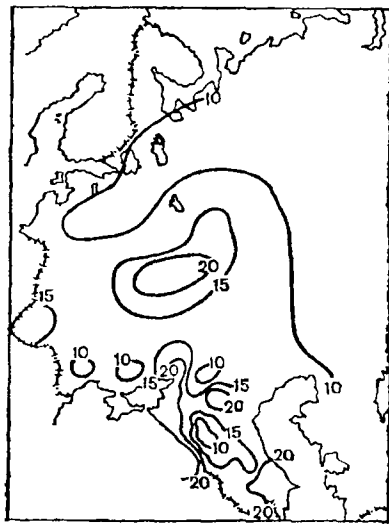


Рис. 6.2. Поступление растворенных веществ с осадками за год на европейской части стран СНГ и Балтии (P т/км²) (по М. И. Кривенцову, М. Н. Тарасову)

Таблица 6.1

Средние значения концентрации главных ионов (мг/л) в атмосферных осадках по некоторым пунктам европейской части территории стран СНГ и Балтии за 1958—1961 гг.

Пункт	Ближайший к пункту город	Сумма ионов			SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	HCO ₃	NO ₃	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	pH
		средняя	минимальная	максимальная										
Мудьюг	Архангельск	15,2	4,2	40,5	3,6	3,4	2,8	0,6	0,5	0,7	0,2	2,2	0,6	5,5
Усть-Вымь	Сыктывкар	11,3	2,6	26,3	3,7	1,0	3,1	0,5	0,5	0,6	0,2	0,9	0,7	5,6
Воейково	Ленинград	13,7	3,5	38,9	6,1	1,1	1,8	0,5	0,7	1,1	0,2	1,3	0,8	5,2
Валдай	Новгород	9,8	4,4	19,2	3,6	0,8	5,0	0,6	0,4	0,4	0,2	1,1	0,4	5,5
Кемери	Рига	12,4	4,1	31,2	5,1	1,3	1,8	0,9	0,4	1,0	0,2	1,1	0,4	5,4
Шокино	Смоленск	10,6	6,4	16,1	4,6	1,1	1,5	0,9	0,6	0,7	0,2	0,5	0,5	5,1
Собакино	Москва	21,1	8,7	44,9	8,8	1,4	4,3	0,8	1,0	2,0	0,3	1,4	0,9	5,7
Кашира	Серпухов	23,4	5,6	53,1	12,7	1,6	2,5	0,9	0,7	1,5	0,7	1,4	0,7	5,7
Вязовые	Казань	18,3	9,3	44,7	6,2	1,4	4,7	1,0	1,1	1,4	0,4	1,3	0,6	5,6
Высокая Дуб- рава	Свердловск	10,4	6,1	42,6	5,6	1,6	3,3	0,8	1,0	1,3	0,3	1,6	0,7	5,6
Шаджатмаз	Кисловодск	17,1	7,3	41,4	4,1	1,1	7,5	0,3	0,7	1,5	0,4	0,8	0,6	5,9

Атмосферные осадки *Черноморского побережья* имеют в основном смешанный состав: хлоридно-гидрокарбонатный натриевый или хлоридно-сульфатный кальциево-натриевый. Минерализация в течение года колеблется от 7 до 70 мг/л (средняя 38 мг/л). Зимой минерализация обычно в 1,5—2,0 раза выше, чем в теплый период года. Особенностью этого района является большое поступление солей с атмосферными осадками — до 150 т/(км² · год).

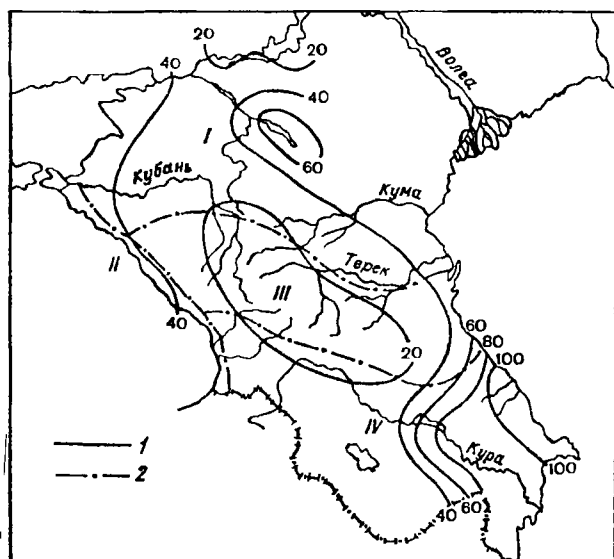


Рис. 6.3. Среднегодовая минерализация (Σ и мг/л) атмосферных осадков на Кавказе (по М. И. Кривенцову, М. Н. Тарасову)

I — Северный Кавказ; II — Черноморское побережье; III — предгорье и высокогорье; IV — Закавказье

В *предгорных и высокогорных районах* Кавказа атмосферные осадки характеризуются гидрокарбонатным кальциевым или сульфатным кальциевым составом. В промышленно развитых районах в катионном составе наблюдается повышенное содержание иона NH_4^+ . Такой же состав осадков нередко отмечается и в высокогорных районах Эльбруса. Среднегодовая минерализация осадков близка к 14 мг/л (при крайних значениях 7—21 мг/л). В большинстве мест этого региона выпадение не превышает 15 т/(км² · год). Большая часть солей (60—70 %) поступает на поверхность в теплые периоды года (табл. 6.2).

На территории *Закавказья* химический состав атмосферных осадков отличается большим разнообразием. Например, в Западной Грузии их состав сульфатный натриево-кальциевый, в Централь-

ном Закавказье — карбонатный кальциевый, в Азербайджане — преимущественно карбонатный натриевый. Минерализация осадков возрастает с запада на восток. Если в районе Кутаиси она в среднем 10 мг/л, в Тбилиси 28 мг/л, то в восточном Азербайджане уже 110 мг/л. В этом же направлении увеличивается количество выпадающих солей: от 4—12 до 17—18 т/(км² · год).

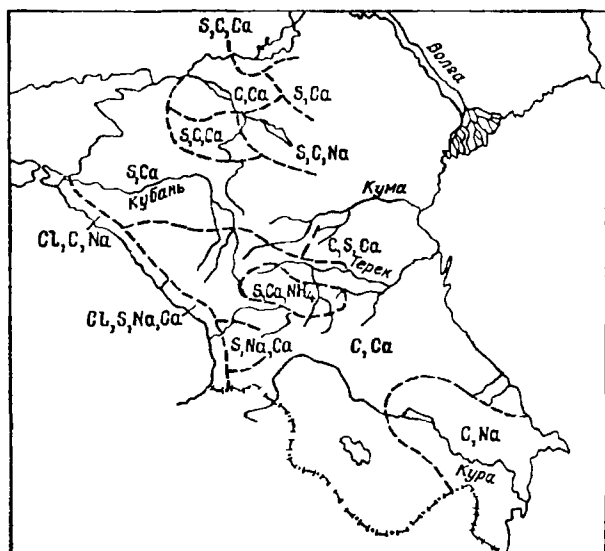


Рис 6.4. Гидрохимическое районирование Кавказа по содержанию главных ионов в атмосферных осадках (символы анионов и катионов расположены в порядке убывания содержания) (по М. И. Кривенцову, М. Н. Тарасову)

Для большинства районов Кавказа важным источником поступления минеральных и органических веществ является пыль. В периоды пыльных бурь поступление солей из атмосферы на Кавказе возрастает во много раз. Например, в январе—марте 1969 г. в некоторых пунктах, где наблюдались пыльные бури, минерализация атмосферных выпадений и поступление солей возросли в 4—30 раз.

Средняя Азия. Атмосферные осадки юго-восточной части этого региона преимущественно гидрокарбонатные кальциевые. Преобладают следующие соотношения между ионами: $\text{HCO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$ и $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{K}^+$. Минерализация колеблется в пределах 20—60 мг/л, причем она выше примерно в 1,5 раза в теплое время года, чем в холодное. В период пыльных бурь минерализация осадков может возрасти до 150 мг/л и больше. Среднее поступление солей — 12 т/(км² · год), пределы колебаний 4,8—29,2 т/(км² · год).

Таблица 6.2
Поступление легкорастворимых веществ с атмосферными осадками и пылью в различных районах Кавказа в теплый (апрель—октябрь), холодный (ноябрь—март) периоды года и за год, г/км²

Пункт на- блюдений	С атмосферными осадками						С пылью					
	IV—X		XI—III		за год		IV—X		XI—III		за год	
	сред- нее	преобла- дающие компонен- ты	сред- нее	преобла- дающие компонен- ты	сред- нее	преобла- дающие компонен- ты	сред- нее	преобла- дающие компонен- ты	сред- нее	преобла- дающие компонен- ты	сред- нее	преобла- дающие компонен- ты
г. Новочер- касск	8,0	SO ₄ ²⁻ , орг. кислоты, Ca ²⁺ , NH ₄ ⁺	5,3	SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻ Ca ²⁺ , NH ₄ ⁺	13,3	SO ₄ ²⁻ , орг. кислоты, Ca ²⁺ , NH ₄ ⁺	10,7	SO ₄ ²⁻ , орг. кислоты, Ca ²⁺ , NH ₄ ⁺	6,8	SO ₄ ²⁻ , орг. кислоты, Ca ²⁺ , NH ₄ ⁺	17,5	SO ₄ ²⁻ , орг. кислоты, Ca ²⁺ , NH ₄ ⁺
г. Сальск	9,2	SO ₄ ²⁻ , орг. кислоты, Ca ²⁺	10,1	SO ₄ ²⁻ , HCO ₃ ⁻ , Ca ²⁺ , NH ₄ ⁺	19,3	SO ₄ ²⁻ , орг. кислоты, HCO ₃ ⁻ , Ca ²⁺ , NH ₄ ⁺	10,6	SO ₄ ²⁻ , орг. кислоты, Ca ²⁺ , N ⁺	25,2	HCO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , K ⁺ , Na ⁺ , Ca ²⁺	35,8	SO ₄ ²⁻ , HCO ₃ ⁻ , Ca ²⁺ , Na ⁺
г. Красно- дар	10,8	SO ₄ ²⁻ , орг. кислоты, Ca ²⁺ , NH ₄ ⁺	12,8	SO ₄ ²⁻ , орг. кислоты, NH ₄ ⁺ , Ca ²⁺	23,6	SO ₄ ²⁻ , орг. кислоты, Ca ²⁺ , NH ₄ ⁺	8,6	HCO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , Ca ²⁺ , Na ⁺	9,6	Орг. ки- слоты, SO ₄ ²⁻ , NH ₄ ⁺ , Ca ²⁺	18,0	HCO ₃ ⁻ , орг. ки- слоты, SO ₄ ²⁻ , NH ₄ ⁺ , Ca ²⁺
с. Отказное	11,4	SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻ Ca ²⁺ , NH ₄ ⁺	3,5	SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻ орг. кис- лоты, NH ₄ ⁺ , Ca ²⁺	14,9	SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻ Ca ²⁺ , NH ₄ ⁺	14,0	Cl ⁻ , орг. кислоты, SO ₄ ²⁻ , NH ₄ ⁺ , Ca ²⁺	4,4	Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ , Na ⁺ , Ca ²⁺	18,4	Cl ⁻ , орг. кислоты, NH ₄ ⁺ , Ca ²⁺

г. Геленджик	12,7	Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , Ca^{2+}	29,8	Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , Ca^{2+}	42,5	Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , Ca^{2+}	12,5	Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , Ca^{2+}	40,0	Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , Ca^{2+}	52,5	Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , Ca^{2+}
п. Терскол (2200 м над ур. м.)	4,9	SO_4^{2-} , орг. кислоты, NH_4^+ , Ca^{2+}	1,4	SO_4^{2-} , Cl^- , орг. кислоты, Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+	6,3	SO_4^{2-} , орг. кислоты, NH_4^+ , Ca^{2+}	6,6	HCO_3^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , NH_4^+	1,9	SO_4^{2-} , орг. кислоты, HCO_3^- , NH_4^+ , Ca^{2+}	8,5	SO_4^{2-} , HCO_3^- , NH_4^+ , Ca^{2+}
Метеостанция Чегет (3000 м над ур. м.)	4,9	Орг. кислоты, SO_4^{2-} , NH_4^+ , Ca^{2+}	1,8	Орг. кислоты, SO_4^{2-} , Cl^- , NH_4^+ , Ca^{2+}	6,7	Орг. кислоты, SO_4^{2-} , NH_4^+ , Ca^{2+}	2,4	Орг. кислоты, HCO_3^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , NH_4^+	0,6	HCO_3^- , Ca^{2+}	3,0	Орг. кислоты, HCO_3^- , Ca^{2+} , NH_4^+

В Центральном Казахстане атмосферные осадки имеют сульфатно-гидрокарбонатный кальциево-магниевый состав. Интервал колебания минерализации 20—80 мг/л, поступление солей небольшое — 4,6—12,1 т/(км² · год) — из-за малого годового количества осадков (150—200 мм).

Сибирь и Дальний Восток. Состав осадков вдоль сравнительно узкой береговой полосы преимущественно гидрокарбонатный магниевое-натриевый и сульфатный кальциево-магниевый. На побережье Охотского моря, на Сахалине и Камчатке выпадают осадки преимущественно хлоридного натриевого состава. Среднегодовая минерализация 5,6—42,5 мг/л, поступления солей 2,0—22,7 т/(км² · год). Минимальное количество солей — 6 т/(км² · год) — поступает из атмосферы в районах нижнего течения Оби, Енисея и в районе оз. Байкал, максимальное — до 22,7 т/(км² · год) — на Камчатке, Сахалине, на побережье Охотского и Японского морей.

По данным большинства исследователей, рН атмосферных осадков всегда ниже 7,0, наиболее часто рН находится в пределах 5,0—6,0, что вполне объяснимо, поскольку при рН, равном 5,6, СО₂ дистиллированной воды находится в равновесии с СО₂ атмосферы. Понижению рН до 5—6 способствует присутствие в атмосфере NO₂ и SO₂. В отдельных случаях наблюдаются и более низкие значения рН — до 4,6.

В атмосферных осадках в ничтожных количествах присутствуют радиоактивные вещества. Они появляются в атмосфере в результате естественных и искусственных процессов. Радиоактивные вещества поднимаются с пылью с земной поверхности (⁴⁰K, ²²⁸U, ²³²Th, ²²⁶Ra и др.), а также образуются под действием космических лучей (¹⁰Be, ¹⁴C, ³²Si, ³H, ²²Na, ³³P и др.). Искусственным путем радиоактивные элементы ¹³⁷Cs, ⁴⁰Sr, ¹⁴⁴Ce, ⁹⁵Zr, ¹⁴⁰Ba попадают в атмосферу в результате испытаний ядерного оружия (период полураспада для трех последних — меньше 1 года). Более крупные радиоактивные продукты, образующиеся при взрывах, выпадают вблизи, а более мелкие — дисперсные — выносятся в верхние слои тропосферы и могут быть перенесены на большие расстояния.

Например, в результате аварии на Чернобыльской АЭС, произошедшей в апреле 1986 г., из зоны аварии радиоактивные вещества поднимались в виде газообразных и аэрозольных продуктов. Загрязненные радиоактивными веществами воздушные массы распространялись в соответствии с направлением ветров на большие расстояния по территории СНГ. Характерной особенностью выделившихся в атмосферу радиоактивных продуктов является наличие в них радионуклидов иода и цезия.

Химический состав вод облаков изучен мало в связи с трудностями отбора проб для исследования. Имеющиеся данные говорят

о том, что минерализация облачных капель ниже минерализации атмосферных осадков, так как, выпадая из облака и достигая земли в виде дождя, снега или града, осадки на своем пути растворяют взвешенные в приземных слоях пылевые частицы (аэрозоли) и обогащаются солями. Однако по мере промывания атмосферы осадки по химическому составу все более приближаются к облачным водам, и там, где в нижних слоях атмосферы мало аэрозолей, осадки почти идентичны облачным водам.

П. П. Воронков отметил очень низкую минерализацию у свежевыпавшего снега в конце зимнего сезона, когда атмосферный воздух чист и не содержит пыли. В районах, удаленных от источников загрязнения, к концу зимы содержание ионов NO_3^- , HCO_3^- , Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} в свежевыпавшем снеге может уменьшаться до аналитического нуля.



В одном и том же пункте наблюдений в зависимости от силы и направления ветра могут выпадать осадки различных химических типов и минерализации. В этом отношении показательны наблюдения за изменением химического состава осадков в районе Пролетарского водохранилища в Ростовской области. В течение одного дождя первая проба имела минерализацию 135 мг/л, а вторая, отобранная через 12 ч после первой, — 80 мг/л. Во время другого дождя примерно за тот же промежуток времени минерализация упала со 178 до 95,1 мг/л, при этом изменился тип воды с третьего на первый. В этом же пункте за трехлетний период отмечены колебания минерализации в зависимости от направления ветра от 16,5 до 194 мг/л. Трансформация атмосферных осадков, происходящая при этом, отражает состав водно-растворимой части развешиваемого

почвенного покрова водосбора. В частности, появление осадков первого типа связано с солонцами, широко представленными в районе Пролетарского водохранилища.

Содержание солей в атмосферных осадках находится в прямой зависимости от запыленности атмосферы и в обратной — от суммы выпадающих осадков (рис. 6.5). Первые порции дождя обогащаются ионами сильнее, чем последующие. Разброс значений минерализации особенно велик при малых количествах осадков и быстро уменьшается с увеличением их суммы. По данным Х. Юнге, отношение максимальной концентрации к минимальной составляет более 20 при сумме осадков 1 мм, около 10 при сумме 10 мм и около 5 при сумме 20 мм.

6.2. Происхождение и формирование состава атмосферных осадков

Вещества, формирующие химический состав атмосферы и атмосферных выпадений могут иметь естественное и искусственное происхождение. Вещества естественного происхождения поступают в атмосферу в результате вулканической деятельности, выветривания почвы и горных пород, лесных пожаров, отмирания растений, волнения моря, сопровождающегося образованием брызг, сгорания метеоритов. Вещества антропогенного происхождения образуются в процессе сжигания ископаемого углеводородного топлива (уголь, нефть, газ), промышленных и бытовых отходов, при пожарах, ядерных взрывах и др. Соотношение поступающих в атмосферу веществ естественного и антропогенного происхождения приведено в табл. 6.3.

Таблица 6.3

Масса (т/год) веществ, выбрасываемых в атмосферу
(по А. М. Владимирову)

Вещество	Естественное поступление	Антропогенные выбросы
Оксид углерода (CO)	—	$3,5 \cdot 10^8$
Диоксид серы (SO ₂)	$1,4 \cdot 10^8$	$1,45 \cdot 10^8$
Оксиды азота (NO _x)	$1,4 \cdot 10^9$	$(1,5 \dots 2,0) \cdot 10^7$
Аэрозоль (твердые частицы)	$(7,7 \dots 22,0) \cdot 10^{10}$	$(9,6 \dots 26,0) \cdot 10^{10}$
Полихлорвиниловые вещества, фреоны	—	$2,0 \cdot 10^6$
Озон (O ₃)	$2,0 \cdot 10^9$	—
Углеводороды	$1,0 \cdot 10^9$	$1,0 \cdot 10^6$
Свинец (Pb)	—	$2,0 \cdot 10^5$
Ртуть (Hg)	—	$5,0 \cdot 10^3$

Между сушей и океаном существует постоянный солеобмен. Миграция солей совершается не только водным, но и воздушным путем, поэтому осадки, выпадающие на море, содержат примесь континентальных солей, а осадки на континенте — примесь морских солей.

Формирование химического состава атмосферных осадков происходит в два этапа: при образовании облаков (и туманов) и во время выпадения снега и дождя. Во время образования облаков и туманов при влажности воздуха 100 % влага конденсируется на аэрозолях (или ядрах конденсации) различных размеров, главным образом диаметром 10^{-5} — 10^{-3} см. Аэрозоли, как правило, гигроскопичны. Они представлены мельчайшими кристалликами галита, кальцита, гипса, доломита, частицами дыма, каплями газовых растворов (SO_2 , HCl и др.), органическими веществами. Растворение солевых компонентов аэрозолей дает первоначальный химический состав атмосферных осадков. В снежинках в качестве ядер конденсации обнаружены сажевые частицы, силикаты, оксиды кальция и алюминия.

Активность аэрозолей в отношении образования капель и ледяных кристаллов зависит от их размеров и химического состава, температуры, степени пересыщения пара. Большая часть (80 %) ледяных кристаллов образуется при минус 8 °C на частицах размером более 10 мкм. При минус 20 °C льдообразующую активность проявляют лишь 30 % частиц. Основной механизм образования льда — конденсация.

Химический состав капель и ледяных кристаллов в облаке представлен Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ ; pH находится в пределах 4,8—6,3; минерализация 5—10 мг/л. В облаке NO_3^- находится в форме растворов, NO_x ($\text{NO} + \text{NO}_2 + \text{органический азот}$) — в газовой фазе. Концентрация диоксида серы в аэрозолях внутри облака ниже, чем концентрация SO_4^{2-} в жидкой фазе.

В туманах и в облаках над городом pH может снижаться до 2,2, содержание NO_3^- в 2,5 раза превышать содержание SO_4^{2-} . При продолжительных туманах кислотность капель снижается за счет нейтрализации аммиаком и известковой пылью.

Основными источниками атмосферного SO_2 являются адсорбция аэрозолями, гомогенное окисление SO_2 в газовой фазе, адсорбция поверхностью капель. В облачных каплях над Будапештом из общего количества SO_4^{2-} (17 мг/л) около 30 % находилось в первичных ядрах конденсации, 60 % составляли сульфаты, образующиеся за счет прямой сорбции SO_2 из атмосферы, и 10 % находилось в виде капелек раствора H_2SO_4 . Скорость влажного осаждения SO_4^{2-} равна 2—6 м/с.

Второй этап формирования химического состава атмосферных осадков начинается с выпадения дождевых капель и снежинок. За время движения вниз они захватывают аэрозоли, что повышает минерализацию капель и снежинок:

$$M_a = k_a (M_0 + M_\tau), \quad (6.1)$$

где M_0 — начальная концентрация; M_a — концентрация атмосферных осадков; k_a — коэффициент, характеризующий концентрирование растворенных веществ в атмосферных осадках, во льду или в снеге за счет испарения; M_τ — минерализация атмосферных осадков, приобретенная за счет „мокрого” вымывания аэрозолей.

Величина M_τ зависит от радиуса (r_a) аэрозолей, от радиуса капель или кристаллов (r_n), от коэффициента захвата аэрозолей η_a (≤ 1), от высоты (H) облака, от спектрального распределения аэрозолей по размерам:

$$M_\tau = \frac{\pi H}{r_n} \int_0^{r_a} \eta_a r_a^3 f(r_a) dr_a. \quad (6.2)$$

Величина η_a постоянна для аэрозолей радиусом 50—2000 мкм и равна единице; при радиусе 5 мкм $\eta_a = 0,5$, при радиусе 2 мкм $\eta_a = 0,1$. Аэрозоли радиусом менее 1 мкм практически не вымываются осадками.

Величина M_τ при условии однородности и полной растворимости аэрозолей зависит от количества осадков h :

$$M_\tau = \frac{4\pi r_a^3 H M_0}{3} \left[1 - \exp\left(-\frac{3\eta_a h}{r_n}\right) \right]. \quad (6.3)$$

Газы и аэрозоли атмосферы под влиянием различных факторов вступают во взаимодействие. Вещества могут взаимодействовать между собой в газовой фазе (гомогенные реакции) или с веществами, растворенными в каплях воды, или на поверхности существующих аэрозолей (гетерогенные реакции), в результате образуются новые газовые продукты, которые, конденсируясь, дают аэрозоли.

Почвы и горные породы — важнейший источник обогащения атмосферы аэрозолями. Вынос аэрозолей с поверхности почв осуществляется во время бурь, ураганов, ветров, смерчей. Почвы поставляют от 10^{14} до $5 \cdot 10^{14}$ г/год аэрозолей. Аридные районы — основной источник аэрозолей континентов. Эти аэрозоли представлены кварцем, слюдой, глинистыми минералами, сажей. Типичные представители континентального аэрозоля: SiO , SiO_2 , Al_2O_3 , CaCO_3 ,

MgO, H₂O (лед). Аэрозоли почвенного происхождения обогащены железом и марганцем. Высокие значения отношения Si/Al указывают на континентальный генезис аэрозолей, а пониженные значения — на интенсивный вынос с поверхности глинистых частиц. Указанием на генезис элементов может явиться широко используемый в геохимии коэффициент обогащения (фракционирования):

$$E_f = \frac{A_a Al_g}{A_g Al_a}, \quad (6.4)$$

где A_a — содержание любого элемента в аэрозолях, A_g — содержание любого элемента в земной коре, Al_g — содержание алюминия в земной коре, Al_a — содержание алюминия в аэрозолях. Для натрия, магния, ванадия, хрома, лантана E_f равно или близко к единице, что дает основание говорить об их почвенном происхождении. В зоне степей, полупустынь и пустынь аэрозоли обогащены солевыми частицами. Об этом свидетельствует химический состав атмосферных осадков соответствующих регионов.

Растительность и животный мир являются источником формирования трех групп аэрозолей: 1) газообразных соединений (метана, цианистого водорода, изопрена, карбонилсульфида), 2) пылицы и спор, 3) живых организмов (грибков, микробов, вирусов). Размеры пылицы соответствуют тем размерам, при которых они могут длительно витать в воздухе (радиус частиц около 10 мкм). Этот тип аэрозолей распространяется на огромные расстояния. Пыльца обнаруживалась в 2500 км от источника, морские бактерии — в 130 км от берега. Большое количество аэрозолей продуцируется при лесных пожарах. За счет пожаров в атмосферу поступает $4 \cdot 10^{15}$ г C(CO₂)₂; $8 \cdot 10^{14}$ г C(CO); $15 \cdot 10^{12}$ г H₂; $6 \cdot 10^{13}$ г CH₄; $2 \cdot 10^{12}$ г N₂O; $14 \cdot 10^{12}$ г N(NO_x); $11 \cdot 10^{11}$ г S_{сумм} в год. Помимо большого количества сажевых частиц с 1 км² территории, подвергнувшейся воздействию пожаров, в атмосферу поступает не менее $3,5 \cdot 10^5$ г Ca²⁺; $1,2 \cdot 10^5$ г Mg²⁺; $0,3 \cdot 10^5$ г SO₄²⁻; $0,4 \cdot 10^5$ г Cl⁻; $0,4 \cdot 10^5$ г HPO₄²⁻; $1,6 \cdot 10^5$ г NH₄⁺. За счет сгорания биомассы в атмосферу вносятся соединения калия, цинка, мышьяка, брома в виде аэрозолей субмикронных размеров.

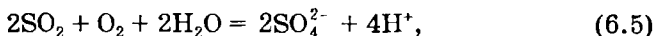
Моря и океаны постоянно поставляют в атмосферу аэрозоли и ионы. Аэрозоли этого генезиса представлены сульфатом натрия и карбонатом кальция. В зимнее время крупные частицы морского генезиса состоят из NaCl · 2H₂O; Na₂SO₄ · 10H₂O; MgSO₄ · 6H₂O; CaSO₄ · 2H₂O. Роль морских солей в аэрозолях над континентами резко падает. Так, морские соли среди ядер конденсации в свежес выпавшем снеге на станции Кемп-Сенчури (Гренландия, 300 км на восток от моря Баффина) составляют всего 1 %.

Существенная часть общей серы, поступающей из океана в атмосферу, имеет биогенное происхождение. Морские водоросли выделяют в атмосферу диметилсульфид, метилсульфид, диметилдисульфид, карбонилсульфид. Кроме того, из океана в атмосферу поступает сера в виде сероуглерода, сульфатов. Приток серы в атмосферу за счет океанического диметилсульфида равен $40 \cdot 10^{12}$ г/год, что составляет 50 % притока от всех естественных источников; за счет карбонилсульфида поступает $0,5 \cdot 10^{12}$ г/год. Некоторые исследователи считают, что поток серы биологического происхождения от поверхности океана составляет $(27 \dots 72) \cdot 10^{12}$ г/год, от разбрызгивания морской воды $44 \cdot 10^{12}$ г/год, антропогенный вклад составляет $(50 \dots 80) \cdot 10^{12}$ г/год. Вулканы вносят в атмосферу всего $(2 \dots 3) \times 10^{12}$ г/год. Суммарное поступление в атмосферу океанической серы — $(130 \dots 275) \cdot 10^{12}$ г/год.

Хозяйственная деятельность человека — мощный источник аэрозолей. Вклад антропогенных выбросов существен для всех составляющих общего баланса аэрозоля; для твердого углерода он преобладает над естественным, для сульфатов и органического вещества составляет примерно 25 % естественного. Общее число загрязняющих атмосферу веществ исчисляется несколькими сотнями.

Общая масса промышленных и бытовых выбросов во всем мире составляет 600 Гт в год. За последние 100 лет в атмосферу поступило 1,35 Мт кремния, 1,5 Мт мышьяка, более 1 Мт никеля и столько же кобальта, по 0,6 Мт цинка и сурьмы.

Основные источники газовой-пылевой выбросов — энергоемкие отрасли промышленности, поэтому своеобразен химический состав осадков промышленных районов. Выпадающие здесь дожди характеризуются высоким содержанием сульфатов, образующихся главным образом при сжигании угля и нефти, а также при промышленной переработке серосодержащего сырья. Возникающий при этом SO_2 при взаимодействии с водяными капельками облаков и выпадающего дождя образует кислоты



а затем соли кислот, что нередко усиливает токсические свойства капель, ведет к образованию серной кислоты и выпадению кислотных дождей.

В табл. 6.4 представлены типичные концентрации (в скобках — диапазоны) основных соединений серы и азота, приводящие к закислению осадков в атмосфере трех условных зон: урбанизированной, зоны с высокой степенью индустриализации (промышленной) и геохимически чистой.

Таблица 6.4

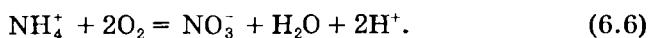
Концентрации соединений серы и азота в атмосфере, мкг/м³

	Зона		
	урбанизированная	промышленная	геохимически чистая
SO ₂	40 (5—200)	10 (1—50)	0,5 (0,1—3)
H ₂ S	3 (0,5—10)	0,5 (0,2—3)	0,3 (0,1—1,0)
SO ₄ ²⁻ (частицы)	12 (3—25)	10 (1—20)	2,0 (0,5—5)
NO	8 (1—30)	1,5 (0,3—5)	0,2 (0,1—0,5)
NO ₂	20 (3—100)	4 (1,0—15)	0,5 (0,2—1,5)
HNO ₃ (газ)	3 (0,5—15)	1,5 (0,1—6)	0,2 (0,03—2)
NO ₃ ⁻ (частицы)	3 (0,5—15)	2,0 (0,3—8)	0,4 (0,05—4)

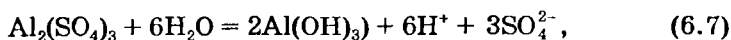
В урбанизированной зоне содержание соединений серы и азота в атмосферном воздухе практически полностью обусловлено антропогенной эмиссией, в промышленной зоне антропогенный вклад существенно превышает вклад природных источников, а в геохимически чистой определяющим становится природный фактор.

Как отмечает Ю. А. Израэль, результаты экспериментальных исследований показывают, что в геохимически чистых зонах основной вклад в кислотность осадков вносит диоксид углерода (около 80 %), в то время как суммарный вклад серной и азотной кислот составляет около 10 %. В атмосфере регионов с высокой степенью индустриализации 60 % кислотности обусловлено наличием серной кислоты, 30 % — азотной, 5 % — соляной и лишь около 2 % — растворением диоксида углерода.

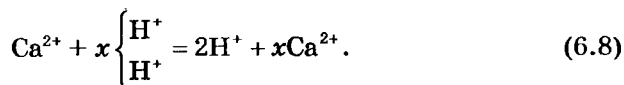
Примеры кислых реакций, наблюдаемых в природе:
окисления



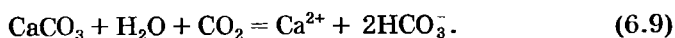
гидролиза



ионного обмена



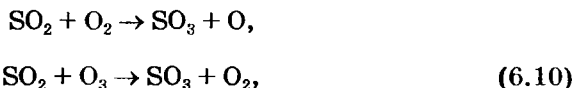
Пример щелочной реакции, наблюдаемой в природе:



При эмиссии SO_2 в атмосфере возможны следующие реакции:

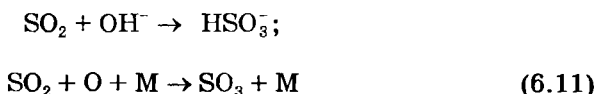
1) газофазное молекулярное окисление, 2) газофазное окисление радикалами, 3) окисление на поверхности твердых частиц, 4) окисление капельно-жидких частиц.

Реакции первого типа, например



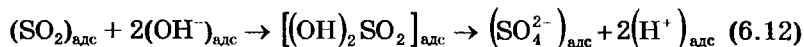
идут медленно; константа реакции $K_1 = 10^{-3} \text{ ч}^{-1}$, что соответствует времени жизни $\tau = 1/K = 1000 \text{ ч}$.

Реакции газофазного окисления радикалами:



— зависят от времени суток, сезона, широты местности (радикалы образуются в результате фотохимических реакций); $K_2 = 0,015 \text{ ч}^{-1}$, $\tau \approx 70 \text{ ч}$ днем, летом, на широте 45° с.ш.

Реакции окисления на твердой поверхности (гетерогенные реакции):



— зависят от количества частиц, их размера, физико-химических свойств поверхности. Для промышленного региона $K_3 \approx 0,003 \dots 0,01 \text{ ч}^{-1}$ и $\tau \approx 100 \dots 300 \text{ ч}$. Эта реакция резко ускоряется в условиях повышенной влажности.

Реакции окисления в жидкой фазе:



— зависят от вероятности попадания молекулы в капельно-жидкую фазу (облаков и туманов). Реакция (6.13) может носить каталитический характер; с учетом чередования сухих и дождливых (или туманных) периодов времени $K_4 = 0,007 \text{ ч}^{-1}$, $\tau \approx 140 \text{ ч}$.

Реакции (6.10)—(6.13) приводят к образованию серной кислоты (SO_3 практически мгновенно превращается в серную кислоту).

Указанные значения K не постоянны, они связаны с расстоянием от пункта наблюдения до источника выбросов; скорость окисления серы снижается при удалении от источника.

Обобщая константы реакций, получим, что полная эффективная скорость химических превращений SO_2 в атмосфере характеризуется средним значением $\bar{K} = 0,0027 \text{ ч}^{-1}$, $\bar{\tau} \approx 37 \text{ ч}$.

Примерно такое же влияние, как промышленные предприятия, оказывают на химический состав атмосферных осадков действующие вулканы. Для формирования хлоридных осадков наиболее благоприятные условия создаются в пустынях и полупустынях, где почвы засолены и много соляных озер, а также на морских побережьях. Однако атмосферные осадки засушливых областей в большей степени обогащены сульфатами и гидрокарбонатами, нежели хлоридами. По данным М. И. Кривенцова, изучавшего химический состав осадков района Пролетарского водохранилища (Ростовская область), из 67 проб осадков в 42 преобладали сульфаты, в 21 — гидрокарбонаты и только в 4 — хлориды. Район Пролетарского водохранилища изобилует солончаками и соляными озерами. Произведенный М. Н. Кривенцовым расчет показал, что на 1 км² Пролетарского водохранилища в среднем за год поступает с осадками 3,1 т Cl⁻; 10,1 т SO₄²⁻; 7,3 т HCO₃⁻; 2,8 т Ca²⁺; 1,2 т Mg²⁺; 2,8 т Na⁺ и 1,6 т K⁺, всего 28,9 т.

При полном усыхании рапы самосадочного хлоридного озера на его поверхности отлагается слой галита (новосадки) с большой примесью горьких солей (MgSO₄, MgCl₂, Na₂SO₄). Эта верхняя корка развевается. В сульфатном озере зимой образуется новосадка мирабилита, которая летом, обезвоживаясь, становится достоянием ветра. Сульфатная корка солончаков значительно легче подвергается ветровой эрозии, чем хлоридная. Мирабилит (сульфат натрия) быстро обезвоживается и превращается в рыхлую массу (пухляк), которая разносится ветром на большие расстояния. Поэтому в аридных условиях атмосфера в большей степени обогащается сульфатными аэрозолями, чем хлоридными.

Но в отдельных районах встречаются атмосферные осадки необычного состава, содержащие много ионов хлора. В качестве примера может служить Центральная Якутия. По данным Н. П. Анисимовой, исследовавшей 60 проб дождя и снега в этом районе, осадки здесь характеризуются бессульфатностью и преобладающей ролью в их составе гидрокарбонатов и хлоридов натрия.

А. А. Матвеев исследовал состав снега и льда Эльбруса на высоте 3700—5300 м. Минерализация льда и снега оказалась очень низкой (от 0,3 до 1,7 мг/л). Своеобразной особенностью химического состава снега, льда и осадков Эльбруса является их повышенная хлоридность.

Атмосферные осадки различаются не только по ионному, но и по изотопному составу. Общая схема фракционирования изотопов кислорода в атмосферном цикле воды представлена на рис. 6.6. Основным фактором фракционирования изотопных разновидностей молекул воды в поверхностном гидрологическом цикле является различие в давлении насыщенного пара отдельных разновидностей изотопного состава воды: $P_{\text{H}_2^{16}\text{O}} > P_{\text{H}_2^{18}\text{O}} > P_{\text{HDO}}$.

Глава 7

ГИДРОХИМИЯ РЕК

По данным М. И. Львовича (1986 г.), из общего объема гидросферы, составляющего примерно $1,5$ млрд. км^2 , на долю поверхностных пресных вод приходится около $360\,000\text{ км}^3$ ($0,25\%$). Единовременный объем русловых речных вод составляет около 1200 км^3 (менее $0,0001\%$), который благодаря круговороту ежегодно воспроизводит в 33 раза большее количество воды, в результате чего общий речной сток с суши в океан равен $38\,830\text{ км}^3$ (или $44\,230\text{ км}^3$ с учетом стока с полярных ледников и притока подземных вод непосредственно в океан). Главной особенностью речных вод является исключительно высокая (после атмосферной влаги) активность водообмена. Русловые речные воды сменяются в среднем каждые 11 дней, что определяет их быструю возобновляемость (для сравнения: активность водообмена океана и подземных грунтовых вод составляет соответственно 3000 и 5000 лет).

К основным особенностям рек, от которых зависят химический состав речной воды и ее гидрохимический режим, О. А. Алекин относит: 1) быструю смену воды в русле, в результате чего она взаимодействует с породами ограниченное время и испаряется незначительно; 2) формирование состава воды в самых поверхностных слоях земной коры; 3) сильную зависимость водного режима рек от климатических и погодных условий; 4) хорошее взаимодействие воды с атмосферой; 5) интенсивное воздействие на воду растительных и животных организмов. По указанным причинам речные воды отличаются малой минерализацией, быстрой изменчивостью состава под воздействием гидрометеорологических условий и постоянным присутствием в воде газов атмосферного происхождения. В естественных условиях (при отсутствии в водосборном бассейне сильно растворимых минералов, болот, торфяников, различных антропогенных воздействий) речные воды являются пресными и служат одним из основных источников питьевого водоснабжения населения.

Приведенные выше особенности гидрохимического режима речных вод характеризуют условия их преобразования непосредственно в русле. Однако фактически формирование состава вод рек зависит не только от процессов, протекающих в самой реке, но в значительной мере и от процессов, совершающихся на водосборной площади, например, от специфических условий формирования поступающих в реку поверхностных или грунтовых вод. Поэтому рассмотрение гидрохимии речных вод начнем с описания процессов, которые формируют состав поверхностных вод на водосборе.

7.1. Формирование химического состава вод на водосборе

Важнейший этап формирования химического состава вод суши связан с пребыванием воды на водосборной площади, где происходит преобразование атмосферных вод в поверхностные. Поступающие из атмосферы осадки перехватываются растительностью и затем испаряются или просачиваются через растительный покров и стекают по стволам деревьев. Если растительность отсутствует, осадки поступают прямо на землю. С поверхности почвы вода инфильтруется вглубь или задерживается в почве. Вода может двигаться вниз по склону или испаряться. Вода, содержащаяся в почве, испаряется с поверхности, транспирируется растениями, фильтруется до поверхности грунтовых вод, где движется по склону в виде почвенно-поверхностного и почвенно-грунтового стока. Грунтовые воды в свою очередь расходуются на транспирацию и испарение, если уровень воды располагается близко к поверхности, на капиллярное поднятие в ненасыщенную почвенную зону, на глубокую фильтрацию, а также на медленную разгрузку на поверхность в ручьи, источники и русла рек в виде грунтового стока.

По мере того как вода движется через систему резервуаров и перетоков между ними, ее химический состав изменяется. В итоге химический состав воды, покидающей водосборный бассейн, будет значительно отличаться от химического состава той воды, которая поступает на водосбор в виде осадков. На рис. 7.1 отражены наиболее важные процессы, преобразующие состав воды на водосборе (по Д. Уоллингу).

Влияние растительности. Значительные изменения могут произойти в химическом составе атмосферных осадков после их контакта с растительностью в процессе перехвата влаги. А. Карлисл, Г. Бест, К. Монк сравнили среднегодовой состав ливневых осадков после фильтрации через листву дубовой рощи, полог растительности, почвенную подстилку, после стекания воды по стволам деревьев. Во всех случаях в результате контакта с растительностью наблюдался рост минерализации (кроме неорганического азота) за счет выщелачивания метаболитов и выделения веществ из тканей растений, смыва атмосферных аэрозолей, отложившихся на поверхности растений. Отмечалось значительное увеличение концентраций K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и Na^+ в воде, стекающей по стволам. Неодинаковым было значение pH воды на различных уровнях под пологом леса. Обычно кислотность осадков по мере их просачивания увеличивалась, значения pH достигали 3,5—3,9, что, возможно, связано с адсорбцией катионов корой деревьев и выщелачиванием органических кислот из растительности. Аналогичные исследова-

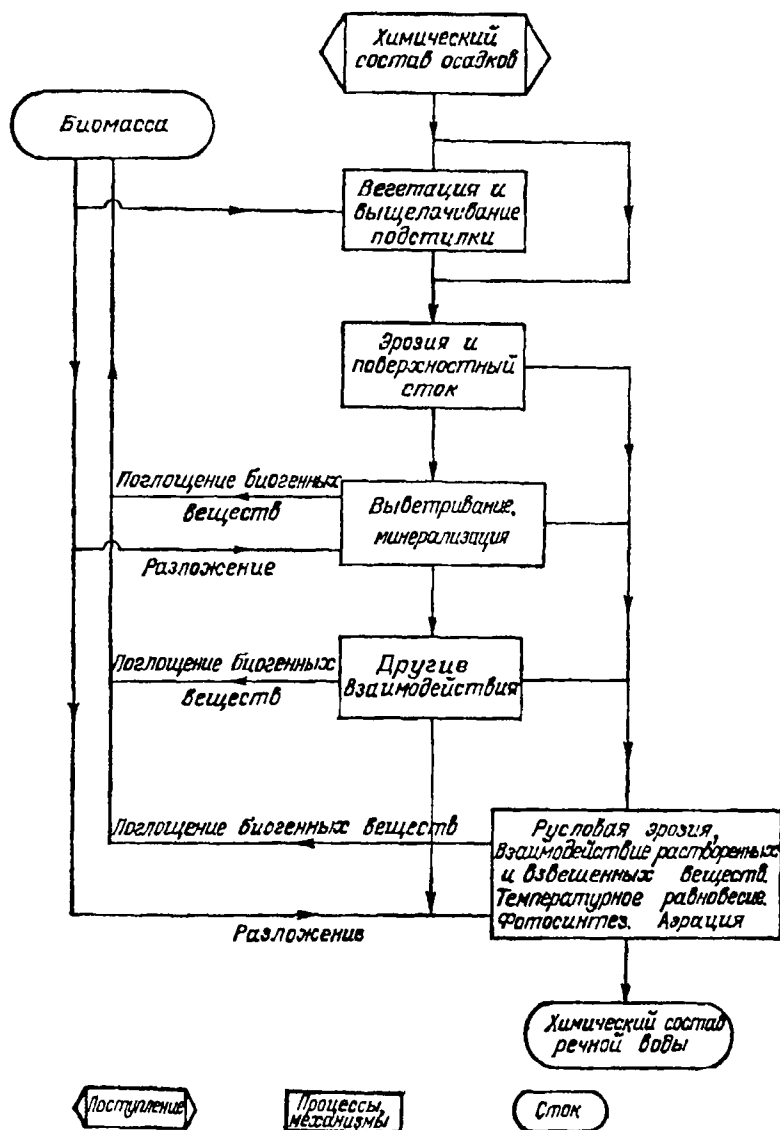


Рис. 7.1. Основные процессы, влияющие на химический состав воды (по Д. Уоллингу)

ния, проведенные в России в Приокско-Тerrasном биосферном заповеднике, показали, что особенно резко в атмосферных осадках под деревьями повышается содержание SO_4^{2-} , K^+ , Fe^{3+} , $\text{C}_{\text{орг}}$. В формировании состава вод под пологом леса наблюдается сезонная динамика. Наиболее высокие концентрации элементов приурочены к

весеннему, летнему, осеннему периодам: начальной фазе листообразования, цветения, пыльцеобразования и началу листопада. Максимальное содержание и поступление растворенных веществ и пыли наблюдаются в приствольной зоне радиусом до 1,5 м от ствола дерева. Г. Бест и К. Монк также отметили значительное выщелачивание катионов K^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+} из листовых деревьев в период, непосредственно предшествующий листопаду.

Вода на поверхности и в почве. Выпавшая в виде атмосферных осадков вода попадает на поверхность почвы, где она находится, как правило, относительно короткое время. Обогащение какими-либо компонентами на этом этапе может происходить только в случае, если на поверхности имеются растворимые соли. Степень обогащения при этом будет зависеть от скорости соответствующих реакций растворения.

Вода, попавшая в почву, изменяет состав за счет различных процессов. В их числе процессы адсорбции и ионного обмена. Адсорбционные процессы удаляют ионы из раствора, которые связываются с частицами почвы. При ионном обмене происходит замещение ионов воды на ионы почвенной матрицы. В ионном обмене с почвами преобладает катионный обмен. Среди катионов наиболее активен Ca^{2+} . Кроме того, происходит обмен Mg^{2+} , H^+ , K^+ , Na^+ и NH_4^+ . Особенно важным для почвенного раствора является влияние на катионный обмен ионов водорода. Ионы H^+ , приносимые дождями с низкими значениями pH и поступающие при выщелачивании органических кислот из растительности, активно выводятся из раствора и замещаются обменными катионами.

Механизмы анионного обмена, включающие адсорбцию анионов (PO_4^{3-} , SO_4^{2-} и NO_3^-) на положительно заряженных поверхностях, действуют так же, как и механизмы катионного обмена. Однако способность почвы адсорбировать анионы в значительно меньшей, степени, чем катионы, может иметь некоторое значение только при pH выше 6—7.

Ионный обмен относится к обратимым адсорбционным процессам, имеющим электростатическую природу. Однако в почвенной матрице протекают и необратимые адсорбционные процессы, имеющие не электростатическую, а химическую природу. Примером такого процесса является адсорбция PO_4^{3-} глинистыми минералами и полуторными оксидами — гидроксидами веществ.

Важное значение для формирования состава почвенных вод имеют процессы химического выветривания. Интенсивность этих процессов будет зависеть от следующих факторов:

- 1) наличия минералов и пород в составе почвенной матрицы;
- 2) устойчивости минералов к выветриванию в условиях данной среды;

3) скоростей кинетических реакций выщелачивания и растворения;

4) времени пребывания почвенной воды в контакте с почвенной матрицей.

Кроме физико-химических процессов на состав поверхностных вод, попавших в почву, влияют различные биологические процессы. Бактериальное разложение органического вещества почв, воздействие микроорганизмов на окислительно-восстановительные процессы, образование водорастворимых органических веществ, которые активизируют мобилизацию и комплексообразование ионов металлов, поглощение биогенных веществ растениями — вот неполный перечень всех сложных биохимических процессов, сопровождающих преобразование поверхностных вод в почвенном слое.

Для примера рассмотрим динамику азота в почве. Азот, содержащийся в органическом материале растений в виде белка, может при разложении гетеротрофными бактериями превратиться в аммонийные соединения. Аммонийные ионы (NH_4^+) могут поглощаться растениями, однако значительно чаще они подвергаются нитрификации автотрофными бактериями *Nitrosomonas* до нитрита (NO_2^-) и бактериями *Nitrobacter* до наиболее растворимого иона — нитрата (NO_3^-). В большинстве случаев ионы NO_3^- будут поглощаться растениями, а избыточные ионы водорода, образовавшиеся в процессе нитрификации, будут поглощаться при завершении азотного цикла. Однако если условия позволяют накапливаться NO_3^- в почвенном растворе, то избыточные ионы H^+ могут вовлекаться в катионный обмен, высвобождая катионы, которые могут легко выщелачиваться в соединении с ионами NO_3^- . Таким образом, содержание ионов NH_4^+ и NO_3^- в почвенном растворе отражает сложные процессы биологического регулирования и представляет собой хороший пример биогенного влияния на качество поверхностных вод.

Некоторые процессы, описанные выше, иллюстрируют опыты, проведенные в Голландии П. Толленаром и Х. Рикборстом, по изучению химического состава воды, дренируемой через почвенный профиль. Эксперименты были выполнены с помощью специальных лизиметров, один из которых был установлен на открытой местности, другой — под соснами (рис. 7.2).

Формирование состава почвенного стока. Известный гидролог В. Г. Глушков, исследовавший процессы формирования речного стока, предложил различать сток местных вод (или местный сток) и транзитный речной сток. Согласно П. П. Воронкову, *местный сток*

представляет собою воды, образующиеся из атмосферных осадков, выпавших на поверхность водосбора и сформировавших свой химический состав в процессе стекания в его пределах. При выпадении жидких осадков (или таянии снежного покрова) эти воды поступают в речное русло по различным стоковым ярусам. Различают следующие генетические категории вод: 1) поверхностно-склоновые; 2) почвенно-поверхностные (воды микроручейковой сети); 3) почвенно-грунтовые (зоны аэрации); 4) грунтовые. В природе они тесно связаны и зачастую бывает затруднительно отделить одну категорию от другой.

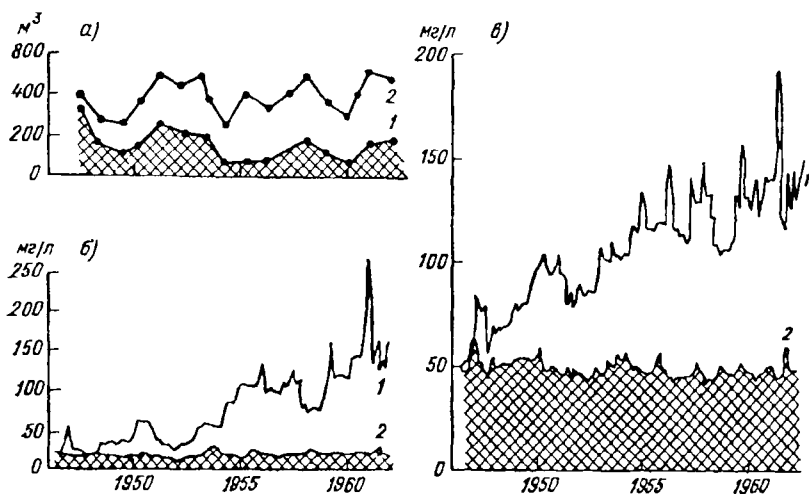


Рис. 7.2. Объем дренажного стока (а) и средние месячные концентрации Cl^- (б) и Ca^{2+} (в) Северная Голландия (по П. Толленару, Х. Рикборсту)

1 — лизиметр в лесу, 2 — лизиметр на открытом месте

Периодическое преобладание на водосборе вод той или иной генетической категории обуславливает смену типов водного питания и внутригодовые изменения минерализации и химического состава русловых речных вод, что подтверждает важное теоретическое положение о гидрохимическом режиме малых рек как отображении процесса смены в русловой сети вод различного происхождения.

Принципиальная схема выделения в общем объеме руслового речного стока генетических категорий вод (П. П. Воронков, Б. Г. Скакальский) основана на учете гидрологических условий образования на водосборе вод различного происхождения и изменений в химическом составе русловых речных вод (рис. 7.3). Эта схема позволяет использовать показатели химического состава воды для расчленения годового гидрографа и выделения отдельных составляющих местного стока.

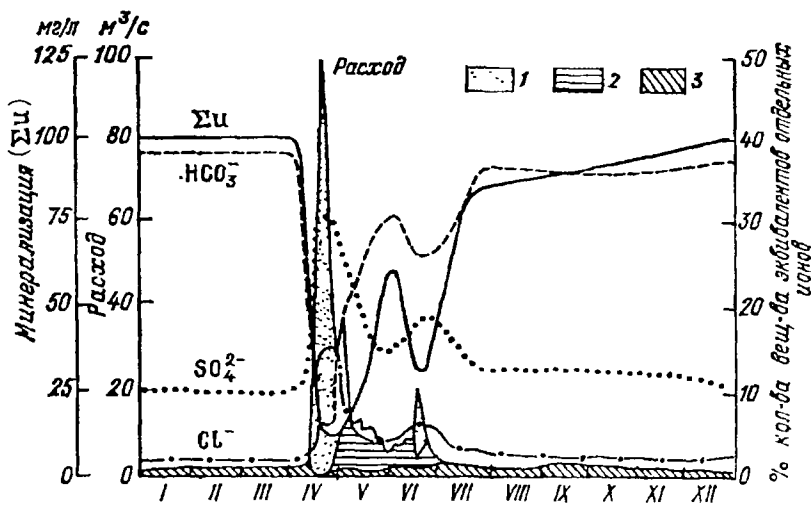


Рис. 7.3. Изменения концентраций главных ионов, минерализации и расхода воды р. Пялица в течение года (по Б. Г. Скакальскому)

Виды стоков: 1 — поверхностно-склоновый, 2 — почвенно-грунтовой, 3 — грунтовой

В. Кеннеди и Р. Малькольмом построена модель источников питания реки, основанная на тщательном изучении баланса ионов Ca^{2+} и кремнезема в дождевых водах и водах, формирующихся на водосборе р. Маттол в Калифорнии (США) (рис. 7.4).

Б. Г. Скакальским на основе обширных материалов наблюдений стационарной гидрохимической сети Росгидромета на европейской части территории стран СНГ в период 1936—1985 гг. выполнено картографическое обобщение, позволяющее выявить общие географические закономерности пространственного распределения генетических категорий вод. Связь климатических условий и химических показателей различных категорий вод местного стока иллюстрируется данными табл. 7.1. Минерализация и степень жесткости всех генетических категорий вод постепенно увеличиваются с севера на юг; закономерности изменения содержания органических веществ выражены менее четко.

На формирование состава почвенно-поверхностного стока большое влияние оказывает степень биологического поглощения ионов при их прохождении через экосистему. Например, эксперименты, проведенные Д. Джонсоном на водосборе Хаббард-Брук, показали, что максимальное биологическое поглощение в пределах изученного водосбора характерно для азота, калия, магния и кальция. В связи с этим поступление указанных ионов в речной сток здесь незначительно. Возможно, что на водосборах с другим набором пород и почв будут наблюдаться иные закономерности распределения ионов при формировании химического состава вод местного стока.

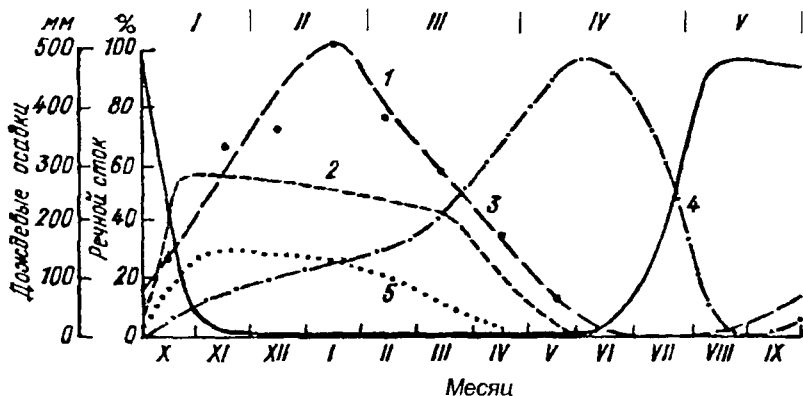


Рис. 7.4. Модель источников питания речного потока для р. Маттол, Калифорния (по В. Кеннеди и Р. Малькольму)

I — слабые дожди приносят растворенные соли в верхний слой почвы; в реке — основной (меженный) сток, быстрый почвенный сток и частично склоновый сток; *II* — средние и сильные дожди выщелачивают весь почвенный разрез; некоторые растворенные соли снесены к зеркалу грунтовых вод; *III* — в реке преимущественно быстрый почвенный сток, склоновый сток и замедленный почвенный сток; *IV* — морские соли накапливаются на земной поверхности, и органические материалы высвобождают NO_3^- , PO_4^{3-} и SO_4^{2-} ; в реке — главным образом замедленный почвенный сток и основной (меженный) сток; *V* — растворимые соли накапливаются вблизи земной поверхности; в реке — главным образом основной (меженный) сток. 1 — среднее количество осадков, мм; 2 — быстрый почвенный сток; 3 — замедленный почвенный сток; 4 — основной сток.

7.2. Общие закономерности формирования химического состава речных вод

О. А. Алекин по минерализации вод делит реки на четыре группы: 1) с малой минерализацией — до 200 мг/л; 2) со средней минерализацией — 200—500 мг/л; 3) с повышенной минерализацией — 500—1000 мг/л; 4) с высокой минерализацией — более 1000 мг/л. В пределах первой группы можно выделить еще реки с водой очень малой минерализации (до 100 мг/л). Большинство рек земного шара (табл. 7.2) имеют малую и среднюю минерализацию воды; высокая минерализация воды рек встречается редко, она обусловлена специфическими условиями водосборного бассейна, например, залежами галита (каменной соли), влиянием морских аэрозолей и др. (табл. 7.3).

Выделенные группы рек различаются и по преобладающим ионам. Речные воды с малой и средней минерализацией являются гидрокарбонатными кальциевыми или реже гидрокарбонатными магниевыми. Для них более типичен следующий порядок расположения главных ионов $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$; $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} >$

$> \text{Na}^+ + \text{K}^+$. В речных водах с повышенной минерализацией наряду с HCO_3^- доминирующим является SO_4^{2-} , с высокой — ионы SO_4^{2-} и Cl^- .

Воды рек в подавляющем большинстве относятся ко второму типу, хотя он выражен значительно слабее, чем у атмосферных осадков. Средний состав речных вод, по Кларку, О. А. Алекину и М. Мейбеку, также принадлежит ко второму типу. Из анионов в среднем составе доминирующее положение занимают ионы HCO_3^- , на втором месте находятся ионы SO_4^{2-} . Из катионов в среднем химическом составе рек главную роль играет Ca^+ (табл. 7.4). Концентрации растворенных в воде рек минеральных и органических веществ и показатели качества воды в значительной мере регулируются физическими, химическими и биологическими процессами, протекающими в водном объекте (табл. 7.5).

Состав вод рек на территории СНГ характеризуется широким разнообразием, что связано с разнообразием физико-географических, геологических и гидрогеологических условий территории. Как видно из табл. 7.6, воды большинства рек принадлежат к гидрокарбонатному классу. По составу катионов они относятся преимущественно к группе кальция; гидрокарбонатные воды с преобладанием магния и натрия — крайне редкое явление.

Для севера европейской и большей части азиатской территории России, особенно Восточной Сибири и Дальнего Востока, характерны воды гидрокарбонатного класса малой минерализации. Их распространение повсеместно совпадает с зоной тундры, для которой характерны почвы, бедные растворимыми солями, но обогащающие воды органическим веществом. Значительно меньше распространены воды средней минерализации. Они занимают почти всю среднюю полосу европейской части СНГ, зоны лесов и лесостепей. Еще меньшую площадь занимают бассейны рек с водами повышенной минерализации. Они распространены преимущественно на юге европейской части СНГ в зоне лесостепей. Эти воды дренируют типичные черноземы, обычно залегающие на карбонатных породах.

Гидрокарбонатные воды с минерализацией свыше 1000 мг/л встречаются редко, что объясняется невысокой растворимостью карбонатов кальция в водах с незначительным содержанием диоксида углерода. Уже при содержании HCO_3^- до 3—4 ммоль/л (180—240 мг/л) водный раствор становится насыщенным $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. При более высоком его содержании в обычных условиях начинается кристаллизация из вод кальцита.

В степной полосе и пустынях распространены преимущественно реки с водой сульфатного класса. Общая площадь, занимаемая бассейнами этих рек, составляет около 3—4 % речных бассейнов тер-

Таблица 7.1

Некоторые зональные гидрохимические характеристики вод

местного стока

Генетическая категория вод	$\Sigma \text{и}$, мг/л	Cl^- , мг/л	SO_4^{2-} , мг/л	$\text{N}-\text{NO}_3^-$, мкг/л	ХПК, мг О/л	Жесткость, ммоль/л	Щелочность, ммоль/л
Тундра и лесотундра							
Склоновые	10—30	5—10	5	50—100	20—30	0,1—0,4	0,05—0,2
Почвенно-грунтовые	30—60	5—10	5	40—50	15—20	0,2—0,8	0,1—0,3
Грунтовые (зимн.)	50—200	10	5—10	20—40	8—10	0,5—2,5	0,3—1,0
Лесная зона							
Склоновые	40—100	1—10	5—50	50—500	30—60	0,5—1,0	0,1—0,2
Почвенно-грунтовые	50—200	5—15	5—50	50—500	30—40	0,5—2,0	0,2—0,6
Грунтовые (зимн.)	100—500	10—20	5—60	50—800	20—30	2—4	0,5—2,0
Лесостепная зона							
Склоновые	100—200	10—20	30—70	1000—2000	15—30	2—3	0,1—0,3
Почвенно-грунтовые	250—450	20—50	40—100	1000—2000	25—35	3—6	0,5—1,0
Грунтовые (зимн.)	350—1500	50—200	60—160	500—2000	20—30	4—10	1—5
Степная зона							
Склоновые	200—600	10—20	50—70	1000—2000	20—30	3—6	1—10
Почвенно-грунтовые	300—1000	50—300	80—200	1000—2000	20—30	3—10	5—15
Грунтовые (зимн.)	1000—4000	300—500	160—500	500—1000	15—30	6—20	5—30

Таблица 7.2

Химический состав воды некоторых рек мира

Река — пункт	мг/л						Количество вещества эквивалента, %						
	HCO ₃	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ + K ⁺	Сумма минеральных веществ	HCO ₃	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ + K ⁺
Маккензи — форт Симпсон	132,0	28,0	0,7	35,5	8,5	7,3	212,0	39,0	10,6	0,4	31,6	12,7	5,7
Св. Лаврентия — Монреаль	133,7	16,5	3,6	30,6	9,5	7,2	200,2	41,5	6,5	1,9	29,4	15,0	5,7
Колумбия — Каскад-локс	67,9	12,5	2,6	16,5	4,1	9,3	112,9	38,6	9,0	2,9	28,3	11,7	9,5
Юкон — Игл	91,9	10,5	0,4	21,8	4,6	6,0	135,2	43,6	6,1	0,3	31,5	9,8	8,7
Миссисипи — Новый Орлеан	118,0	25,6	10,3	34,1	8,8	13,8	210,6	35,5	9,6	5,3	31,0	13,2	5,4
Миссури — устье	180,3	117,2	13,5	52,6	18,2	38,0	419,8	25,6	21,1	3,3	22,7	13,0	14,4
Огайо — Южн. Хайтс	124,0	5,0	14,0	29,0	8,3	10,0	190,3	40,0	2,1	7,8	28,6	13,8	7,7
Арканзас — Дардаиеллы	104,0	53,0	159,0	44,0	9,6	67,7	277,3	26,0	16,8	6,9	33,5	12,1	4,7
Рио-Гранде — Лагеро	185,5	38,0	171,3	108,6	24,0	123,5	650,9	11,8	19,3	18,8	21,0	7,7	21,3
Колорадо	186,6	40,1	56,3	49,6	16,5	42,0	391,1	27,9	7,6	14,5	20,7	12,4	14,9
Амазонка — Обидос	18,1	0,8	2,6	5,4	0,5	3,3	30,3	27,9	15,4	6,7	26,0	3,9	20,1
Парана — устье	33,9	9,8	15,5	7,0	2,7	18,6	90,6	23,4	8,4	18,3	14,5	9,1	26,3
Рио-Негро — Мерседес	105,0	16,2	5,9	23,5	2,6	13,5	166,7	38,9	7,5	3,6	26,5	4,7	18,8

Окончание табл. 7.2

Река — пункт	мг/л						Количество вещества эквивалента, %						
	HCO ₃	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ + K ⁺	Сумма минеральных веществ	HCO ₃	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ + K ⁺
Колорадо — Ау-стин	108,4	199,0	159,5	105,8	9,5	102,7	684,9	8,5	19,9	21,6	24,7	3,7	21,6
Темза — Барнс	214,0	39,1	12,2	75,9	4,8	12,3	358,3	37,6	8,6	3,6	40,1	4,2	5,9
Майн	118,6	22,7	7,0	33,9	8,1	5,8	196,1	37,0	9,0	3,0	32,4	12,8	4,8
Рейн — Кельн	181,4	24,6	8,0	50,3	11,7	5,2	281,2	40,1	6,9	3,0	34,0	13,0	3,0
Эльба — Тешин	107,9	22,0	8,7	31,0	5,4	13,7	188,7	35,9	9,5	4,9	31,2	9,1	9,4
Дунай — Нааль	236,0	15,4	2,6	58,2	13,5	5,3	331,0	45,5	3,8	0,8	34,2	13,4	2,8
Везер — Бекум	126,0	77,8	49,2	5,2	8,7	34,2	301,0	20,4	16,0	13,6	25,5	7,1	17,4
Кларэльвен (Швеция)	20,0	1,9	0,6	3,0	0,1	3,1	28,7	42,3	5,1	2,0	19,1	1,0	29,5
Маханади (юго-восточная Индия)	47,3	0,9	1,8	13,6	4,0	5,7	73,3	46,2	1,0	2,8	26,8	13,2	10,0
Серая (Ява)	63,5	18,0	7,0	14,3	4,2	15,3	122,3	32,6	11,2	6,0	22,2	10,9	17,1
Мераво (Ява)	63,9	18,0	6,0	15,7	3,6	9,4	116,6	33,1	11,8	5,1	24,8	9,52	15,7
Нил — Каир	84,6	46,7	3,4	15,8	8,8	11,8	119,1	28,4	19,4	1,8	16,2	14,7	19,5

Примечание. При расчете содержания ионов в процентах количества вещества эквивалента суммы анионов и катионов принимались за 50 % каждая.

Таблица 7.3
Географическая изменчивость основных элементов, растворенных в чистых водах некоторых рек мира

	Электрическая проводимость мСм/см ²	pH	Концентрация, мг/л								
			Сумма катионов, мг-экв/л	SiO ₂	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻
Чистые водотоки, дренирующие наиболее типичные породы ¹											
Гранит	35	6,6	166	90	0,78	0,38	2,0	0,3	0	1,5	78
Гнейс	35	6,6	207	78	1,2	0,69	1,8	0,4	0	2,7	8,3
Вулканические породы	50	7,2	435	12,0	3,1	2,0	2,4	0,55	0	0,5	25,9
Песчаник	60	6,8	223	9,0	1,8	0,75	1,2	0,82	0	4,5	7,6
Сланец			770	9,0	8,1	2,9	2,4	0,78	0,7	6,9	35,4
Карбонатные породы	400	7,9	3 247	6,0	51	78	0,8	0,51	0	4,1	195
Чистые водотоки, дренирующие редкие породы ²											
Черные воды Амазонки	5,7	5,1	111	1,9	Следы	0,13	1,2	1,4	0,7		
Угольный сланец			40 700	7,0	87	121	600	10,2	14,8	1400	652
Каменная соль		8,0	312 000	1,2	697	68	6300	7,7	9400	1330	183

¹ Средние значения, полученные по результатам наблюдения за 250 чистыми водотоками во Франции и за 75 водными объектами по всему миру, скорректированные на океанические соленые циклические воды, входящие в устьевые участки рек (Мейбек).

² Данные из различных источников (Мейбек, Хельмер).

Таблица 7.4

Средний химический состав (мг/л) речных вод

	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	HCO ₃	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Si ²⁻	Σи
О. А. Алекин	13,9	3,3	6,1	6,1	47,6	11,9	6,4	—	89,2
М. Мейбек	13,4 (14,7)	3,35 (3,65)	5,15 (7,2)	1,3 (1,4)	52,0 (53,0)	8,25 (11,5)	5,75 (8,25)	4,85 (4,85)	89,2 (99,7)

Примечание. Цифра в скобках — с учетом антропогенного загрязнения.

Таблица 7.5

Основные внутриводоемные процессы, регулирующие концентрации растворенных веществ и показатели качества воды рек (по Р. Хельмеру)

Показатель	Турбулентность воды	Испарение	Адсорбция на взвешенных частицах вещества ¹	Первичная продукция	Окисление органического вещества	
					в водной толще ²	в осадках в анаэробных условиях
pH	—	Увеличение	—	Увеличение	Уменьшение	Уменьшение
Электрическая проводимость	—	Увеличение	—	—	—	—
Кальций, бикарбонаты	Осаждение ³	Осаждение	—	Осаждение ⁴	—	—
Натрий, хлориды калий, каль-	—	Увеличение	—	—	—	—

¹ В период увеличения общего количества взвешенных твердых частиц, например в период паводка.² Эти процессы имеют второстепенное значение в речных водотоках, за исключением высокоэвтрофированных рек. Они могут оказывать сильное влияние на качество воды в озерах, водоемах и запрудах.³ Дегазация карстовых вод.⁴ Из-за увеличения pH.

ций, сульфаты Биогенные ве- щества	Выделение NH_3	—	Уменьшение	Уменьшение (поглощение)	Увеличение (высвобожде- ние)	Уменьшение (денитрифи- кация) или увеличение (аммонифика- ция)
Растворенный кислород	Увеличение ⁵	—	—	Увеличение	Уменьшение	Уменьшение
Растворенный органический углерод	Уменьшение (образование пены и окисле- ние)	—	Уменьшение	"	"	—
Растворенные металлы	—	Увеличение	"	—	—	Увеличение (десорбция)
Органические микрополилю- танты	Выделение поллютантов	—	"	—	—	—

⁵ Реаэрация.

Таблица 7.6

Химический состав вод некоторых важнейших рек территории стран СНГ (по О. А. Алекину, с дополнениями)

Река—пункт	Дата	мг/л						Количество вещества эквивалента, %						
		Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ +K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Σи	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ +K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻
Северная Двина — д. Звон	27.08.1947	41,4	9,4	13,4	122,0	47,1	14,0	247,0	30,7	11,4	7,9	29,7	14,5	5,8
	10.07.1973	31,8	20,7	13,8	148,8	55,3	8,9	279,0	20,7	22,1	7,2	31,8	14,9	3,3
Северная Двина — г. Абрамково	19.06.1941	4,6	2,1	3,2	24,4	2,6	3,0	40,0	21,7	16,0	12,3	37,7	4,7	7,6
	16.07.1975	6,5	1,6	16,2	31,7	7,8	15,0	78,8	14,5	5,9	29,6	23,6	7,3	19,1
	08.06.1946	21,0	0,3	9,5	71,6	3,6	5,2	111,0	35,8	0,9	13,4	42,0	2,7	5,2
	04.04.1974	31,3	7,9	0,0	106,2	15,0	5,7	166,0	35,3	14,7	0,0	39,4	7,0	3,6
	09.07.1947	8,0	1,2	3,8	27,5	4,5	3,8	48,8	30,8	7,6	11,6	34,6	6,9	8,5
с. Ивановское														
Нева — д. Новосаратовка	06.08.1974	9,6	2,2	2,8	26,2	8,1	6,0	54,9	31,2	11,7	7,1	28,0	11,0	11,0
Волхов — г. Новгород	29.06.1938	27,4	5,8	20,8	80,4	13,3	38,4	186,0	25,5	8,9	15,6	24,6	5,2	20,2
	10.09.1974	32,9	6,9	12,8	81,1	20,8	34,0	188,0	30,2	10,5	9,3	24,4	7,9	17,7
	30.03.1939	63,2	17,3	12,5	268,4	24,5	9,8	397,0	30,4	14,4	5,2	42,4	9,9	2,7
	30.03.1973	63,3	15,2	23,3	249,6	27,2	23,2	403,0	29,6	11,7	8,7	38,3	5,3	6,2
Днепр — с. Разумовка	27.08.1938	55,7	11,8	2,3	195,2	12,9	9,2	287,0	36,1	12,6	1,3	41,5	5,1	3,4
	24.07.1975	40,1	9,1	16,5	160,5	20,6	12,4	259,2	29,3	11,0	9,7	38,6	6,3	5,1
Днепр — г. Киев	04.08.1939	64,0	7,7	8,7	321,8	14,1	3,9	330,0	38,0	7,5	4,5	45,1	3,6	1,3
	05.08.1975	58,1	10,3	26,2	227,6	28,8	16,7	368,0	30,3	8,8	10,8	38,9	6,2	4,9
	04.07.1938	82,0	18,0	52,2	260,0	112,0	44,0	568,0	26,2	18,8	14,4	27,2	14,8	8,0
	Дон — г. Аксай													

Кубань — хут. Тиховский	24.07.1974	60,9	33,6	92,8	174,5	179,2	102,0	645,0	16,0	14,5	19,5	15,0	19,6	15,2
Волга — г. Вольск	20.07.1938	37,0	3,0	12,0	108,0	18,0	17,0	195,0	35,7	4,6	19,1	30,6	6,6	12,8
Волга — г. Чебоксары	30.07.1975	36,9	5,4	13,0	107,4	38,9	7,8	210,0	28,9	12,6	8,5	28,3	17,3	4,4
Ока — г. Муром	21.08.1940	80,4	22,3	12,5	210,4	112,3	19,9	458,0	31,7	14,4	3,9	27,2	18,4	4,4
Чусовая — д. Шельги	05.08.1975	50,5	13,1	39,0	137,2	66,6	20,5	328,1	29,7	12,7	7,6	26,6	16,4	6,8
Чусовая — пгт Лямино	13.08.1939	58,8	11,8	18,3	194,8	48,0	15,2	346,9	32,0	10,6	7,3	34,5	10,8	4,6
Белая — г. Уфа	04.08.1975	68,1	16,5	21,2	195,2	67,7	34,9	404,9	30,3	12,1	7,6	28,5	12,6	8,7
Урал — г. Оренбург	26.09.1946	52,3	11,6	18,5	170,8	44,5	15,0	312,7	31,5	11,4	7,1	33,7	11,2	5,1
Терек — ст. Каралин-ская	12.10.1975	41,7	7,5	11,3	89,1	67,3	10,0	227,3	33,0	9,8	7,2	23,2	22,4	4,4
Кура — с. Сальяны	02.09.1941	114,0	25,0	17,0	272,1	166,9	18,2	613,0	33,7	12,2	4,1	26,4	20,6	3,0
Амударья — г. Турткуль	10.09.1975	114,2	21,8	65,5	200,7	167,4	118,4	689,8	28,2	80,0	12,9	16,2	17,2	16,5
Амударья — п. Туямуюн	12.08.1946	106,2	27,4	11,0	265,4	156,1	14,2	580,0	33,2	14,1	2,7	27,2	20,3	2,5
Пяндж — с. Такой	27.08.1975	64,1	26,8	87,5	195,4	127,2	107,8	609,6	18,0	12,4	19,6	18,0	14,9	17,1
Пяндж — пгт Нижний	26.09.1939	89,9	18,6	21,2	216,9	123,4	24,9	495,0	31,8	11,2	7,0	26,0	18,9	5,1
	10.10.1975	75,8	17,8	56,8	181,8	140,7	54,0	532,0	25,2	9,7	15,1	19,8	19,6	10,1
Кура — с. Сальяны	24.07.1941	47,5	19,7	34,5	170,8	71,6	38,3	382,0	22,1	15,1	12,8	26,1	13,9	10,0
Амударья — г. Турткуль	01.08.1975	64,1	14,2	106,5	153,8	195,8	128,5	663,0	18,5	6,8	24,7	14,6	23,6	11,8
Амударья — п. Туямуюн	02.07.1939	89,5	3,2	11,4	140,4	78,9	45,4	369,0	42,8	2,5	4,7	22,0	15,7	12,3
Пяндж — с. Такой	05.07.1975	55,7	15,0	60,8	109,2	114,2	80,8	441,6	33,2	10,5	6,2	16,8	17,7	15,4
Пяндж — пгт Нижний	15.07.1940	59,6	3,2	2,9	140,4	39,5	8,6	254,2	44,2	3,9	1,9	34,2	12,2	3,6
	30.07.1975	35,9	7,5	29,0	118,3	36,6	30,9	258,0	25,1	8,7	16,2	27,2	10,6	12,2

Окончание табл. 7.6

Река—пункт	Дата	мг/л						Количество вещества эквивалента, %						
		Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ +K ⁺	HCO ₃	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Σи	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ +K ⁺	HCO ₃	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻
Нура — с. Романовское	02.08.1939	38,6	38,0	132,5	124,6	145,6	172,0	651,0	9,7	15,7	24,6	10,3	15,3	24,4
	08.07.1975	86,0	56,0	432,0	270,0	508,0	397,0	1175,0	8,2	8,8	33,0	8,4	20,2	21,4
	21.08.1940	24,3	5,4	0,4	85,6	13,0	—	129,3	36,3	13,1	0,6	42,0	8,0	—
г. Новосибирск	08.07.1969	26,6	3,8	5,5	99,4	8,2	1,7	145,8	35,8	8,3	5,9	43,8	4,6	1,3
	25.07.1940	24,5	4,7	0,1	79,3	15,3	3,4	127,1	38,1	11,5	0,1	37,6	9,9	2,8
	01.07.1971	21,0	5,0	4,8	72,6	13,3	6,2	122,9	30,9	11,3	7,8	34,0	9,8	6,2
Лена — с. Кю- сюр	08.09.1937	18,0	3,8	18,8	66,4	21,2	15,2	143,3	22,9	7,9	19,2	27,8	11,2	11,0
	27.08.1969	15,8	3,6	4,8	42,7	9,7	13,6	90,2	30,8	11,8	7,4	27,4	7,8	14,8
	20.09.1936	19,3	4,0	1,5	73,2	4,0	2,6	104,6	35,5	12,2	2,3	44,4	3,0	2,6
Яна — г. Верхо- янский	18.09.1975	18,4	2,7	6,0	66,2	8,8	3,8	106,0	33,3	8,0	8,7	39,5	6,5	4,0
	15.07.1927	8,2	2,1	0,5	31,7	2,8	1,5	46,8	33,3	14,2	2,5	41,7	5,0	3,3
	14.07.1969	6,2	2,3		19,0	3,5	1,3	32,3	31,0	19,0	—	37,8	8,5	3,7

ритории стран СНГ. В составе катионов вод сульфатного класса, так же как и в водах гидрокарбонатного класса, преобладает кальций. Однако ряд рек сульфатного класса относится к группе натрия. Минерализация вод этих рек чаще всего повышенная. В отдельных случаях содержание суммы ионов достигает 4 г/л и даже превышает 5 г/л (р. Кума).

Реки, воды которых относятся к хлоридному классу, встречаются почти так же редко, как и реки, в водах которых преобладают сульфаты. Территория, занимаемая бассейнами этих рек, составляет около 7 % площади всех бассейнов; она расположена от нижнего течения р. Волги к востоку до верховьев р. Оби — это главным образом степные районы и полупустыни. Преобладающими катионами в водах хлоридного класса являются, как правило, ионы натрия. Воды хлоридного класса отличаются высокой минерализацией — свыше 1000 мг/л, реже от 500 до 1000 мг/л.

Г. С. Коновалов и В. И. Коренева в процессе исследования (методом пламенной спектрофотометрии) раздельного содержания натрия и калия в воде более 50 крупных и малых рек установили, что концентрация натрия очень сильно колеблется во времени и зависит от физико-географических условий бассейна. Концентрация калия в большинстве случаев значительно ниже концентрации натрия и характеризуется меньшим диапазоном колебаний. Отношение эквивалентов натрия и калия в различные гидрологические фазы в реках на территории стран СНГ изменяется в пределах 0,75—58. В частности, для рек северо-востока России (Индигирка, Колыма, Анадырь) наблюдаются невысокие значения отношения натрия к калию: 0,75—8,0. Реки зоны таежных лесов (Печора, Северная Двина и большая часть бассейна Оби) характеризуются значениями 13—25 (межень) и 1,5—6,8 (паводок). Отношение натрия к калию для больших равнинных рек, пересекающих несколько климатических зон (Днепр, Дон, Волга), сильно колеблется в течение года — от 4,5 до 50. Для Енисея отношение варьирует в пределах 1,5—9,5 (в устье 12—26). Горные реки Кавказа отличаются также значительными колебаниями отношения натрия к калию — от 1,2 до 33.

Из микрокомпонентов в речных водах обнаружены Br, I, Cu, Pb, Co, Ag, Mn, Ni, Mo, W, Zn и другие в количествах, не превышающих 10—30 мкг/л. Реки переносят микроэлементы главным образом в растворенном, коллоидном виде и во взвешенном состоянии. А. Грут и А. Аллерзма в процессе изучения растворенных и взвешенных форм микроэлементов в природных водах нашли, что соотношение между этими формами в среднем составляет 1 : 1,8. По данным Г. Д. Супаташвили, для речных вод Грузии основной формой миграции меди является взвешенная при среднем соотношении $Cu_{\text{раств}} : Cu_{\text{взв}} = 2 : 5$. Исследования А. П. Гаранжи, Г. С. Коновалова

Таблица 7.7

**Концентрации главных ионов в водах некоторых крупных рек мира,
мг/дм³ (по М. Мейбеку)**

Река	Годы	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	HCO ₃	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻
Миссисипи	1905	34,0	8,9	11,0	2,8	116	25,5	106,3
	1965—1967	39,0	10,7	17,0	2,8	118	50,3	19,3
Св. Лаврентия	1890	30,0	6,0	5,5	1,4	101	14,0	7,5
	1968	40,0	8,1	12,6	1,4	113	19,4	27,5
Рейн	1875	50,0	—	5,0	5,0	175	35,0	20,0
	1971—1972	100	—	120	8,5	150	96,0	133
Сена	1848	74,0	4,0	7,3	2,2	202	21,8	7,5
	1976	97,0	9,5	39,7	6,9	294	75,0	40,0
Одер	1863—1907	42,0	6,3	3,8	2,1	—	18,5	4,9
	1971	65,0	7,5	44,0	17,4	—	58,0	61,0

и К. Бриланда показали, что в речных водах с низким значением рН, содержащих малорастворимые органические вещества, до 50 % меди представлено в виде ассоциатов с коллоидными органическими материалами. Данные Т. Флоренца свидетельствуют, что для минеральных форм меди преобладающими в пресных водах являются $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (до 40 %) и CuCO_3 (до 95 %).

Исследования Е. И. Зубковой показали, что в р. Днестр среднее суммарное содержание во взвеси подвижных форм цинка, меди, марганца, никеля, свинца, ванадия составляет более 70 %, молибдена — 65 % общего количества. На долю поверхностно-сорбированного комплекса приходится более 60 % марганца, 40 % меди, цинка, свинца, ванадия, около 30 % никеля. На ассоциации с атмосферными гидроксидами железа и марганца приходится 65 % молибдена, более 20 % ванадия, никеля, свинца, цинка, 18 % меди и 7 % марганца.

Для вод большинства рек территории СНГ характерны следующие ряды по убыванию содержания микроэлементов: европейская часть — $\text{Pb} < \text{Co} < \text{Sn} < \text{Ag} < \text{Mn} < \text{V} < \text{Zn} < \text{Ni} < \text{Cu} < \text{Mo}$, азиатская часть — $\text{Pb} < \text{Ag} < \text{Co} < \text{Mn} < \text{V} < \text{Zn} < \text{Ni} < \text{Cu}$. Подробнее о формировании микроэлементного состава природных вод, в том числе речных, сказано в главе 3. Химический состав воды рек в отдельных случаях претерпевает значительные изменения в результате хозяйственной деятельности. О некоторых изменениях в составе главных ионов речных вод можно судить по табл. 7.7 и 7.8.

7.3. Гидрохимический режим главных ионов

Реки имеют три основных источника, или типа, питания: поверхностные воды (включая воды почвенно-поверхностного стока), подземные воды и атмосферные осадки. В течение года удельное

значение этих типов в водном балансе реки сильно колеблется, с чем связаны существенные изменения в минерализации и химическом составе речных вод. Гидрологический режим каждой реки имеет свои индивидуальные особенности, отражающие климатические, геологические и гидрогеологические условия водосборной площади.

Состав воды рек сильно изменяется во времени в связи с быстрой сменой погодных условий. От количества выпадающих атмосферных осадков и интенсивности таяния снега зависит характер питания реки, что в свою очередь сказывается на минерализации и составе речных вод.

Р. Гиббс предложил обобщенную диаграмму, на которой представлены основные факторы, влияющие на состав речной воды. Эти факторы определяются источником поступления веществ в воду реки. Выделено три главных фактора: 1 — атмосферные осадки; 2 — поступление веществ из почв и пород; 3 — процессы испарения и выпадения веществ в осадок (рис. 7.5). Из рисунка видно, что для вод с низким содержанием солей (20—30 мг/л и ниже) основным источником является чаще всего их поступление из атмосферы, и поэтому в них преобладают ионы Na^+ и Cl^- . Воды с очень высоким содержанием солей (1000—2000 мг/л и выше) испытывают сильное влияние процессов испарения. При этом некоторые соли выпадают в осадок. Поскольку в осадок выпадают карбонатные, а затем сульфатные соли кальция, в воде вновь начинают преобладать ионы Cl^- и Na^+ . В случае когда преобладающим источником веществ являются почвы и горные породы, воды приобретают

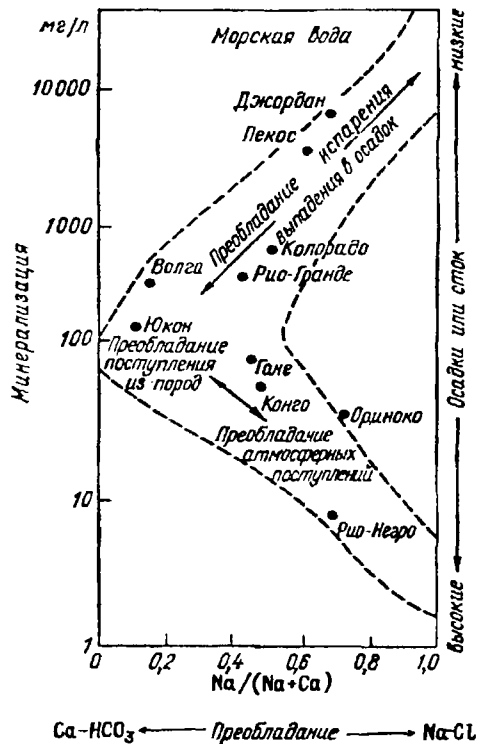


Рис. 7.5. Основные факторы, влияющие на минерализацию речных вод (по Р. Гиббсу)

**Характеристика многолетних изменений (%) концентраций главных
СНГ и Балтии (по А. М. Никанорову,**

Река — пункт	Период на- блюдений, годы	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$\text{Na}^{2+} + \text{K}^{+}$
Лена — с. Кюсюр	1953—1980	-17 ± 22	-31 ± 20	-11 ± 60
Обь — г. Салехард	1955—1980	-91 ± 19	-27 ± 23	9 ± 43
Енисей — г. Игарка	1952—1980	-21 ± 12	27 ± 23	3 ± 26
Северная Двина — с. Усть-Пинега	1949—1975	-15 ± 17	-11 ± 24	115 ± 55
Мезень — д. Малонисогор- ская	1949—1976	12 ± 22	-23 ± 55	77 ± 55
Амур — г. Комсомольск	1950—1979	-9 ± 9	46 ± 25	40 ± 43
Печора — с. Усть-Цильма	1948—1980	3 ± 19	-21 ± 44	129 ± 36
Южный Буг — с. Александровка	1949—1975	12 ± 14	17 ± 30	14 ± 35
Терек — ст. Каргалинская	1937—1980	9 ± 12	49 ± 23	81 ± 28
Волга — с. Верхнелебяжье	1946—1980	38 ± 12	46 ± 19	38 ± 24
Днестр — г. Бендеры	1955—1980	5 ± 18	54 ± 33	122 ± 57
Онега — с. Порог	1955—1976	53 ± 37	27 ± 71	208 ± 108
Днепр — г. Киев	1946—1975	8 ± 12	61 ± 26	206 ± 70
Амударья — с. Кзыл-Джар	1955—1975	34 ± 15	68 ± 47	89 ± 29
Западная Двина — г. Даугавпилс	1946—1983	17 ± 11	30 ± 16	444 ± 78
Дон — г. Аксай	1949—1980	51 ± 17	129 ± 34	220 ± 44
Сырдарья — г. Казалинск	1950—1974	31 ± 18	175 ± 43	211 ± 67
Кура — с. Сальяны	1946—1980	25 ± 18	164 ± 55	234 ± 51

* $P \leq 10$ — нет оснований говорить об антропогенном воздействии (АВ);

** $10 < P \leq 35$ — незначительное АВ; $35 < P \leq 60$ — АВ средней степени; $60 < P \leq$

ют гидрокарбонатный кальциевый состав и характеризуются умеренной минерализацией.

Снеговое питание создает малую минерализацию воды с преобладанием в ее составе ионов HCO_3^- и Ca^{2+} , что в значительной мере определяется составом атмосферных осадков. Залегающие под снежным покровом промерзшие почвы являются своеобразным водоупором, и талые воды способны растворять только те соли, которые заключены в самом верхнем слое почвы. Поэтому минерализация во время половодья зависит от того, насколько быстро будет стаявать снежный покров, от его мощности и характера погоды перед выпадением снега. Последнее обстоятельство обуславливает степень промытости почвы и грунтов. Если осень была сухой, то в результате испарения и выветривания у поверхности могут накап-

Таблица 7.8

ионов, минерализации и водного стока некоторых рек территории стран
В. В. Циркунову)

HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	Σ	W	Интегральный показатель P
-33 ± 22	-50 ± 31	0 ± 70	-23 ± 26	8 ± 16	-27
-2 ± 15	-8 ± 28	$-74 \pm 53^{**}$	$-16 \pm 11^{**}$	$8 \pm 18^{**}$	-15
-4 ± 14	19 ± 26	-10 ± 22	-3 ± 13	7 ± 9	-3
-13 ± 20	9 ± 25	-17 ± 30	-6 ± 18	-21 ± 19	10
5 ± 24	170 ± 70	-5 ± 25	14 ± 22	-5 ± 15	27
-1 ± 12	$61 \pm 36^{**}$	117 ± 53	3 ± 12	-28 ± 21	31
6 ± 22	103 ± 59	25 ± 29	19 ± 19	-6 ± 10	33
-9 ± 13	135 ± 25	$205 \pm 59^{**}$	$22 \pm 11^{**}$	$80 \pm 37^{**}$	42
7 ± 9	$61 \pm 19^{**}$	$93 \pm 27^{**}$	$28 \pm 11^{**}$	$-31 \pm 13^{**}$	49
-2 ± 8	71 ± 18	$282 \pm 41^{**}$	$291 \pm 9^{**}$	$-4 \pm 13^{**}$	59
13 ± 15	$67 \pm 30^{**}$	$150 \pm 58^{**}$	$45 \pm 18^{**}$	$64 \pm 33^{**}$	60
30 ± 48	115 ± 67	93 ± 79	51 ± 45	-19 ± 30	60
0 ± 13	217 ± 34	434 ± 122	24 ± 15	20 ± 33	80
2 ± 19	$250 \pm 49^{**}$	$191 \pm 49^{**}$	$151 \pm 33^{**}$	$-103 \pm 22^{**}$	96
2 ± 12	289 ± 46	609 ± 110	25 ± 12	-21 ± 23	112
14 ± 10	215 ± 33	209 ± 54	114 ± 20	-3 ± 38	114
-22 ± 19	306 ± 70	$400 \pm 70^{**}$	$166 \pm 39^{**}$	$-144 \pm 22^{**}$	121
-1 ± 10	423 ± 47	317 ± 95	130 ± 18	-20 ± 23	141

90 — сильное АВ; $P > 90$ — очень сильное АВ. Период наблюдений до 1984 г.

ливаться соли, но при дождливой осени, наоборот, почвы будут бедны солями.

Дождевое питание, если оно достаточно интенсивно для того, чтобы создать поверхностный сток, обуславливает малую минерализацию воды, но обычно более высокую, чем при снеговом питании. При этом виде поверхностного питания, так же как и при снеговом, большое значение имеет характер погоды в период, предшествующий выпадению дождя, то есть была ли погода достаточно сухой в течение продолжительного времени и соли накопились на поверхности почвы вследствие испарения или, наоборот, проходившие дожди хорошо промыли поверхность почв и грунтов.

Горно-снеговое и ледниковое питание также определяет малую минерализацию. Этот тип питания присущ высокогорным областям, которые отличаются сильным увлажнением, поэтому грунты и

почвы здесь хорошо промыты и, следовательно, бедны легкорастворимыми солями.

Подземные воды обычно являются основным источником питания рек в меженные периоды, когда создаются наиболее благоприятные условия для разгрузки водоносных горизонтов в русла рек.

Подземные воды обладают повышенной минерализацией и разнообразным химическим составом, определяемым особенностями геолого-гидрогеологических условий. Влияние различных горных пород на формирование максимальной минерализации речных вод 50 малых реперных водосборов США представлено на рис. 7.6. Из рисунка видно, что степень влияния пород меняется в зависимости от годового стока рек.

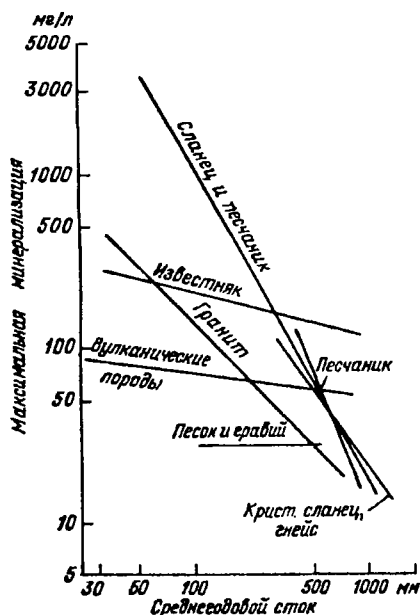


Рис. 7.6. Взаимосвязь между максимальной минерализацией воды и среднегодовым стоком для реперных водосборов США (по Д. Бесекеру и Д. Лейфесту)

Своеобразные условия для поверхностного стока создаются на заболоченных пространствах. Воды, вытекающие из болот, мало-минерализованы и содержат много органических веществ гумусового происхождения, вследствие чего вода окрашена в желтый, а иногда даже в коричневый цвет.

Степень минерализации и состав речных вод меняются в зависимости от сезона, что обусловлено преобладанием в течение года роли различных видов питания реки (рис. 7.7). При увеличении поверхностного стока минерализация речной воды падает, а при его уменьшении и увеличении грунтового питания она возрастает.

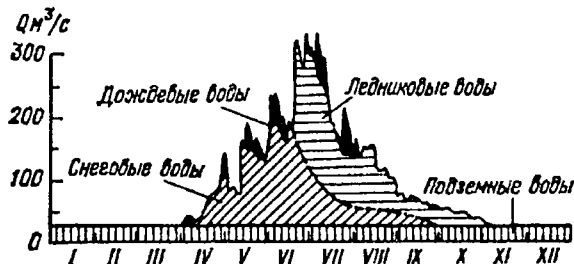


Рис. 7.7. Расчленение гидрографа стока горной реки по источникам питания (по А. И. Чеботареву)

Поэтому во время половодья и паводков минерализация оказывается минимальной, а в межпаводковые периоды (зимняя или летняя межень) достигает наибольших значений. Самое сильное падение минерализации воды рек равнинной части России обычно бывает весной, в период половодья.

Интересно отметить, что в зоне сухих степей и пустынь минерализация паводковых вод в начальный период паводков может быть более высокой, чем в конечной их стадии. Например, 11 апреля 1950 г. паводковые воды р. Сарысу имели минерализацию 3,03 г/л, а 21 апреля — 1,97 г/л. Аналогичное явление констатировал К. Г. Лазарев на Амударье. Его можно объяснить смыванием и растворением накопившихся за год солей на площади бассейна первыми же массами весенних вод. Это объяснение подтверждается химическим составом вод: в конце паводков содержание ионов хлора и натрия резко снижается. В дальнейшем минерализация падает, так как воды текут уже по промытым путям.

Гидрохимический режим реки определяется совокупностью физико-географических факторов. Поэтому режим рек, находящихся в разных физико-географических условиях, неодинаков. Преобладание снегового питания вызывает резкое понижение минерализации воды реки весной или в первую половину года (рис. 7.8 а), причем понижение может быть весьма различным. Максимальное повышение минерализации наблюдается зимой, а в южных районах оно возможно и летом. Преобладание дождевого питания в течение теплого времени года создает частые понижения минерализации с максимумами в промежутках между подъемами воды. Для воды рек высокогорного снегового и ледникового питания характерна минимальная минерализация во время наибольшего таяния снегов на верхних ярусах гор и ледниках (рис. 7.8 б).

Определить вид питания помогает и изотопный состав вод. Например, реки аридной зоны, питающиеся за счет таяния высокогорных ледников и снега, имеют пониженные значения δD и $\delta^{18}O$. Пересыхающие реки аридной зоны, наоборот, отличаются повышенными концентрациями дейтерия и кислорода-18. Как показано А. М. Никаноровым, М. Г. Тарасовым и Ю. А. Федоровым, изотопный состав вод рек Северного Кавказа, питающихся за счет ледников, имеет гораздо более низкие значения δD и $\delta^{18}O$, чем изотопный состав дождевых вод этого же района.

Существенные изменения изотопного состава речных вод за счет испарения можно наблюдать на примере крупных рек, пересекающих различные климатические зоны. Так, содержание дейтерия в воде р. Нил в период паводка у Хартума 23‰, у Каира — 21‰.

В меженный период эти значения равны соответственно 1,5 и 1,6 ‰. По расчетам, на отрезке между Хартумом и Каиром (приблизительно 3 тыс. км) Нил теряет около 3 % своей воды на испарение.

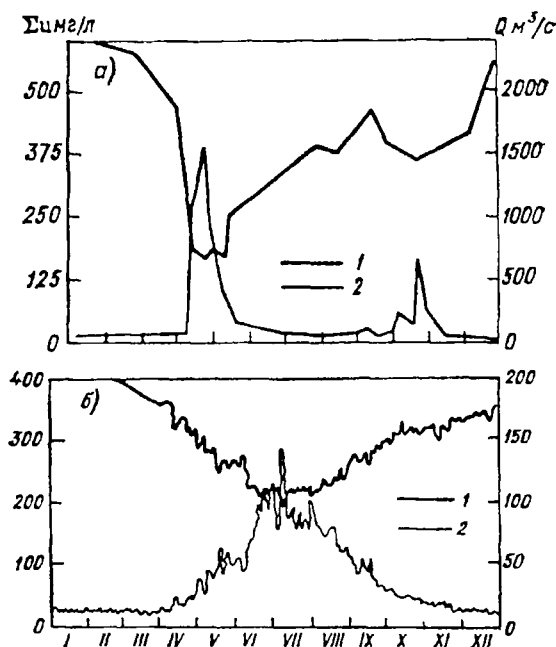


Рис. 7.8. Изменение минерализации $\Sigma и$ (1) и расхода воды Q (2) в течение года

a — р. Белая (г. Стерлитамак, 1953 г.), *б* — р. Терек (г. Орджоникидзе, 1942 г.) (по О. А. Алекину)

Многие исследователи изучали связь между расходом воды в реках и содержанием в воде растворенных и взвешенных веществ. Для взвешенных веществ эта связь прямая, а для растворенных — обратная. Примеры приведены на рис. 7.9.

В упрощенном виде связь между концентрацией взвешенных веществ (C) и расходом (Q) выражается следующим уравнением:

$$C = aQ^b. \quad (7.1)$$

Однако это уравнение часто усложняется в связи с влиянием сезонных и гистерезисных явлений.

Уравнение связи концентрации растворенных веществ ($\Sigma и$) и расхода воды в реке (Q) в упрощенном виде может быть представлено как

$$\Sigma i = aQ^{-b}. \quad (7.2)$$

Во многих работах сделаны попытки усложнить эту простую модель и включить более сложные функции связей концентраций с расходами (Ф. Холл, В. В. Фадеев, М. Н. Тарасов, В. Л. Павелко и др.), со значениями отдельных компонентов стока, полученных с учетом баланса масс (К. Грегори, Д. Уоллинг), а также использовать смешанные модели (Н. Джонсон и др.).

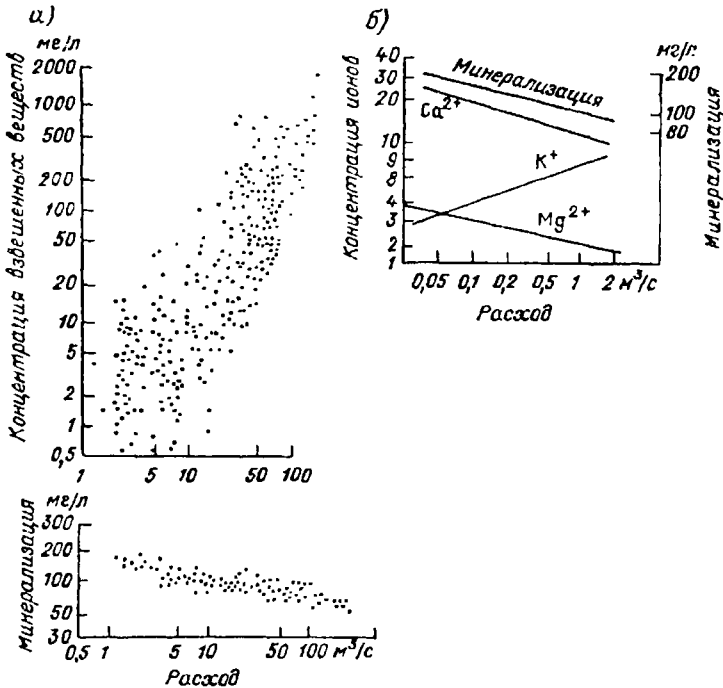


Рис. 7.9. Взаимосвязь между концентрациями взвешенных и растворенных веществ и расходом воды (по Д. Уоллингу)

а — р. Экс, Торвертон, Англия; б — р. Бек Брук, Восточный Девон, Англия

Зависимость концентраций различных компонентов химического состава воды от расхода неоднозначна. Часто содержание Ca^{2+} и Mg^{2+} , а также Cl^- и SO_4^{2-} изменяется аналогично изменениям минерализации (рис. 7.9), но могут отмечаться и другие закономерности (рис. 7.10).

О. А. Алекин предложил систематизацию типов гидрохимического режима рек в соответствии с особенностями их водного режима. Выделение типов гидрохимического режима рек основано на

двух признаках: 1) характере изменения минерализации воды в течение года, 2) преобладающем анионе (анионах) в течение года в составе воды.

По характеру внутригодовых изменений минерализации вод (Си) О. А. Алекин установил шесть типов гидрохимического режима рек: 1) восточно-европейский (рис. 7.11 а); 2) казахстанский (рис. 7.11 б); 3) сибирский (рис. 7.11 в); 4) дальневосточный (рис. 7.11 г); 5) черноморский (рис. 7.11 д); 6) Тянь-шаньский (рис. 7.11 е).

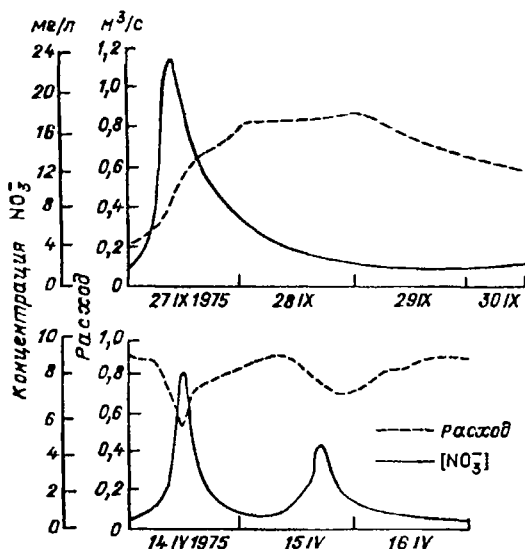


Рис. 7.10. Сезонные отличия в характере временных изменений концентраций нитратов в ходе ливней на водосборе р. Дарт, Англия (по Д. Уоллингу)

Восточно-европейский тип характеризуется совпадением времени наступления минимума минерализации с максимумом расхода в реке и сравнительно большой амплитудой колебания количества растворенных солей. *Казахстанский* тип имеет кратковременный период половодья и быстрое нарастание минерализации после прохождения половодья. *Сибирский* тип отличается несовпадением во времени минимума минерализации с максимумом расхода реки (первый наступает позже второго), амплитуда колебания минерализации примерно такая же, как в реках восточно-европейского типа. *Дальневосточный* тип характеризуется очень малой амплитудой колебания во времени количества растворенных в воде солей и отсутствием четко выраженной связи между расходом реки и минерализацией воды. *Черноморский* тип отличается от других типов крайней неустойчивостью водного режима, хотя это почти не отражается на минерализации речных вод. *Тянь-шаньский* тип характеризуется совпадением времени наступления минимальной мине-

реализации с максимальным расходом в реке, однако своеобразие гидрографа здесь заключается в сильной растянутости кривой уменьшения и увеличения минерализации воды, охватывающей весну, лето и осень.

Состав преобладающих анионов (второй признак) в течение года связан в основном с почвенно-геологической обстановкой и гидро-геологическими условиями. При наличии трех классов, определяемых преобладанием соответствующих анионов: гидрокарбонатного (индекс класса С), сульфатного (индекс S) и хлоридного (индекс Cl), О. А. Алекин называет семь следующих возможных комбинаций классов состава речной воды в течение года: 1) С; 2) С, S; 3) С, S, Cl; 4) С, Cl; 5) S; 6) Cl; 7) S, Cl.

Сочетанием шести разновидностей изменения минерализации с семью видами возможных комбинаций классов состава воды в течение года можно получить 42 типа гидрохимического режима рек (табл. 7.9).

Характер изменения минерализации воды рек и их ионного состава на территории СНГ в основные фазы водного режима описаны В. П. Емельяновой и Г. Н. Даниловой. Исследователями составлены карты минерализации и химического состава воды малых, средних и крупных рек в периоды наибольших и наименьших расходов (рис. 7.12, 7.13).

Крупные реки территории СНГ в половодье и меженный период, как правило, характеризуются преобладанием гидрокарбонатных ионов. Исключением являются среднеазиатские реки Амударья и Сырдарья, в воде которых в межень преобладают хлоридные и сульфатные ионы. Минерализация воды крупных рек разнообразна, значения изменяются от нескольких десятков миллиграммов на 1 л до 1000 мг/л и более.

Таблица 7.9

Гидрохимические типы режима рек (по О. А. Алекину)

Тип	Класс						
	С	С, S	С, Cl	С, S, Cl	S, Cl	S	Cl
Восточно-европейский	н. р.	н. р.	р.	р.	возм.	возм.	возм.
Казахстанский	возм.	р.	н. р.	н. р.	м. р.	возм.	м. р.
Сибирский	н. р.	м. р.	р.	возм.	м. р.	м. в.	м. в.
Дальневосточный	н. р.	возм.	возм.	возм.	м. в.	м. в.	м. в.
Черноморский	н. р.	м. в.	возм.	возм.	возм.	возм.	возм.
Тянь-шаньский	н. р.	н. р.	м. р.	м. р.	м. в.	м. в.	м. в.

Примечание. н. р. — наиболее распространенный, р. — распространенный, м. р. — малораспространенный, возм. — возможный, м. в. — маловероятный.

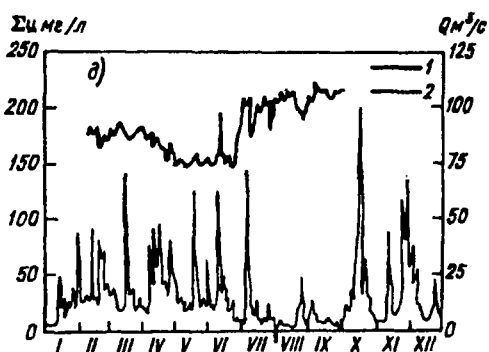
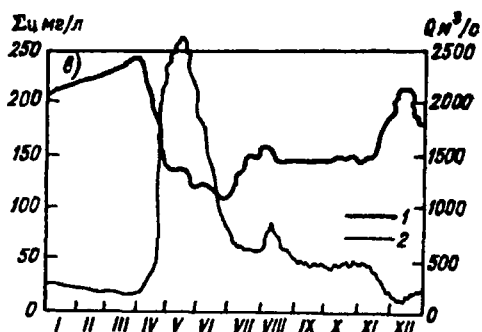
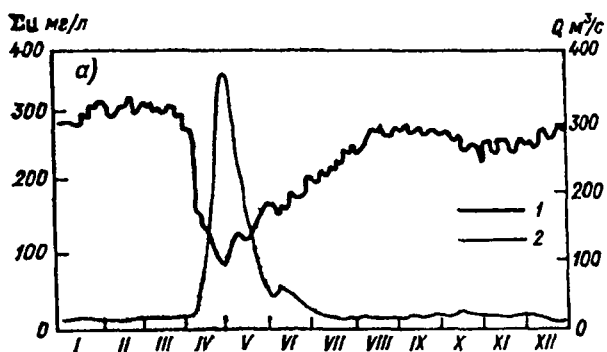
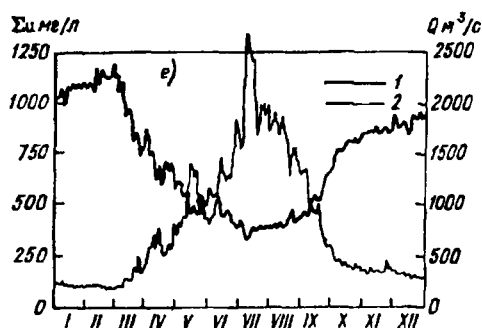
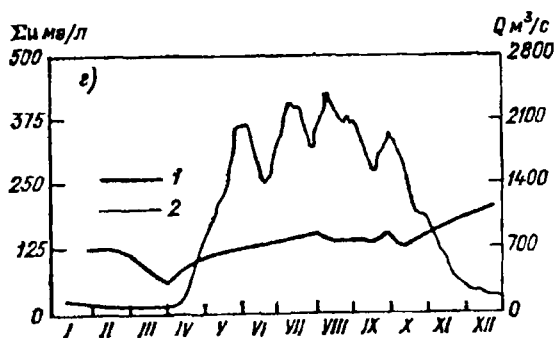
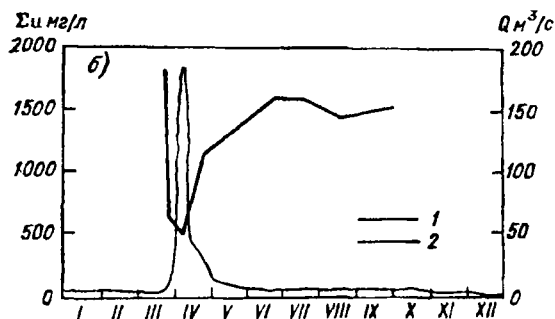


Рис. 7.11. Изменение минерализации $\Sigma и$ (1)
О. А. Алекину)

а — р. Луга (ст. Толмачево, 1946 г.); б — р. Нура (пос. 1945 г.); в — р. Амур (г. Хабаровск, 1955 г.); д — р. (кишл. Туткаул,



и расхода воды Q (2) в течение года (по

Сергиопольское, 1961 г.); в — р. Иртыш (г. Омск,
Сочи (ст. Пластунка, 1946 г.); г — р. Вахш
1942 г.)

7.4. Неоднородность химического состава воды в реках

Неоднородность химического состава речной воды наиболее сильно выражена по длине реки, в меньшей степени — по ширине и редко — по глубине. Факторы, обуславливающие неоднородность состава, следующие: впадение притоков, поступление грунтовых вод, неодновременная смена вод разного происхождения в русле реки по ее длине. Наряду с этим такие факторы, как турбулентность течения и русловое регулирование, сглаживают неоднородность состава речных вод.

Неоднородность состава воды по длине водотока хорошо выражена у рек с большой протяженностью, пересекающих на своем пути территории с различными физико-географическими условиями. Вполне понятно, что наиболее четко изменения состава по длине будут прослеживаться у рек, текущих в меридиональном направлении. Представителем таких рек является р. Волга, пересекающая на своем пути зоны с неодинаковыми климатическими условиями, прорезающая толщи пород различного минерального состава и собирающая воду притоков с обширной, неоднородной по условиям формирования химического состава территории.

По химическим особенностям, так же как и по водности, Волга делится на три части: верхнюю — до впадения Оки, среднюю — от устья Оки до устья Камы и нижнюю — ниже устья Камы. В верховьях химический состав воды Волги формируется в условиях избыточного увлажнения, среди хорошо промытых ледниковых отложений и заболоченных пространств. В связи с этим вода имеет небольшую минерализацию (в среднем около 120 мг/л) со значительным количеством органического вещества.

Ниже впадения Оки в составе вод Волги происходят существенные изменения. Вода Оки более минерализована за счет повышенного содержания сульфатов. В нижнем течении она дренирует пермские гипсоносные отложения, растворение которых и обуславливает более высокую минерализацию вод по сравнению с водами Волги. После впадения р. Оки наблюдается резкий скачок в увеличении минерализации волжской воды и концентрации сульфатных ионов. Ниже устья Оки до впадения Камы минерализация волжских вод постепенно повышается в результате впадения правых притоков — рек Суры и Свияги, обладающих водой повышенной минерализации. Росту минерализации вод Волги способствуют также питающие ее сульфатные подземные воды. Последние формируются путем растворения пермских гипсоносных отложений.

Второе значительное изменение состава волжской воды происходит после впадения р. Камы, которая по минерализации близка к

Таблица 7.10

Неоднородность состава воды р. Волги в районе впадения р. Оки
(по О. А. Алекину)

Часть реки	Минерализация, мг/л			
	р. Волга выше устья р. Оки (1327)	р. Волга ниже устья р. Оки (1363)	р. Ока у с. Новинки (1333)	р. Волга у г. Чебоксары (1630)
Правый берег	116	143	186	148
Правая сторона, середина		245		
Середина	114	142	181	145
Левая сторона, середина		135		
Левый берег	116	130	180	135

Примечание. В скобках — расстояние от истока, км.

водам р. Волги, но отличается от нее большим содержанием хлоридов натрия. В нижнем течении химический состав Волги почти не меняется. Впадающие здесь притоки (Еруслан, Большой Иргиз) имеют повышенную минерализацию (500—1000 мг/л), но настолько малую водность, что их приточность почти не меняет состава волжской воды.

Волга в верхнем течении (до впадения Оки) несет воду гидрокарбонатного магниево-кальциевого состава с невысоким содержанием сульфатов и низким содержанием хлоридов. В среднем течении (до впадения Камы) волжская вода становится сульфатно-гидрокарбонатной магниево-кальциевой. В нижнем течении параллельно увеличению минерализации в составе волжской воды сдвигается соотношение между ионами в пользу Cl^- и Na^+ .

Таким образом, на примере р. Волги можно видеть, как под влиянием климатических условий, состава пород, слагающих бассейны, и впадающих притоков меняется состав воды главной водной артерии (табл. 7.10).

Приведем осредненные гидрохимические данные р. Дон в весеннее половодье (а) и зимнюю межень (б):

верховье Дона (г. Задонск)

$$\text{а) } M_{0,12-0,29} \frac{\text{HCO}_3 58 - 96 \text{SO}_4 5 - 27 \text{Cl} 10 - 6}{\text{Ca} 58 - 92 \text{Mg} 10 - 40 \text{Na} 1 - 14};$$

$$\text{б) } M_{0,36-0,49} \frac{\text{HCO}_3 65 - 88 \text{SO}_4 9 - 16 \text{Cl} 1 - 7}{\text{Ca} 54 - 76 \text{Mg} 7 - 34 \text{Na} 1 - 12};$$

среднее течение Дона (хутор Хованский)

$$a) M_{0,18-0,21} \frac{HCO_3 64-80 SO_4 17-26 Cl 3-6}{Ca 60-73 Mg 13-30 Na 7-13};$$

$$б) M_{0,47-0,58} \frac{HCO_3 66-74 SO_4 16-20 Cl 6-12}{Ca 36-61 Mg 22-50 Na 12-16};$$

нижнее течение Дона (станция Раздорская)

$$a) M_{0,26-0,42} \frac{HCO_3 37-61 SO_4 29-31 Cl 16-32}{Ca 47-61 Mg 16-27 Na 22-25};$$

$$б) M_{0,44-0,87} \frac{HCO_3 44-46 SO_4 28-32 Cl 21-25}{Ca 35-43 Mg 17-42 Na 20-39}.$$

Кроме существенных изменений химического состава воды в годовом разрезе, обращает на себя внимание большой разброс значений содержания главных ионов в донской воде, хотя амплитуда колебаний минерализации сравнительно невелика. Вода Дона в верхнем и среднем течении обладает умеренной минерализацией и гидрокарбонатным кальциевым (иногда магниевым-кальциевым) составом. В нижнем течении колебания в химическом составе донской воды выражены слабее, состав становится смешанным.

Примером неоднородности состава речной воды является р. Амазонка (Бразилия). Крупный американский ученый геохимик Р. Гиббс всесторонне исследовал речную систему Амазонки и влияние стока этой реки на прилегающую акваторию Атлантического океана. Он изучил факторы, контролирующие соленость воды, а также концентрацию и состав взвешенных веществ. Амазонка — крупнейшая река земного шара, несущая в океан приблизительно 18 % общего речного стока Земли. Она почти не подвержена влиянию деятельности человека. В пределах бассейна климат меняется от влажного тропического до сурового в Андах. Гиббс использовал множественный регрессивный и корреляционный анализы для установления связи между соленостью и взвешенными веществами вод 16 притоков и девятью параметрами природной среды: рельефом, температурой, осадками, относительным распространением вечнозеленой широколиственной растительности, а также пятью геологическими параметрами.

Результаты показали, что 78 % дисперсии солености обусловлены рельефом, 4 % — наличием основных пород в верховьях притоков и 3 % — комбинированным влиянием других семи факторов. О преобладающем значении рельефа свидетельствует и график

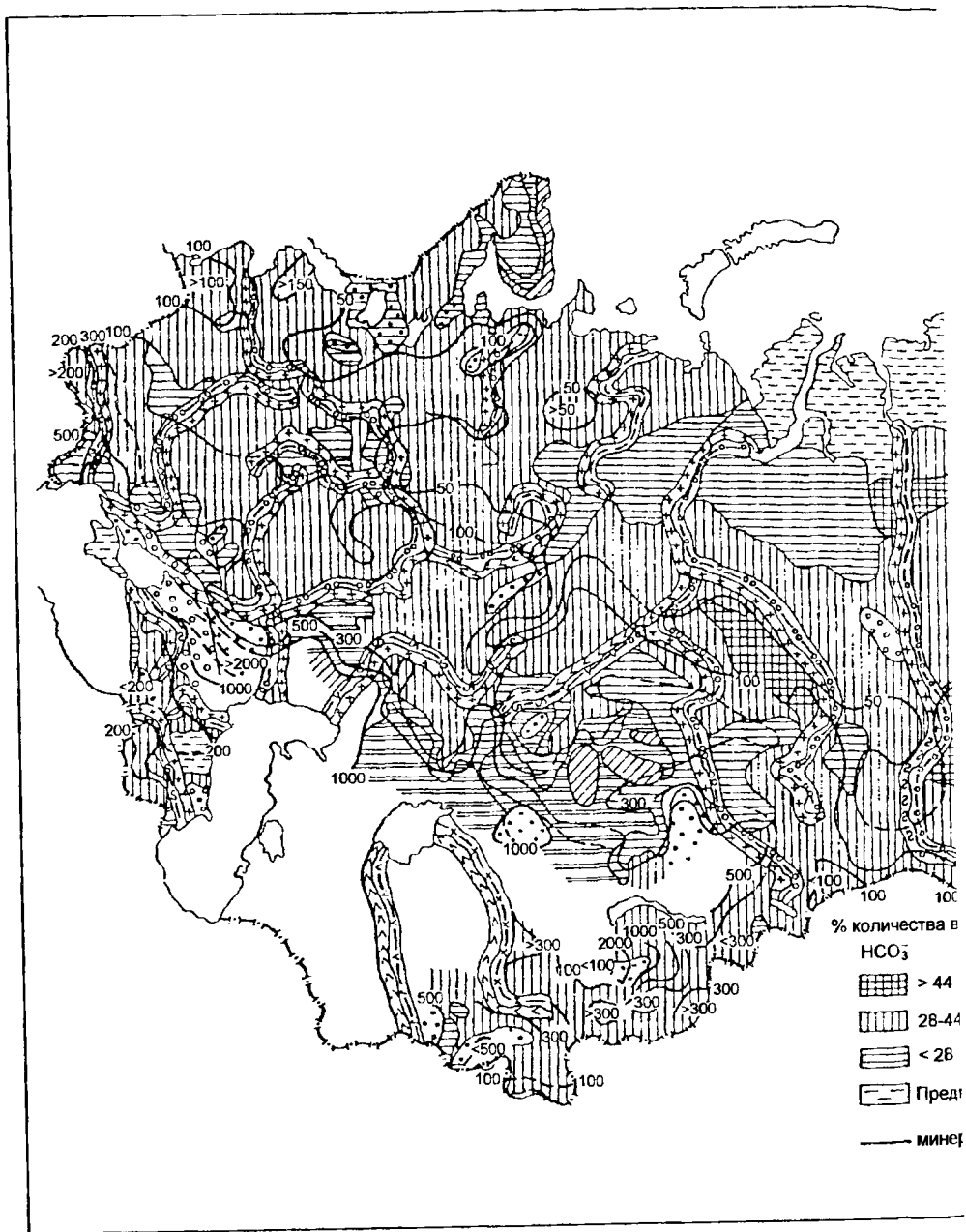


Рис. 7.12. Минерализация и химический состав русловых вод террито

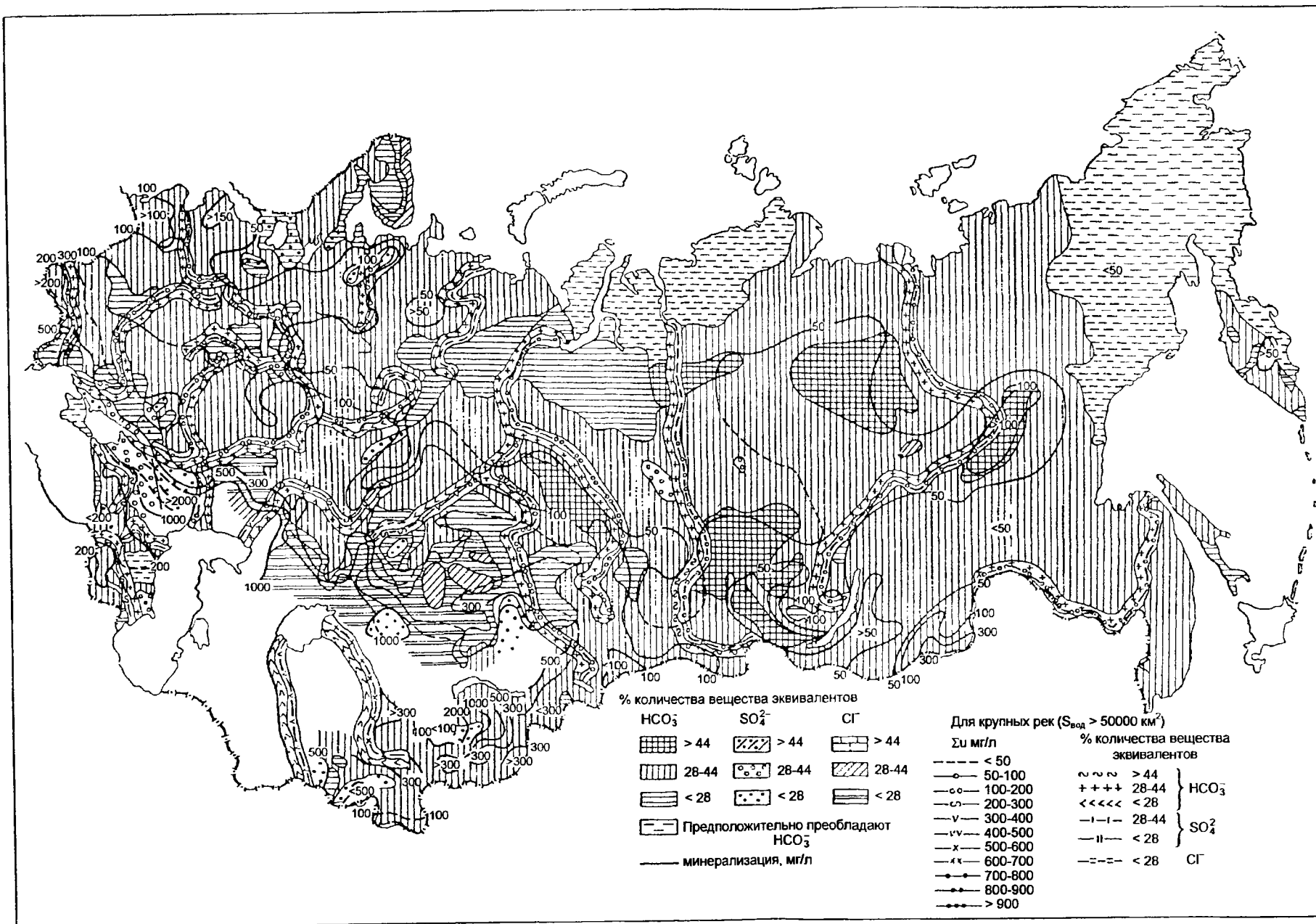


Рис. 7.12. Минерализация и химический состав русловых вод территории стран СНГ и Балтии в периоды наибольших расходов

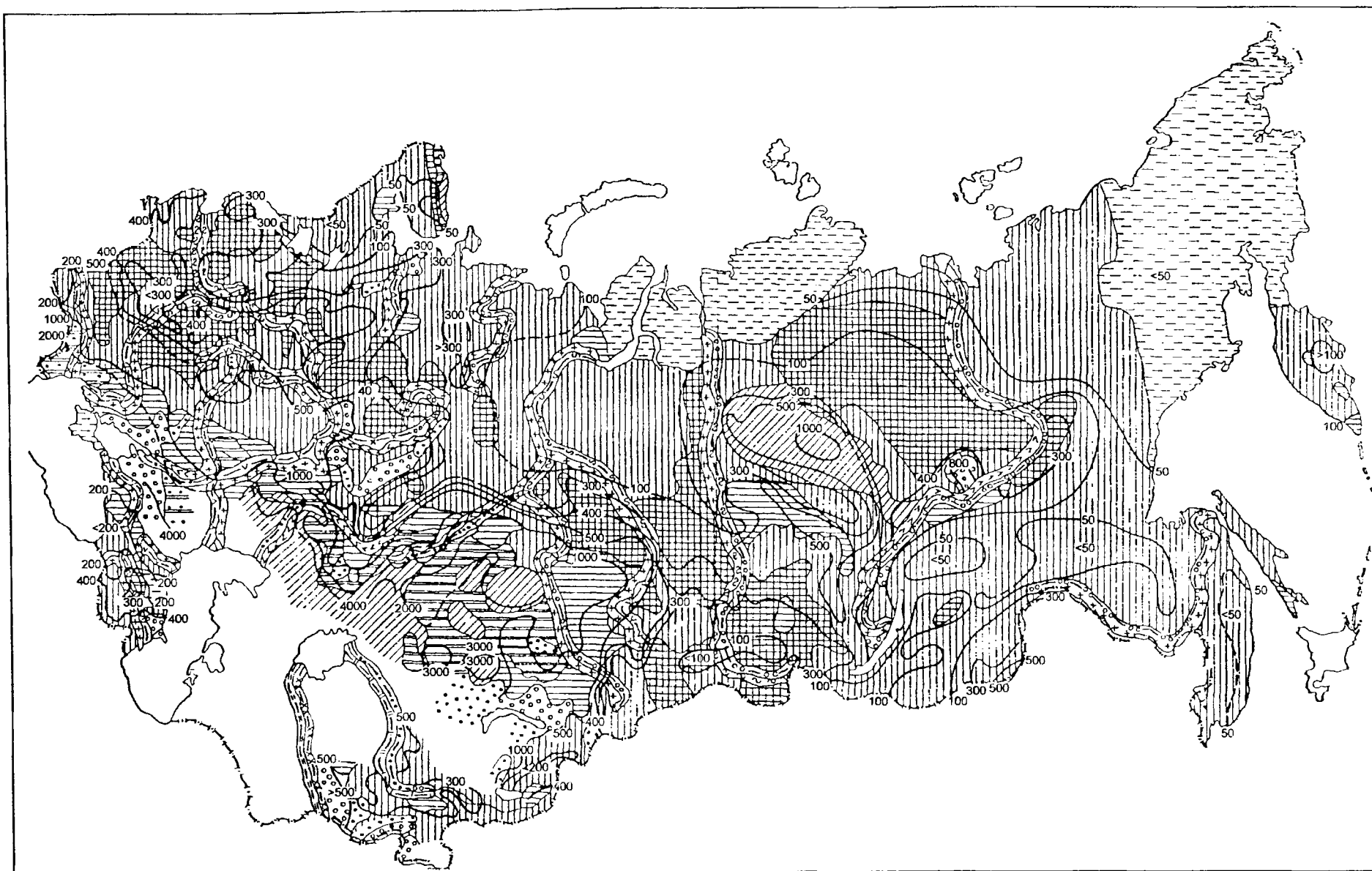
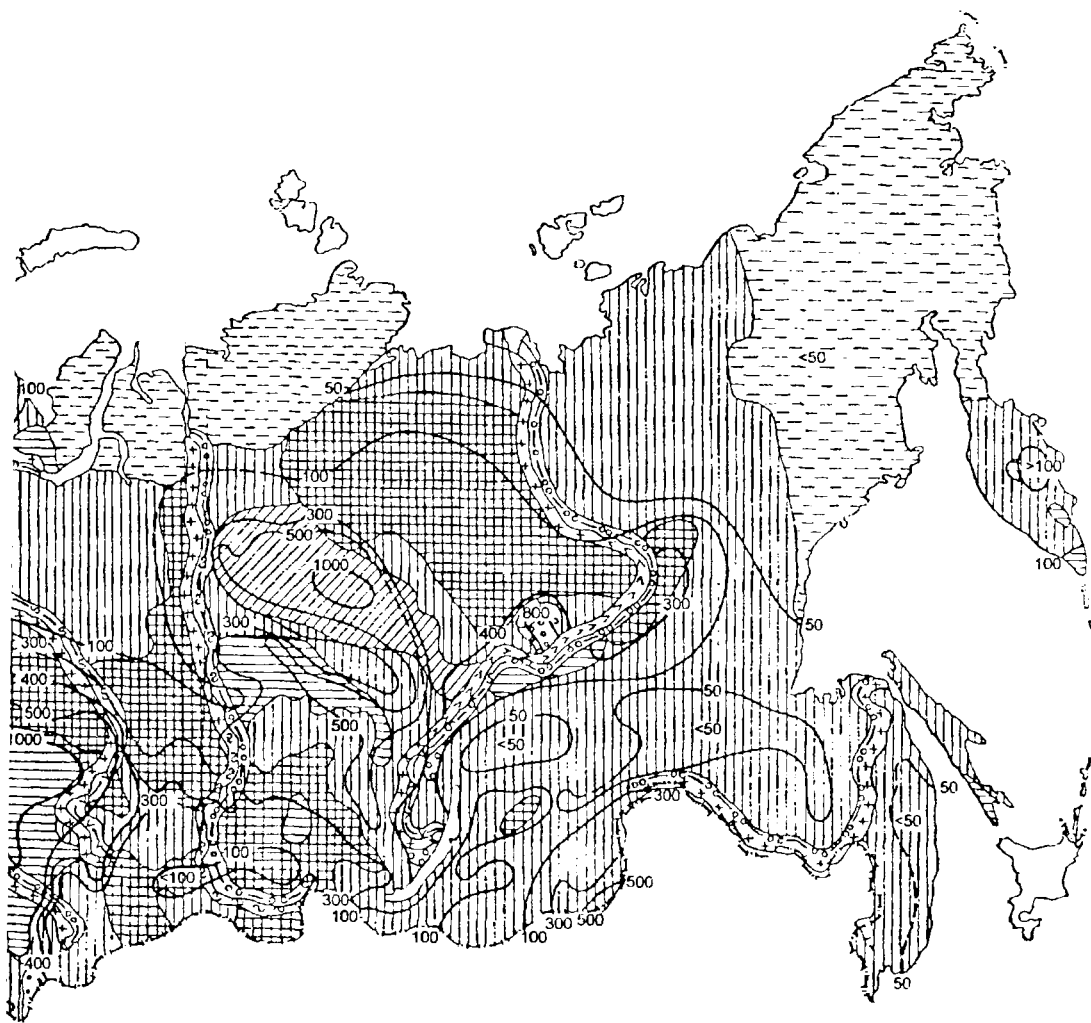


Рис. 7.13. Минерализация и химический состав русловых вод территории стран СНГ и Балтии в периоды наибольших расходов
Усл. обозн. см. рис. 7.12



в русловых вод территории стран СНГ и Балтии в периоды наибольших расходов
Усл. обозн. см. рис. 7.12

(рис. 7.14). Средневзвешенная минерализация воды восьми тропических рек составляет всего 6 мг/л. Эта вода разбавляет растворенные вещества, поступающие с Анд. Автор также установил, что приблизительно 86 % растворенных солей в устье Амазонки (36 мг/л) поступает с 12 % общей водосборной площади бассейна, которые приходятся на горную территорию Анд. С той же площади поступает и большая часть взвешенных веществ (82 %).

Неоднородность ионного состава воды по ширине реки наблюдается реже, чем по ее длине. Она создается под действием притоков, если состав их вод значительно отличается от состава вод главной реки. В качестве примера возьмем р. Волгу. Вследствие ее значительной ширины, сравнительно небольшой глубины и малой скорости течения вода притоков не успевает перемешиваться и ее состав неодинаков у разных берегов: вода у левого берега р. Волги менее минерализована, чем у правого. Особенно хорошо это заметно после впадения р. Оки, вода которой значительно отличается по составу от волжской (см. табл. 7.10).

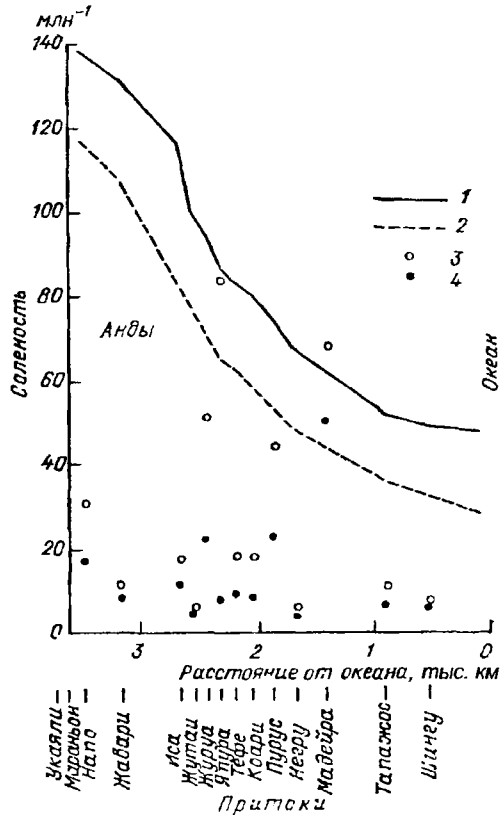


Рис. 7.14. Соленость вод Амазонки и ее притоков на разном расстоянии от океана (по Р. Гиббсу)

1 — главное русло реки в сухой сезон; 2 — то же во влажный сезон; 3 — притоки в сухой сезон; 4 — то же во влажный сезон

Неоднородность состава воды по ширине реки отмечается и на других реках: на р. Дон после впадения Северского Донца, на р. Эльбе под влиянием р. Заале, на р. Иллинойс после впадения р. Делплайн, на р. Миссисипи под влиянием р. Миссури и на других реках. Расстояние, необходимое для полного смешения вод притока с водами реки, зависит от ширины реки, ее глубины, уклона, то есть условий, определяющих турбулентное перемешивание.

7.5. Биогенные и органические вещества

К числу биогенных компонентов, присутствующих в речных водах, относятся соединения азота и фосфора. Из соединений азота для рек наиболее характерны нитраты, поскольку воды рек хорошо аэрированы, а нитритный ион и аммоний в таких условиях неустойчивы. В естественных условиях и незагрязненных речных водах концентрация нитратов чаще всего колеблется в пределах десятых долей миллиграмма N на 1 л. В литературе приводятся значения содержания NO_3^- (мг/л): р. Волга (устье) 0,4—0,5; р. Кама 0,5; р. Или 0,45; р. Кашкадарья 1,7; р. Каратал 0,06; р. Рейн — 0—4; р. Майн 0—29.

Высокие концентрации нитратов связаны с загрязнением. Особое значение при этом имеет поступление нитратов с удобряемых полей, на которые вносятся огромные количества минеральных азотистых удобрений (NH_4NO_3 , KNO_3 и др.), навоза и растительного перегноя. В. С. Каминским и др. установлено, что сток с сельскохозяйственных угодий вносит до 50 % загрязняющих веществ от их общего поступления в природные воды. Результаты многочисленных исследований, в том числе и Гидрохимического института, показали, что вынос азота с сельскохозяйственных территорий в разных физико-географических зонах варьирует в широких пределах — от 0,30 до 22 кг/га и более.

Значительные количества нитратов вносятся с промышленными и хозяйственно-бытовыми сточными водами городов. По данным А. И. Денисовой, поступление биогенных веществ, в том числе нитратов, со сточными водами всех видов с водосборной площади р. Днепра в каскад его водохранилищ намного превышает их поступление с естественным стоком. Еще больше биогенных соединений дают животноводческие комплексы; в частности, по Г. Т. Фрумкину, один комплекс для откорма 10 000 голов скота поставляет загрязненных азотом и фосфором сточных вод столько, сколько город со стотысячным населением.

Концентрация нитратов может сильно колебаться в одном и том же пункте. Их минимальное содержание наблюдается в вегетационный период (сотые доли миллиграмма на литр). Во время интенсивного развития водных растений нитраты почти полностью исчезают из воды. Осенью содержание нитратов начинает увеличиваться и достигает максимума зимой, когда при его минимальном потреблении происходит разложение органического вещества и переход азота из органических форм в минеральные. Весной происходит уменьшение концентрации нитратов вследствие усиления жизнедеятельности растений.

Концентрация нитритных ионов в речной воде обычно составляет сотые доли миллиграмма на 1 л. Они появляются в конце лета и осенью. Концентрация аммония в речных водах, так же как и концентрация нитритов, обычно колеблется в пределах сотых, десятых долей миллиграмма на литр. В загрязненных водах концентрация нитритов и аммония резко возрастает.

Концентрация неорганических соединений фосфора в речной воде обычно не превышает 0,1—0,5 мг/л, часто составляет лишь сотые и тысячные доли миллиграмма на 1 л. Более высокие концентрации фосфатов обычно обусловлены их поступлением с удобряемых фосфатами полей, хотя растворимость суперфосфата очень мала. Режим фосфатов в реке сходен с режимом нитратов, и их концентрация также минимальна в вегетационный период.

М. Н. Тарасовым и Э. И. Бесчетновой выполнено обобщение многочисленных данных (более 4000 проб) наблюдений за химическим составом воды р. Волги у г. Астрахани за три периода: 1935—1955 гг. (до зарегулирования стока), 1956—1958 гг. (строительство и ввод в эксплуатацию Куйбышевского и Волгоградского гидроузлов) и 1959—1980 гг. (после зарегулирования стока). Сравнительный анализ содержания биогенных веществ показал следующие изменения диапазонов их колебаний до и после зарегулирования речного стока соответственно:

нитратов 0,03—0,320 и 0,05—0,520 мг/л;

нитритов 0,001—0,009 и 0,003—0,020 мг/л;

азота аммонийного 0,115—0,380 и 0,075—0,220 мг/л;

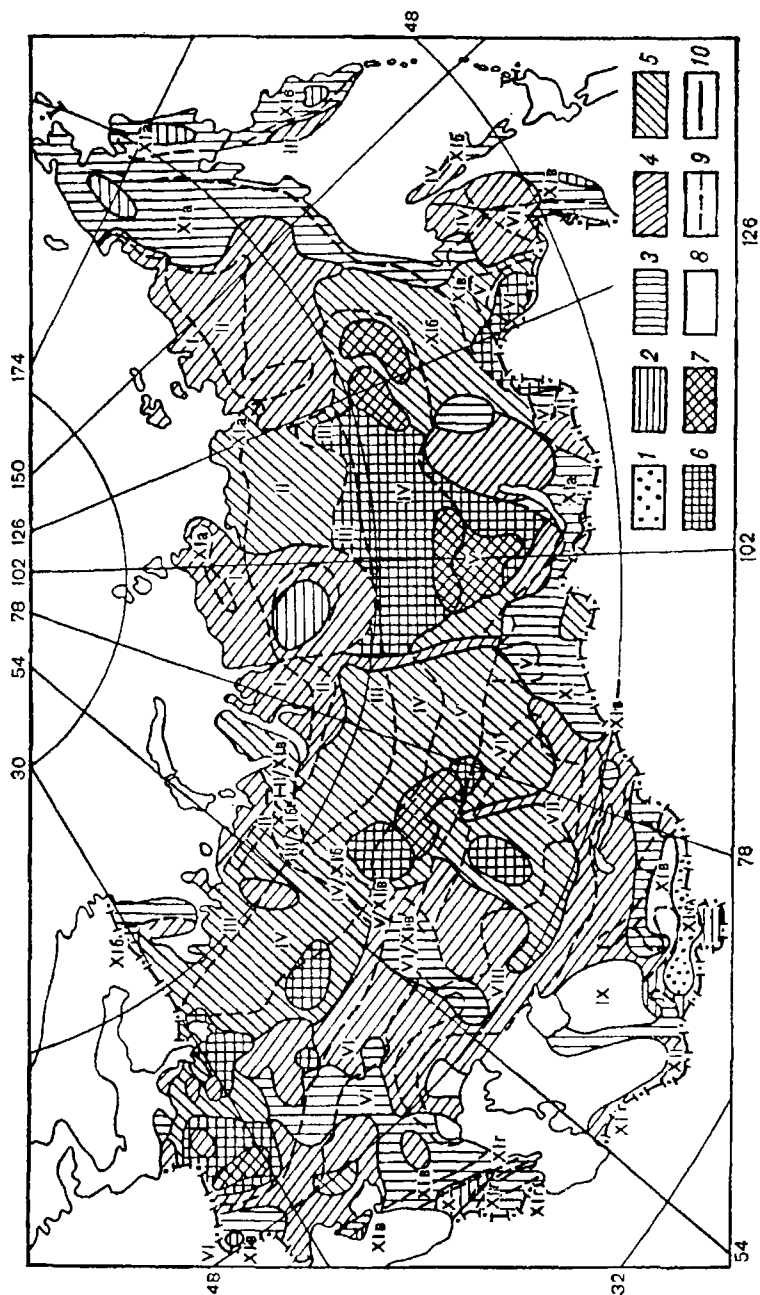
минерального фосфора 0,014—0,036 и 0,011—0,025 мг/л;

кремния 1,6—5,1 и 1,3—2,2 мг/л;

Содержание кремния в речных водах большей частью находится в пределах 1—5 мг Si/л. Режим его характеризуется некоторым повышением концентрации в зимний период при усилении грунтового питания.

Органическое вещество присутствует в реках главным образом в виде различных гуминовых соединений. Содержание органических веществ ($C_{орг}$) изменяется от единиц миллиграммов на 1 л до 10—20 мг/л. Окисляемость речных вод, полученная нахождением суммы органических соединений методом перманганатометрии, колеблется в широких пределах — от менее 2 мг O/л до 30—50 мг O/л и более.

Поскольку гуминовые соединения придают воде бурую окраску, в зависимости от их количества меняется цветность воды — от бесцветной до темно-бурой. Окисляемость речных вод минимальная в зимнее время, когда реки питаются подземными водами, и максимальная весной в связи с тем, что в это время с болот и из почв в реки поступает большая масса органических соединений.



О. А. Алекин делит речные воды по перманганатной окисляемости на следующие градации (мг О/л): очень малая — до 2; малая 2—5; средняя 5—10; повышенная 10—20; высокая 20—30; очень высокая — свыше 30.

М. П. Смирновым и М. Н. Тарасовым составлены карты распределения годовых значений бихроматной окисляемости речных вод территории СНГ. Анализ этих карт в периоды половодья, летней и зимней межени, а также в среднем за год (рис. 7.15) подтверждает, что распределение органического вещества в речных водах связано с физико-географическими особенностями местности. Формирование и распределение суммарного органического вещества и его составляющих зависят прежде всего от общих условий образования и развития ландшафтов. Например, в зонах тундры (I), лесотундры и редкостойных тундровых лесов (II) средняя годовая бихроматная окисляемость речных вод изменяется по территории от средних (10—20 мг О/л) до слабоповышенных значений (20—30 мг О/л), а на Средне-Сибирской возвышенности — до повышенных значений (30—40 мг О/л).

Средняя годовая бихроматная окисляемость речных вод северной, средней, южной тайги и смешанных лесов (зоны III—V) колеблется от слабоповышенных до высоких значений (40—60 мг О/л).

Южнее таежных ландшафтов в зонах широколиственных лесов и лесостепи, степи (зоны VI и VII) бихроматная окисляемость речных вод существенно уменьшается. Средние годовые значения составляют 20—30 мг О/л, местами 10—20 мг О/л, в Срединном регионе они возрастают до 30—40 мг О/л, местами до 60 мг О/л. В половодье наблюдается более высокая, а в зимнюю межень, наоборот, более низкая окисляемость.

В полупустыне (зона VIII) и районах пустыни (зона IX), в которых речной сток имеется в течение года, преобладают слабоповышенные значения бихроматной окисляемости воды.

Рис. 7.15. Средняя годовая бихроматная окисляемость речных вод на территории стран СНГ и Балтии (по М. П. Смирнову, М. Н. Тарасову)

Бихроматная окисляемость (I—7), мг О/л: I — очень малая (0—5); 2 — малая (5—10); 3 — средняя (10—20); 4 — слабоповышенная (20—30); 5 — повышенная (30—40); 6 — высокая (40—60); 7 — очень высокая (60—100 и выше); 8 — бессточные области и районы, где нет наблюдений; 9 — границы широтных зон и типов высотной поясности; 10 — границы регионов с однородной бихроматной окисляемостью вод.

Природные зоны: I — тундра; II — лесотундра; III — тайга северная; IV — тайга средняя; V — тайга южная и смешанные леса; VI — широколиственные леса и лесостепь; VII — степь; VIII — полупустыня; IX — пустыня; X — субтропики; XI — горные территории с преобладающим проявлением высотной поясности.

Типы высотной поясности: а — тундрово-арктический, б — тундрово-таежный; в — лесолуговой; г — субтропический и пустынный

Воды рек, формирующихся в условиях горных котловин зоны субтропиков (зона *X*) отличаются сравнительно невысокими концентрациями органических веществ. Во влажных субтропиках (Западное Закавказье) преобладают в течение года малые значения (5—10 мг О/л) бихроматной окисляемости речных вод, в сухих субтропиках (Восточное Закавказье) — средние значения (10—20 мг О/л).

Горы с тундрово-арктическими типами высотной поясности (тип *XI a*) изучены слабее всего. Гидрохимические сведения о большей их части гипотетические.

Для крупных рек, дренирующих обширные районы, типичны явления гидрохимического транзита. В ряде речных бассейнов имеются положительные и отрицательные аномалии в содержании органических веществ.

Составленные М. П. Смирновым карты средних многолетних годовых значений цветности и перманганатной окисляемости речных вод территории стран СНГ показывают, что широтным зонам тундры, лесостепи, полупустыни и пустыни соответствуют гидрохимические зоны вод средней цветности 25—50° и средней перманганатной окисляемости 5—10 мг О/л вод (по классификации О. А. Алекина). С широтными зонами северной, средней и обширной части южной тайги сопряжены гидрохимические зоны повышенной цветности (75—100°), слабоповышенной цветности (50—75°) и также зоны перманганатной окисляемости вод 15—20, 10—15 мг О/л.

Общие закономерности проявляются также в распределении в речных водах составляющих органических веществ, что подтверждается экспериментально найденными концентрациями органического углерода ($C_{орг}$), гуминовых кислот (ГК), фульвокислот (ФК) и рядом коэффициентов, рассчитанных для различных природных зон (табл. 7.11). Геохимическая роль органических веществ вод высокая в гумидных зонах, резко ослабляется в аридных условиях. Если в северных широтах свойства природных вод в большой мере определяются органическими веществами, то в южных аридных областях основное значение имеют минеральные компоненты.

Режим органического вещества, его составляющих, отношений различных показателей вод по средним многолетним данным довольно тесно связан со стоком воды. В годовом цикле цветность, перманганатная окисляемость, отношения перманганатной окисляемости к бихроматной, перманганатной окисляемости к $C_{орг}$, гуминовых кислот к фульвокислотам и отношения содержания органических веществ к минерализации достигают максимальных значений в периоды половодья и паводков, а в межень, особенно в зимнюю, они минимальны.

Таблица 7.11
Средние многолетние значения некоторых показателей органических веществ (ОВ) речных вод территории стран СНГ в период межени и половодья

Природная зона	Цветность, °	Перманганатная окисляемость (ПО), мг О/л	ПО/БО (бихроматная окисляемость), %	С _{орг} , мг/л	ПО/С _{орг}	(ОВ/Σи) %	Гуминовые кислоты (ГК), мг С/л	Фульвокислоты (ФК), мг С/л
Тундра	38—67	8,3—13,7	40—49	4,7—7,0	0,86—1,13	20—80	0,12—0,35	1,01—2,32
Лесотундровые и редкостойные тундровые леса	21—65	7,0—14,0	40—47			8—70	0,08—0,43	1,69—3,33
Тайга северная	45—86	8,9—16,0	45—50	5,9—9,8	1,08—1,37	10—56	0,11—0,93	1,38—5,43
Тайга средняя	39—107	10,4—22,0	45—52	7,6—12,7	0,96—1,20	7—56	0,05—1,05	2,58—7,01
Тайга южная и смешанные леса	41—86	9,0—18,3	41—45	8,2—12,2	0,96—1,13	5—19	0,07—0,66	2,10—4,93
Широколиственные леса и лесостепь	22—49	6,6—10,1	37—41	3,7—7,8	0,85—1,02	2—7	0,07—0,35**	0,98—2,98**
Степь	24—38	7,6—9,5	34—38	4,0—5,0	0,75—0,89	1,8—4,2	0,02—0,10	0,58—1,04
Полупустыня	22—36	7,0—9,7	27—37	5,0*—6,6**	0,82*—0,86**	1,1—5,2	0,004—0,01	0,40—0,53**
Пустыня	12—17	5,0—7,0	28—33	2,4*—3,4**	0,66*—0,78**	1,0—3,7	0,003—0,01	0,31—0,60

* Данные для половодья (паводков).

** Данные для межени (зимней, летней).

Наиболее четко прослеживается изменение содержания органических веществ в разных зонах по цветности воды. Изменение этой величины, по П. П. Воронкову и О. К. Соколовой, для территории стран СНГ имеет определенную закономерность. Самая большая цветность речной воды наблюдается у рек, сосредоточенных в таежной зоне, где распространены торфяные болота и заболоченные леса. Здесь ее значения колеблются от нескольких десятков до нескольких сотен градусов. В лесостепной зоне цветность речной воды намного ниже ($12-40^\circ$), она несколько увеличивается лишь в весенний период. Еще ниже цветность воды в степной зоне ($6-26^\circ$), но и здесь в период половодий она повышается до $45-55^\circ$. Наименьшая цветность наблюдается в засушливых степных районах.

Концентрация железа в речных водах разнообразна, чаще всего — десятые доли миллиграмма на литр. Она зависит от присутствия органического вещества. В северных районах в реках железа значительно больше (иногда несколько миллиграммов на литр), что связано с образованием органических комплексов с гумусовыми веществами. В некоторых реках увеличение содержания железа в летний период связано с грунтовым питанием.

7.6. Режим растворенных газов

Режим растворенных в речных водах газов зависит от деятельности живых организмов и продолжительности подледного питания, то есть от приуроченности рек к той или иной климатической зоне и времени года. Наибольшее значение имеют два газа: кислород и диоксид углерода.

Кислород весной и летом, при отсутствии ледяного покрова, достигает максимально возможных концентраций — до $10-12$ мг/л. В это время он накапливается в результате фотосинтезирующей деятельности водных растений. Зимой, под ледяным покровом, который препятствует поступлению кислорода из воздуха, он интенсивно расходуется живыми организмами. В этот период усиливается роль грунтового питания, подземные же воды бедны кислородом. Таким образом, зимой создается дефицит кислорода, иногда очень значительный, что приводит к разным нежелательным явлениям (например, к замору рыб).

Диоксид углерода ведет себя по-другому. Его очень много зимой ($10-20$ мг/л) подо льдом, так как он образуется в результате различных окислительных процессов, в том числе при дыхании организмов; довольно много CO_2 несут подземные воды. Летом диоксид углерода усиленно расходуется на фотосинтез, а его избыток удаляется в атмосферу, где CO_2 имеет низкое парциальное давление. Поэтому содержание CO_2 в воде рек летом составляет

обычно 1—5 мг/л, а при сильном развитии водной растительности понижается до нескольких десятых долей миллиграмма на литр или практически исчезает. Равновесное с атмосферой содержание CO_2 составляет около 0,6 мг/л.

Водородный показатель рН колеблется для речных вод в пределах 6,5 — 8,5; воды с более низким рН характерны для северных рек, а с более высоким — для южных. Режим ионов водорода в общем сходен с режимом диоксида углерода. Зимой рН для большинства речных вод составляет 6,8—7,4, летом 7,4—8,2. Водородный показатель рек с болотным питанием часто падает до 6,0; южные реки, наоборот, иногда имеют рН до 8,5 и выше.

7.7. Сток растворенных веществ

По определению О. А. Алекина, под *стоком растворенных веществ* следует понимать выносимые реками с данной территории в течение года (или другого любого отрезка времени) количества неорганических и органических веществ, находящихся в ионно-молекулярном и коллоидном состоянии. Сток растворенных веществ в свою очередь подразделяется на сток главных ионов (ионный сток), сток микроэлементов, сток органических веществ и сток биогенных веществ. Наиболее изучен ионный сток, составляющий основную массу переносимых веществ. Под *ионным стоком* понимают количество вещества в ионной форме ($\Sigma\text{и}$), выносимых реками с данной территории за определенный временной интервал (сезон, месяц, год). Ионный сток ($R_{\text{и}}$ т/год) рассчитывается по формуле

$$R_{\text{и}} = R_{\text{в}} c, \quad (7.3)$$

где $R_{\text{в}}$ — годовой водный сток, $\text{м}^3/\text{год}$; c — сумма среднегодовых концентраций главных ионов (среднегодовая минерализация $\Sigma\text{и}$), $\text{т}/\text{м}^3$.

Кроме абсолютного значения ионного стока существует относительная величина, показывающая размер ионного стока с единицы площади водосборного бассейна — показатель ионного стока $P_{\text{и}}$ ($\text{т}/(\text{км}^2 \cdot \text{год})$). С ионным стоком с территории F (км^2) показатель ионного стока связан соотношением

$$P_{\text{и}} = R_{\text{и}}/F, \quad (7.4)$$

С модулем водного стока M и минерализацией воды $\Sigma\text{и}$ показатель ионного стока $P_{\text{и}}$ связан соотношением

$$P_{\text{и}} = AMc, \quad (7.5)$$

При M , выраженном в $л/(с \cdot км^2)$ и c — в $мг/л$, значение коэффициента пропорциональности A составляет 0,0315.

Ионный сток. Ионный сток является важнейшей геохимической характеристикой, описывающей эрозионные и аккумулятивные процессы на земной поверхности. Он количественно характеризует основную расходную часть солевого баланса бассейна реки, эрозию почв и пород, процессы выветривания, карстообразования, засоления территории. Ионный сток рек необходимо знать для расчета солевого баланса озер, морей, водохранилищ. В обмене солей между континентом и океаном основным связующим звеном, как и приходной частью солевого баланса, также является ионный сток. Мощные толщи морских осадочных пород — прямое следствие многовекового действия ионного стока.

На территории России и СНГ ионный сток отдельных морских и речных бассейнов весьма разнообразен в связи с различием физико-географических условий. Количество выносимых поверхностным стоком растворенных солей колеблется в очень широких пределах: у малых рек оно измеряется всего десятками тонн в год, у больших, таких как Волга, Лена и другие, — десятками миллионов тонн в год. Показатель ионного стока ($P_{и}$) также варьирует от нескольких десятых долей тонны с $1 км^2$ в год (в полупустынных районах Казахстана) до 200—250 $т/км^2 \cdot год$ у некоторых горных рек Кавказа.

Для сравнительной характеристики среднего многолетнего ионного стока и его распределения по территории можно воспользоваться картой, составленной О. А. Алекиным и Л. В. Бражниковой (рис. 7.16). Реки Кольского полуострова и Карелии характеризуются малыми значениями $P_{и}$, не превышающими 10 $т/(км^2 \cdot год)$. Основная часть ионного стока этой территории представлена ионами $НСО_3^-$ и Ca^{2+} . Небольшие значения ионного стока (10—20 $т/(км^2 \cdot год)$) наблюдаются на побережье Северного Ледовитого океана к востоку от Кольского полуострова.

Северо-запад европейской части СНГ, несмотря на сравнительную однородность увлажненности территории, характеризуется довольно разнообразными значениями $P_{и}$, зависящими от растворимости слагающих водосборы рек пород. Основная часть этой территории имеет показатель ионного стока в пределах 20—30 $т/(км^2 \cdot год)$ (бассейны рек Нарвы, Луги, Западной Двины и др.). Другая часть, в том числе водосборные площади к югу от Ладожского озера и к востоку и югу от оз. Ильмень, имеет значения $P_{и}$ лишь 10—20 $т/(км^2 \cdot год)$. В то же время отдельные районы северо-западной области, где распространены известняки силурийского и девонского возрастов, а также гипсовые породы перми, имеют более высокие показатели $P_{и}$ — до 40—50 $т/(км^2 \cdot год)$.

Значительно большей водностью и сравнительно небольшими ($15\text{--}20 \text{ т}/(\text{км}^2 \cdot \text{год})$) значениями показателя ионного стока отличается бассейн р. Днепра. В верхней части бассейна этому способствует заболоченность территории. В нижней части снижение водного стока компенсируется увеличением минерализации воды.

На примере различных рек бассейна р. Волги можно проследить влияние на $P_{\text{и}}$ двух основных факторов: увлажненности бассейна (и связанного с ней водного стока) и литологии территории. Рассматривая изменение $P_{\text{и}}$ всего бассейна Волги в целом, можно отметить его постепенный рост вниз по течению, который иллюстрируется следующими данными О. А. Алекина и Л. В. Бражниковой, $\text{т}/(\text{км}^2 \cdot \text{год})$: Волга (г. Калинин) — 26,6; Ока (устье) — 29,1; Волга (ст. Тетюши) — 35,5; Кама (г. Чистополь) — 42,6; Волга (пос. Фрунзе) — 38,9; Волга (с. Дубовка) — 40,2.

Притоки бассейна р. Дона, расположенные в пределах лесостепной и степной зон, характеризуются средними значениями $P_{\text{и}}$, постепенно уменьшающимися с северо-запада на юго-восток.

Для территории Кавказа различия в увлажненности северных и южных склонов, сложная геоморфология создают чрезвычайную неравномерность условий для химической эрозии и мозаичность минерализации воды. Поэтому значения $P_{\text{и}}$ на Кавказе меняются в широких пределах. На Северном Кавказе в горной части показатель ионного стока около $50\text{--}70 \text{ т}/(\text{км}^2 \cdot \text{год})$, в предгорьях и на равнинной части, несмотря на увеличивающуюся засоленность пород и грунтов, значение $P_{\text{и}}$ уменьшается до $10\text{--}20 \text{ т}/(\text{км}^2 \cdot \text{год})$.

Для европейской части территории СНГ (без Кавказа, Крыма, Прикарпатья) можно отметить общую тенденцию — увеличение $P_{\text{и}}$ от севера и северо-запада, а также от юга и юго-востока к центральной части территории.

Сопоставление распределения значений $P_{\text{и}}$ с распределением модулей водного стока и минерализации речной воды на территории европейской части страны показывает, что зона наибольших показателей ионного стока ($30\text{--}40 \text{ т}/(\text{км}^2 \cdot \text{год})$) лежит примерно между полосой повышенного стока и поясом наибольших значений минерализации речной воды и вытянута в направлении с северо-востока на юго-запад.

Основными причинами уменьшения $P_{\text{и}}$ на азиатской части территории СНГ являются, с одной стороны, климатические особенности, среди которых большое значение имеют продолжительность времени года с низкими температурами и умеренное количество осадков, с другой — широкое распространение на большей части территории многолетнемерзлых пород. Последние создают препятствия для поступления грунтовых вод в русло реки и затрудняют

фильтрацию осадков вглубь. В результате процесс выщелачивания пород замедляется.

Пестрота показателей ионного стока в отдельных речных бассейнах, создаваемая местными литологическими и гидрогеологическими условиями, постепенно сглаживается при переходе к более крупным бассейнам. Для морских бассейнов на территории стран СНГ и Балтии значение $P_{\text{и}}$ колеблется в небольших пределах: от 9,8 в бассейне Тихого океана до 29,2 т/(км² · год) в бессточном Арало-Каспийском бассейне (табл. 7.12). Среднее значение $P_{\text{и}}$ для всей территории стран СНГ и Балтии — 18,7 т/(км² · год) (или 17,8 т/(км · год) с учетом бессточных бассейнов).

Количество выносимых речным стоком растворенных солей очень велико. Для территории стран СНГ и Балтии ионный сток составляет 384 млн. т в год, причем в океан выносятся 276 млн. т (72 %), остальное количество в бессточную область. Наибольшее количество солей выносятся в Северный Ледовитый океан (201,6 млн т), наименьшее — в Тихий океан (31,2 млн т) (табл. 7.12).

Сток микроэлементов. Изучение выноса микроэлементов речными водами в моря имеет большое значение. Данные по стоку микроэлементов необходимы при изучении химии моря, так как основное количество химических веществ в морские бассейны поступает с речными водами. Сток микроэлементов с площадей водосбора наряду с ионным стоком является геохимическим критерием интенсивности процессов химической и физической эрозии в речных бассейнах.

Сток микроэлементов определяется в основном водностью рек и содержанием микроэлементов в речной среде. По данным Г. С. Ковалова и В. И. Кореновой, наиболее высокое значение стока всех микроэлементов характерно для крупных рек Сибири (Оби, Енисея, Лены), хотя концентрации микроэлементов в этих реках низкие в связи с малой подвижностью ряда микроэлементов в ландшафтах с влажным климатом, суровой продолжительной зимой и широким распространением многолетнемерзлых пород. Реки, впадающие в южные моря, как правило, уступают многоводным рекам Сибири в выносе микроэлементов, так как повышенные концентрации этих элементов в воде южных рек не могут компенсировать невысокие значения их водного стока. Например, реки бессточных областей Казахстана (Сарысу, Нура) имеют низкий сток микроэлементов, хотя вода этих рек характеризуется значительными концентрациями ряда микроэлементов. Однако не всегда наблюдается прямая зависимость между значениями стока микроэлементов и водного стока реки.

Таблица 7.12

Ионный сток с территории стран СНГ и Балтии (по О. А. Алекину и Л. В. Бражниковой)

Бассейн моря	Площадь, тыс. км ²	Сток воды, км ³	Ионный сток, 10 ⁶ т					Сумма ионов, 10 ⁶ т	Показатель ионного стока, т/(км ² · год)	
			Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ +K ⁺	CO ³⁺	SO ⁴⁺			Cl ⁻
Северный Ледовитый океан										
Баренцева и Белого	1 000	345	5,94	1,30	1,58	9,54	5,10	1,72	25,13	25,1
Карского	6 100	1 166	21,40	5,02	7,27	36,06	10,29	8,48	88,52	14,5
Лаптевых, Восточно-	4 600	882	14,75	4,22	12,16	25,76	15,41	15,62	87,92	19,1
Сибирского, Чукот-										
ского										
Всего	11 700	2 393	42,09	10,54	20,96	71,36	30,80	25,82	201,57	ср. 17,2
Атлантический океан										
Балтийского	600	158	3,07	0,79	0,48	6,35	1,11	0,63	12,43	20,7
Черного и Азовского	1 200	158	6,86	1,36	2,92	10,76	6,55	3,61	31,0	25,9
Всего	1 800	316	9,93	2,15	3,40	17,11	7,66	3,24	43,49	ср. 24,2
Тихий океан										
Берингова, Охотско-	3 200	850	6,60	1,74	2,92	12,91	4,94	2,12	31,23	9,8
го и Японского										
Бессточные бассейны										
Каспийского	2 900	305	15,30	3,01	5,94	20,13	18,94	5,77	69,09	23,8
Аральского	445	56	5,27	1,00	3,54	5,56	9,23	4,12	28,72	64,5
Прочие бессточные	1 500	48	—	—	—	—	—	—	(10)	—
бассейны										
Всего	4 845	409	20,57	4,01	9,48	25,69	28,17	9,89	97,81	ср. 29,2 (22,3)
									(107,81)	
Всего с территории	21 545	3 968	79,19	18,44	36,76	127,07	71,57	41,07	374,10	ср. 18,7 (17,8)
стран СНГ и Балтии									(384,10)	

Так, водность Волги в 2—3 раза меньше водности Лены, а сток бора в Волге в 1,5—2 раза выше, чем в Лене. Значения водного стока рек Дон, Пур, Таз, Яна, Анадырь примерно одинаковы, а сток иода и бора в р. Дон в несколько раз превышает сток этих элементов в остальных указанных реках. Причиной повышенного стока микроэлементов в реках Волга и Дон являются климатические, гидрогеологические и литологические условия бассейнов этих рек.

Сток микроэлементов имеет характерные особенности для каждой из рек в зависимости от ландшафта. Река Обь, например, имеет высокий сток фтора не только вследствие высокого водного стока, но и в результате поступления фтора в повышенных концентрациях с водой некоторых притоков. В породах бассейна р. Тобол распространены флюорит и криолит. Повышенная концентрация фтора в воде р. Ишим определяется усилением миграционной подвижности фтора в этом районе в связи со щелочными свойствами ландшафта. Значительный сток марганца в р. Обь обусловлен также не только большой водностью реки, но и высокой концентрацией этого элемента в воде. Бассейн этой реки занимает территорию Западной Сибири, которая сильно заболочена. На заболоченных почвах при кислой реакции интенсивно протекают процессы микробиологического восстановления марганца до двухвалентного, в результате чего подвижность марганца повышается, особенно в виде органоминеральных комплексов.

Много железа выносят реки Обь, Енисей, Лена, Амур, Печора, Северная Двина, что обусловлено наряду с высоким водным стоком этих рек и повышенной концентрацией железа в их водах в результате поступления в реки большого количества органического вещества, в котором в коллоидной форме содержится Fe^{3+} .

Реки Печора, Поной, Пур, Хатанга, Колыма, Амгуэма, Анадырь, Амур в отдельные годы совсем не выносят ванадия и молибдена, так как эти элементы малоподвижны в характерных для бассейнов этих рек кислых ландшафтах с ярко выраженными восстановительными свойствами.

В реках Кавказа наблюдаются повышенные концентрации многих микроэлементов в связи с распространением в их бассейнах рудоносных пород. Большое количество меди и особенно цинка выносит р. Волга. Цинк поступает в р. Волгу в значительной степени с грунтовыми водами и поверхностным стоком. В бассейне р. Волги интенсивно протекают процессы механической и химической эрозии на площади водосбора, где распространены почвы и породы с высокой концентрацией меди и цинка. Увеличение концентраций этих элементов в воде происходит также под влиянием антропогенного фактора. Этими же причинами объясняется высокий сток никеля в р. Волге.

Значительное влияние концентрации на сток почти всех микроэлементов наблюдается в р. Дон, что, по-видимому, объясняется не только физико-географическими условиями бассейна, но и влиянием антропогенного фактора.

Г. С. Коноваловым и В. И. Кореновой рассчитан сток микроэлементов с территории стран СНГ и Балтии в морские бассейны (табл. 7.13). Наибольший сток всех микроэлементов наблюдается в моря Северного Ледовитого океана. Это определяется в целом высоким водным стоком сибирских и северных рек. Бассейн Тихого океана по стоку микроэлементов занимает второе место. В бассейне Атлантического океана, на водосборах Черного и Азовского морей, интенсивно протекают процессы химической и механической денудации. В связи с этим сток микроэлементов в бассейн Черного и Азовского морей, за исключением меди, цинка, превосходит сток микроэлементов в сравнимый по водности бассейн Балтийского моря. Бассейн Балтийского моря характеризуется низким стоком микроэлементов, так как литологические особенности пород, климатические условия и слабопересеченный рельеф не способствуют развитию химической и механической денудации; этими причинами объясняются низкие концентрации большинства микроэлементов в речных водах.

Сток органических веществ. Сток органических веществ с территории стран СНГ и Балтии изучен М. П. Смирновым, А. В. Мальцевой и М. Н. Тарасовым. Ими составлена карта показателей стока органических веществ (рис. 7.17) и исследованы связи стока с другими геохимическими характеристиками.

В геохимическом отношении показатель стока органических веществ — величина, более характерная, чем абсолютный сток органических веществ; она наиболее удобна для картирования. Эта величина меняется в одном и том же пункте в разные годы, что обусловлено колебаниями стока воды и концентрации органических веществ в воде. Однако среднее многолетнее значение показателя стока органических веществ довольно стабильно и может быть использовано для характеристики миграционной способности органических веществ на водосборе.

Показатель стока органических веществ по своей геохимической сущности — это величина, характеризующая количество органических веществ, способное мигрировать из ландшафта через поверхностный, внутрпочвенный и подземный сток в реку в различных природных условиях. В целом для равнинной территории стран СНГ пространственное распределение показателей стока органических веществ таково: наибольшие его значения приурочены к северу и северо-западу, к югу они равномерно уменьшаются до минимальных значений в южных районах европейской части СНГ, в Казахстане и Средней Азии.

Таблица 7.13
Вынос микроэлементов реками с территории стран СНГ и Балтии в морские бассейны (по Г. С. Коновалову, В. И. Кореневой)

Бассейн	Водный сток, км ³	Содержание микроэлементов (средние многолетние данные), тыс. т/год									
		B	F	I	Cu	Zn	V	Mn	Ni	Mo	
Белого и Баренцева морей Балтийского моря Черного и Азовского морей Каспийского моря Аральского моря (бессточный) Карского моря Моря Лаптевых Восточно-Сибирского и Чукотского морей	417,7	13,10	86,6	3,10	1,80	8,60	0,37	6,70	1,60	0,31	
	168,0	2,49	15,1	1,12	1,25	6,01	0,07	0,86	0,09	0,04	
	146,3	9,30	42,2	5,20	0,59	2,30	0,48	1,60	0,50	0,34	
	301,4	22,30	84,5	10,10	1,50	12,80	0,80	2,30	1,00	0,50	
	113,3	14,30	41,1	2,60	0,20	0,80	0,35	0,61	0,37	0,61	
	1137,2	24,20	186,0	10,30	6,08	19,80	1,06	10,8	4,09	1,37	
	789,8	7,00	161,0	4,00	2,22	11,40	0,53	5,32	1,64	0,48	
	266,6	0,95	45,2	1,40	0,90	5,60	0,47	2,09	1,14	0,10	
	938,3	10,10	129,6	8,40	5,22	24,10	1,23	12,9	1,87	1,67	
Тихого океана (Берингова, Охотского и Японского морей) Всего											
		103,74	791,3	46,22	19,76	91,41	5,36	43,18	12,30	5,42	

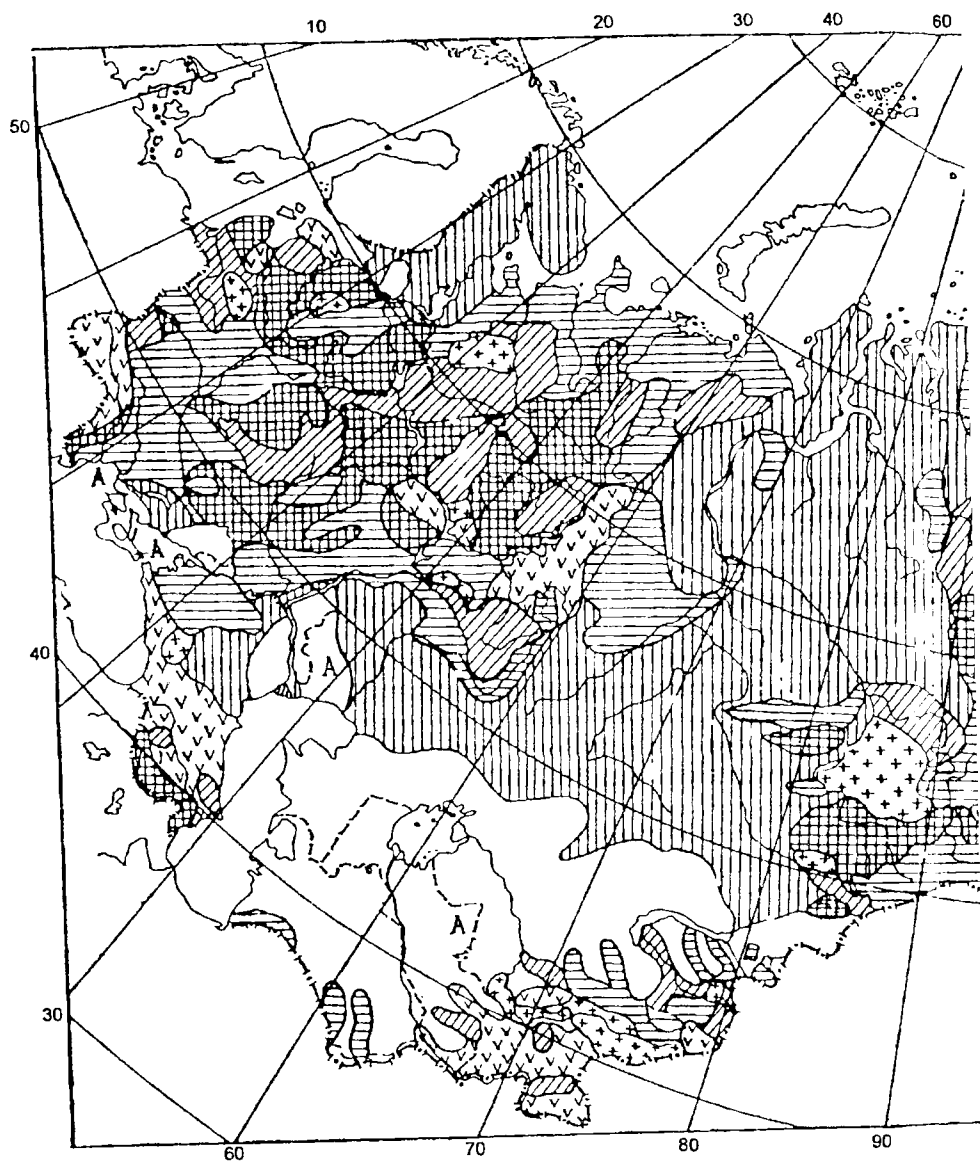


Рис. 7.16. Карта показателя ионного стока ($P_{и}$) для

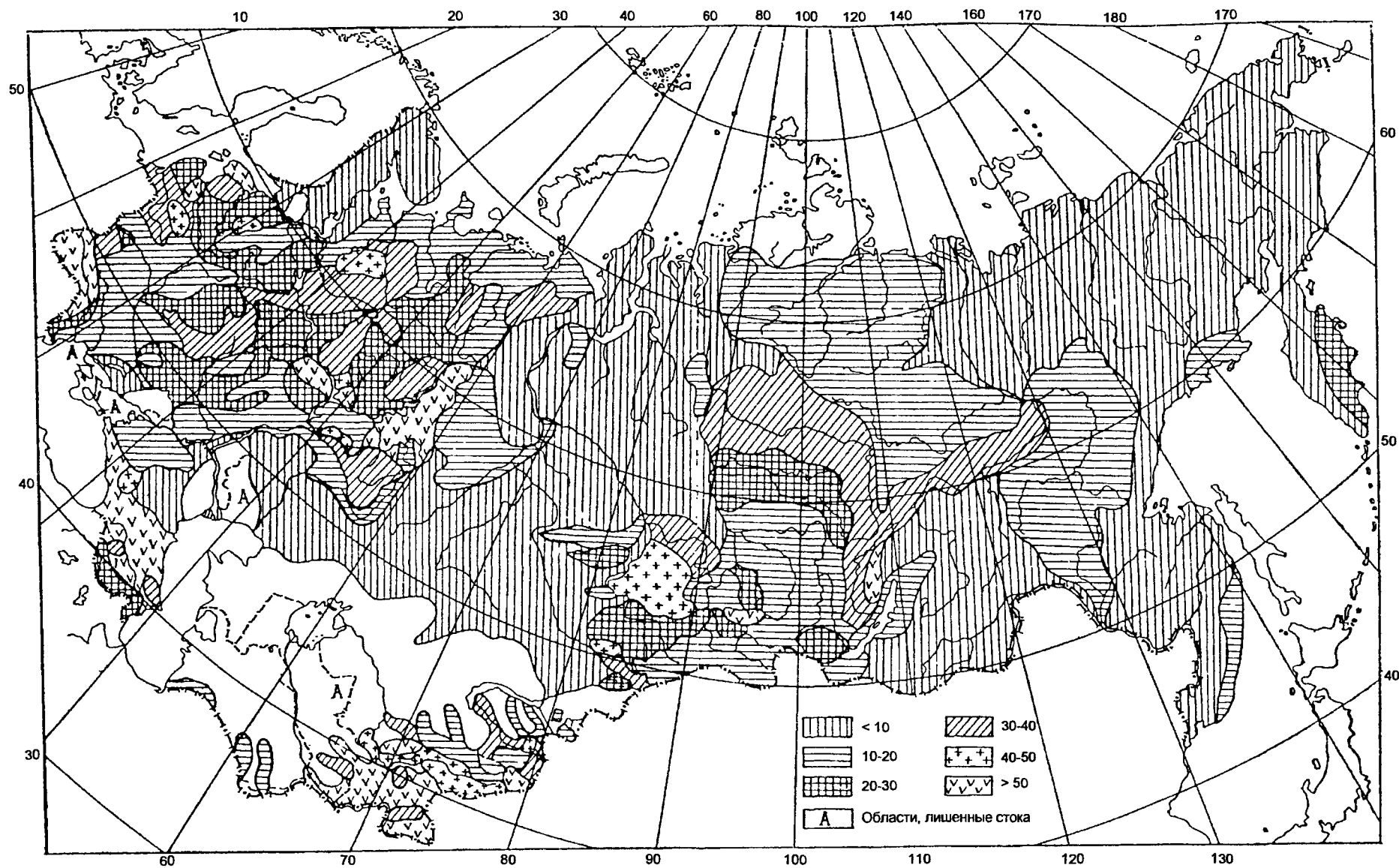


Рис. 7.16. Карта показателя ионного стока (P_n) для территории стран СНГ и Балтии, т/(км² · год)



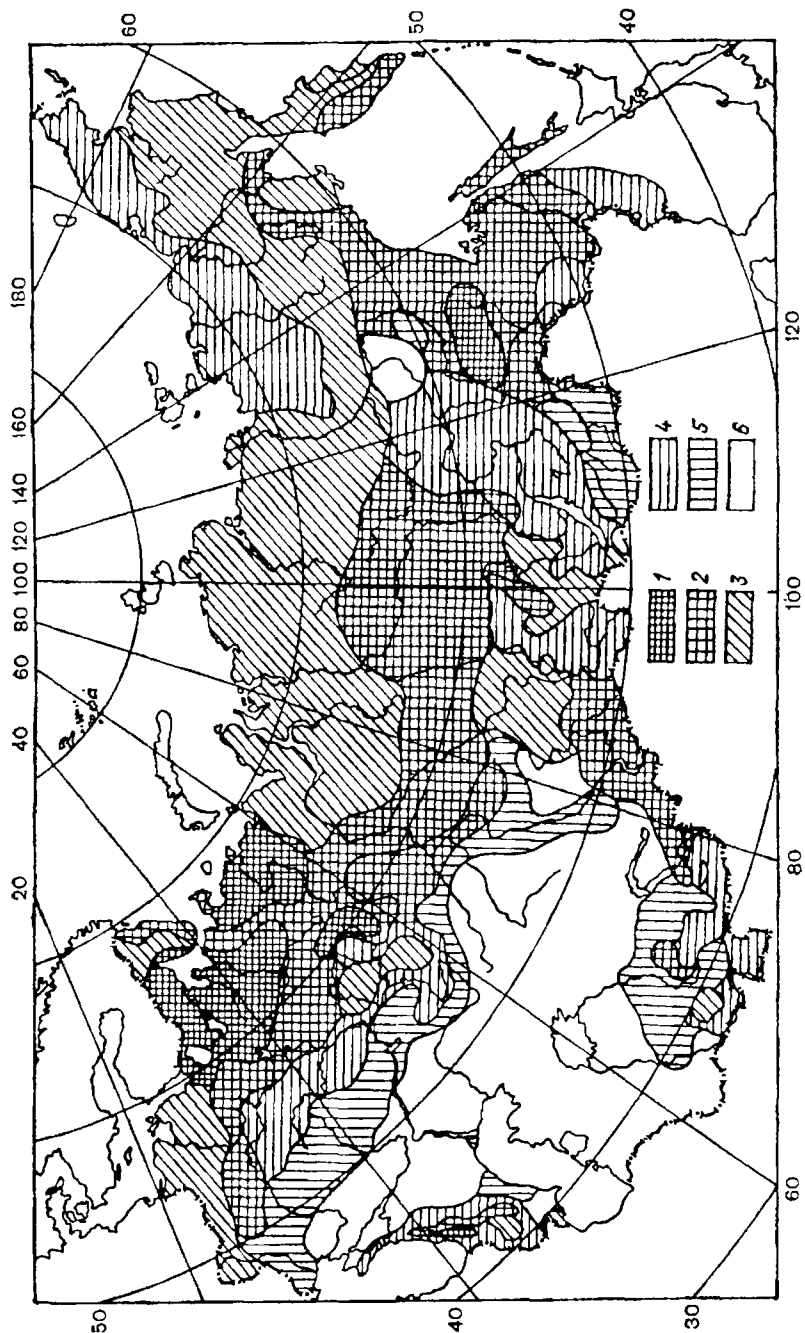


Рис. 7.17. Показатель стока органических веществ, т/(км² · год) для территории стран СНГ и Балтии (по А. В. Мальцевой, М. Н. Тарасову, М. П. Смирнову)

1) >10; 2) 6–10, 3) 4–6, 4) 2–4, 5) 1–2, 6) <1

Необходимо отметить, что наибольшая миграция органических веществ происходит в бассейнах рек, несущих свои воды в моря Баренцево, Белое, Балтийское, Карское и Лаптевых (табл. 7.14). Для водосборных площадей рек, относящихся к Тихоокеанскому бассейну, показатель стока органических веществ равен $3,8 \text{ т}/(\text{км}^2 \cdot \text{год})$ и близок к среднему показателю стока органических веществ для территории стран СНГ — $3,5 \text{ т}/(\text{км}^2 \cdot \text{год})$. В бассейнах внутренних южных морей Черного, Азовского и Каспийского средние показатели стока органических веществ составляют около $1,5 \text{ т}/(\text{км}^2 \cdot \text{год})$.

Сравнение карт показателей стока органических веществ и показателей ионного стока приводит к выводу, что показатели ионного стока на территории стран СНГ значительно выше — от 1 до $250 \text{ т}/(\text{км}^2 \cdot \text{год})$. Вместе с тем на больших пространствах в зонах тундры, лесотундры, а на азиатской части — в таежной зоне и в притихоокеанских районах значения этих величин довольно близки: показатели ионного стока — до 10 и $10\text{—}20 \text{ т}/(\text{км}^2 \cdot \text{год})$, а показатели стока органических веществ — от 6 до 10 и более $10 \text{ т}/(\text{км}^2 \cdot \text{год})$. На этих территориях сток органических веществ соизмерим с ионным стоком. В геохимическом отношении процесс миграции органических веществ здесь является более активным, определяющим в большей степени миграцию растворенных веществ в целом.

Тесная связь гидрохимического режима рек с водным, заключающаяся в синхронном, но обратно противоположном изменении кривых $\Sigma\text{и}$ и Q , позволяет рассматривать сумму ионов ($\Sigma\text{и}$) как функцию расхода Q . Корреляция минерализации и модуля стока для рек, находящихся в различных климатических зонах, показана на рис. 7.18. Для каждой реки можно вычертить кривую зависимости минерализации от расходов воды. У р. Днепра графически эта связь выражается кривой гиперболического типа, ветви которой приближаются к осям координат.

Поскольку имеется корреляционная связь типа $\Sigma\text{и} = f(Q)$, можно составлять конкретные уравнения на основании исследования кривых, отражающих поведение не только $\Sigma\text{и}$, но и конкретных компонентов (например, Cl^- , HCO_3^- и др.) в зависимости от расхода для той или иной реки. Однако у некоторых рек такие кривые имеют сложную конфигурацию, и их математическая обработка затруднена. Для части рек связь $\Sigma\text{и}$ и Q может нарушаться или практически отсутствовать. Как указывает О. А. Алекин, в общем случае корреляция между $\Sigma\text{и}$ и Q тем лучше, чем однороднее данный бассейн в отношении условий, определяющих состав воды, и чем меньше его водосборная площадь.

Таблица 7.14

Средний многолетний годовый вынос органических веществ с территории стран СНГ и Балтии (по А. В. Мальцевой, М. Н. Тарасову)

Бассейн	Водосборная площадь, тыс. км ²	Сток воды, км ³ /год	Сток органиче- ских веществ, 10 ³ т/год	Показатель сто- ка органических веществ, т/(км ² . год)	Распределение, стока по сезонам, %		
					Весеннее половодье	Летне- осенняя межень	Зимняя межень
Северный Ледовитый океан							
Баренцева и Белого морей	1 250	417,7	11 033	8,8	58	34	8
Карского моря	6 200	1 337,2	25 045	4,0	63	26	11
Моря Лаптевых	3 670	789,8	17 039	4,6	75	22	3
Восточно- Сибирского моря	1 390	238,0	3 393	2,4	73	24	3
Чукотского моря	102	28,6	203	2,0	78	21	1
Всего	12 612	2 808,3	56 713	4,5			
Тихий океан							
Берингова моря	573	220,4	2 041	3,6	68	30	2
Охотского моря	2 800	674,4	10 777	3,8	33	63	4
Японского моря	135	43,5	453	3,4	48	50	2
Всего	3 508	938,3	13 271	3,8			
Атлантический океан							
Балтийского моря	640	168,0	3 577	5,6	35	43	22
Черного и Азовского морей	1 329	146,3	1 874	1,4	48	36	16
Всего	1 969	314,3	5 451	2,8			
Бессточный Арало-Каспийский бассейн							
Каспийского моря	2 950	301,4	4 593	1,6	46	33	21
Средняя Азия и Казахстан	2 500	113,3	1 860	0,7	—	—	—
Всего	5 450	414,7	6 453	1,2			
Итого (в том чис- ле воды, посту- пающие из зару- бежных стран — 138,4 км ³ /год)	23 539	4 478,6	81 888	3,5			

Установление связи между концентрацией отдельных ионов $c_{\text{и}}$ и их суммой ($c_{\text{и}} = f(\Sigma \text{и})$) представляет интерес для приближенных расчетов концентрации отдельных ионов и их суммы по известной концентрации одного из ионов. Для этого удобнее рассматривать как аргумент величину $c_{\text{и}}$, в качестве которой принимать концентрацию HCO_3^- , обычно наибольшую в речных водах.

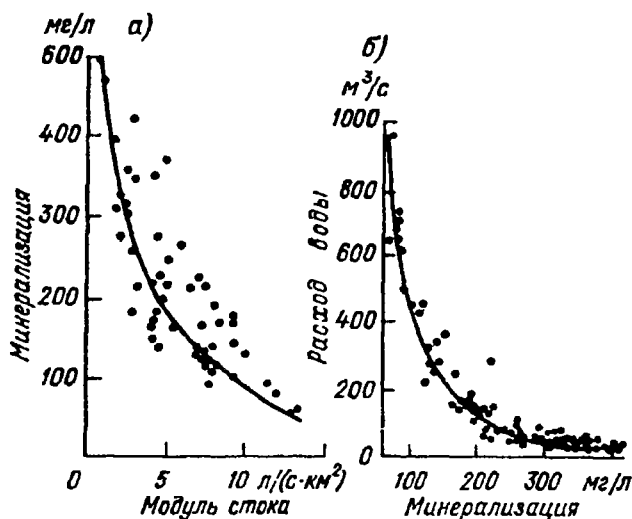


Рис. 7.18. Связь минерализации с водностью рек (по О. А. Алекину)

а — связь среднегодовой минерализации (взвешенной по водному стоку) с модулем стока для 53 крупных и средних рек бывшего СССР; б — связь минерализации и расхода воды р. Днестра (г. Смоленск), 1950—1955 гг.

Согласно О. А. Алекину, для многих рек, особенно небольших, может быть установлена достаточно тесная связь между минерализацией и HCO_3^- при разных расходах реки, выражающаяся уравнением прямой:

$$\Sigma \text{и} = a\text{HCO}_3^- + b. \quad (7.6)$$

Приведем примеры. Так, между минерализацией и содержанием любого из ионов в воде р. Дуная существует линейная зависимость, в частности для HCO_3^- она имеет следующий вид:

$$\Sigma \text{и} = 1,67\text{HCO}_3^- + 9. \quad (7.7)$$

Для р. Южный Буг эта зависимость выражается уравнением

$$\Sigma_{\text{и}} = 1,575 \text{ HCO}_3^- + 1. \quad (7.8)$$

По отношению к большинству рек Приазовья зависимость между $\Sigma_{\text{и}}$ и SO_4^{2-} в первом приближении может быть выражена уравнением прямой $\Sigma_{\text{и}} = 2,2 \text{ SO}_4^{2-} + 150$ при минерализации до 1,5 г/л и $\Sigma_{\text{и}} = 2,0 \text{ SO}_4^{2-} + 300$ при большей минерализации.

Глава 8

ГИДРОХИМИЯ ОЗЕР И ИСКУССТВЕННЫХ ВОДОЕМОВ

Главная особенность водоемов — способность в большей или меньшей степени накапливать вещества. По своему положению в рельефе суши и в системе материкового стока водоемы являются аккумуляторами минеральных и органических веществ, циркулирующих в пределах водосбора. Все изменения, происходящие на водосборе, отражаются на процессах накопления веществ в воде этих природных объектов. Рассмотрим особенности формирования химического состава воды озер.

Основным фактором, определяющим минерализацию и химический состав воды озера, является степень его проточности. По этому признаку озера делятся на три типа: 1) проточные — в них осуществляется приток и отток воды поверхностным и подземным путями; 2) бессточные — в них имеет место только приток, а отток или отсутствует, или играет очень малую роль в водном балансе; 3) промежуточный тип (временно сточные) — отток происходит лишь в отдельные сезоны года (например, весной), в остальное время озера являются бессточными.

Озера *первого типа* характерны для зоны избыточного увлажнения. Поскольку эти озера имеют сток, средняя минерализация их вод невелика и близка к средней минерализации их притоков.

Озера *второго типа* формируются в засушливых климатических условиях. Длительное пребывание воды в озере при наличии сильного испарения способствует повышению ее минерализации, что в свою очередь влечет за собой ряд процессов, изменяющих состав воды. Ведущая роль при этом принадлежит минералообразованию. В результате выпадения солей (минералов) состав воды озера радикально меняется.

Озера *третьего типа*, как и предыдущие, распространены в зоне недостаточного увлажнения. В озере с периодическим стоком часть солей, вносимых притоком, выносятся. Непрерывного накопления солей в таком озере не происходит, так как с повышением минерализации воды озера растет и минерализация стока из него; в результате в системе приток — озеро — сток устанавливается некоторое равновесие, определяющее минерализацию воды озера, которая выше минерализации воды притоков.

Важной характеристикой озер первого и второго типов является степень их проточности, которая может быть выражена отношением объема водной массы (Q) к притоку воды (V). При больших зна-

чениях Q/V состав воды озера меняется незначительно по сравнению с изменением состава воды притоков. Если же это отношение невелико, колебания ионного состава озерных вод могут быть заметными. Такие особенности свойственны малым озерам, имеющим большую проточность.

Минерализация воды озер, в отличие от воды рек, меняется в очень широких пределах (табл. 8.1). Встречаются озера с весьма пресной водой, имеющей минерализацию несколько десятков миллиграммов на литр, и озера, вода которых по насыщению солями представляет собой крепкий рассол с минерализацией до 300—350 ‰ (соляные озера).

Проточные озера являются пресными, временно сточные — солоноватыми и бессточные — соляными. Соляные озера распространены обычно в засушливом климате, но, как исключение, встречаются и в районах достаточного увлажнения, где их появление обусловлено присутствием в недрах залежей соли.

О. А. Алекин делит озера по минерализации воды на пресные (до 1 ‰), солоноватые (до 25 ‰), соляные (свыше 25 ‰).

8.1. Химический состав вод пресных озер

На территории стран СНГ имеется более 2 850 000 озер, из них 95 % — с пресной водой. Суммарная площадь этих озер равна примерно 550 тыс. км², что составляет около 2 % указанной территории. Общие запасы пресной воды в озерах, определенные по среднему многолетнему уровню (по К. П. Воскресенскому) — около 27,2 тыс. км³. Более 98 % озер представляют собой мелководные водоемы с площадью водной поверхности 0,1—1 км² и глубинами 1,0—1,5 м. Значительная часть мелководных озер, обычно наполняющихся весенними тальми водами, в течение теплого сезона года сильно усыхает, а в некоторых засушливых районах (Казахстан, юг Западной Сибири) ежегодно полностью высыхает; иногда озеро остается сухим в течение нескольких лет подряд.

Почти все запасы озерных вод содержатся в 15 озерах с площадью водного зеркала более 1000 км² каждое. В оз. Байкал сосредоточено 87 % вод озер, находящихся на территории СНГ, и 26 % мировых запасов. Объем этого озера более чем в 5 раз превышает суммарный годовой сток всех рек территории стран СНГ. Он равен Великим озерам Северной Америки, вместе взятым, и в 1,2 раза больше озера Танганьика в Африке.

Сведения о запасах пресной воды в наиболее крупных озерах территории стран СНГ приведены в табл. 8.2.

Физические и химические характеристики главных озер мира

	Наименование	Площадь бассейна, км ²	Объем, км ³	Максимальная глубина, м	Сумма главных ионов, мг/л		
						Na ⁺	K ⁺
1	Каспийское	374 000	78 200	1 025	12 666	3 095	67,0
2	Байкал	31 500	22 995	1 740	99	3,6	1,0
3	Танганьика	32 900	18 900	1 471	521	66,3	34,2
4	Верхнее	82 800	12 230	407	72	1,1	0,6
5	Малави	22 490	6 141	706	203	20,9	6,3
6	Мичиган	57 750	4 920	282	201	3,4	0,9
7	Гурон	59 500	3 537	229	161	3,2	0,8
8	Виктория	68 460	2 700	92	88	10,4	3,8
9	Большое Медвежье	31 326	2 381	452	120	4,2	0,8
10	Большое Невольничье	28 568	2 088	625	147	6,7	0,9
12	Онтарио	19 000	1 637	245	233	12,6	1,4
14	Ладожское	17 700	908	230	53	3,0	1,5
15	Титикака	8 030	827	304	832	176	14,0
16	Ван	3 740	607	457	16 382	7 747	508,0
17	Киву	2 370	569	480	1 151	121,6	97,0
18	Эри	25 657	483	64	223	11,5	1,2
20	Виннипег	24 387	371	18	165	6,0	2,0
23	Турана	8 660	237	114	2 340	742	20,9
24	Атабаска	7 935	204	120	84	3,3	0,9
25	Мертвое море	1 020	188	433	309 040	34 040	7 560
26	Ванери	5 648	153	106	153	—	—
34	Альберт	5 590	151	58	715	91	65,0
35	Тахо	500	124	501	64	6,1	1,7
37	Никарагуа	8 150	108	70	119	11	2,0
38	Женевское	580	89	310	204	2,2	1,4
39	Эдуард	2 150	78	117	933	11	91,0
42	Таупо	616	59	165	100	15,2	2,2

Пресным озерам присущи общие особенности химического состава, хотя каждое из них обладает и своими индивидуальными свойствами. Так же как и для речных вод, для вод пресных озер типичен следующий порядок распределения главных ионов: $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$; $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+$. Однако с увеличением мине-

Таблица 8.1

(Water Quality of World River Basins, GEMS: UNEP, 1995)

Концентрация, мг/л							
Ca^{2+}	Mg^{2+}	SO_4^{2-}	Cl^-	HCO_3^-	SiO_2	$\text{PO}_4\text{--P}$	$\text{NO}_3\text{--N}$
381	756	300	5 280	83	2,5	—	—
16,1	3,05	5,5	0,44	66,6	2,9	—	—
8,2	43,5	3,4	21	344	—	0,007	0,07
12,4	2,8	3,2	1,9	50	—	0,003	0,26
19,8	4,7	5,3	4,2	142	—	—	—
32	10,0	15,5	6,2	130	3,1	0,010	0,09
28,1	6,7	17,2	6,3	95,9	2,3	0,005	0,23
5,6	2,6	2,3	3,9	56,1	3,0	—	—
16,2	6,9	14,8	4,8	68	4,6	—	—
26,8	5,3	15	6,7	85,9	—	—	—
40,3	8,1	29,4	27,5	113,2	0,3	0,008	0,35
9,8	2,5	6,8	9,6	29,4	—	—	—
66	34	282	260	—	—	—	—
7	95	2 344	5 450	231	—	—	—
4,8	87	23,8	55	762	—	—	—
37,4	8,3	25,7	24,6	112,8	1,5	0,015	—
20	8,6	3	5,2	116	—	—	—
4,4	2,4	38,5	447	1 067	—	—	—
3,4	32	5,1	3,3	36,2	—	—	—
15 800	41 060	540	208 000	240	—	—	—
—	—	—	—	—	—	0,010	0,85
9,8	32,1	36,5	33	447	0,9	0,160	0,02
9,4	2,5	2,5	1,9	40	—	0,006	0,02
16	6	—	19	65	—	—	—
44	5,5	44,3	2,5	102	2,5	0,080	0,50
11,4	48,3	42,8	36,5	593	—	—	—
6,5	2,3	5,65	9,2	44,7	142	0,008	2,20

рализации озерной воды происходит относительный рост содержания ряда ионов и указанный порядок нарушается. При минерализации 500—1000 мг/л в озерной воде преобладают гидрокарбонатные ионы, свыше 1 ‰ — чаще всего сульфатные, а по достижении 3—5 ‰ в зависимости от литологических особенностей водосборной площади — сульфатные и хлоридные. В составе катионов озер-

ных вод преобладающая роль кальция сохраняется лишь при минерализации до 1—2 ‰, при дальнейшем росте минерализации преобладают ионы натрия. Ионы магния так же, как и во всех других водах, сохраняют при всех стадиях минерализации промежуточное положение.

По химическому составу подавляющее большинство пресных озер являются гидрокарбонатными кальциевыми. К ним, например, относятся такие крупнейшие озера России, как Байкал, Ладожское, Онежское, Таймыр, и зарубежные — Верхнее, Гурон, Мичиган, Виктория, Онтарио, Эри, Танганьика (табл. 8.1).

Таблица 8.2

**Запасы пресной воды в крупных озерах территории стран СНГ
(по К. П. Воскресенскому)**

Озеро	Площадь водной поверхности, км ²	Глубина, м		Запасы воды, км ³	Поверхностный приток в озеро, км ³ /год	Сток из озера, км ³ /год
		наибольшая	средняя			
Байкал	31 500	1 637 [*]	730	23 000	60,1	59,3
Ладожское	17 700	230	51	908	67,8	73,7
Онежское	9 630	127	29	295	14,9	19,4
Балхаш (солончатое)	18 300	26	6,1	112	18,7	Бессточное
Иссык-Куль (солончатое)	6 200	702	279	1 730	3,0	"
Зайсан	5 490 ^{*2}	80	9,8	49,6	19,4	18,8
Таймыр	4 650	26	2,8	13	—	0,03
Ханка	4 070	10,6	4,5	18,5	2,0	1,7
Чудское и Псковское	3 550	15	7,1	24,1	11,2	12,0
Чаны	2 500 ^{*3}	9	2,2	4,3	0,7	Бессточное
Топозеро и Пяозеро ^{*4}	1 645	56	15	25	—	1,5
Тенгиз (солончатое)	1 590	8	7	11,1	—	Бессточное
Севан	1 227 ^{*5}	78	26	32	0,73	0,2
Белое	1 290	20	4,5	5,2	—	5,2
Ильмень	1 200 ^{*6}	—	10	12	15,6	15
Всего	111 490	—	—	26 243	—	211,8

^{*1} См. Г. И. Галазий, 1988.

^{*2} Образует один водоем с Бухтарминским водохранилищем.

^{*3} При высоких уровнях площадь увеличивается до 3600 км².

^{*4} Образуют один водоем после сооружения Кумской ГЭС (Карелия).

^{*5} При сработке уровня на 20 м по сравнению с естественным, наблюдавшимся до сооружения каскада ГЭС на р. Раздан.

^{*6} В зависимости от уровня воды площадь колеблется от 733 до 2090 км².

Ионный состав воды озера генетически связан с питающими его реками. Эта связь особенно четко проявляется на небольших озерах с малым водосбором. В крупных же озерах с большими водосборными площадями происходит осреднение индивидуальных гидрохимических особенностей притоков. Гидрохимический режим озера определяется рядом факторов, из которых ведущее значение имеют размеры озера, его площадь, глубина и конфигурация.

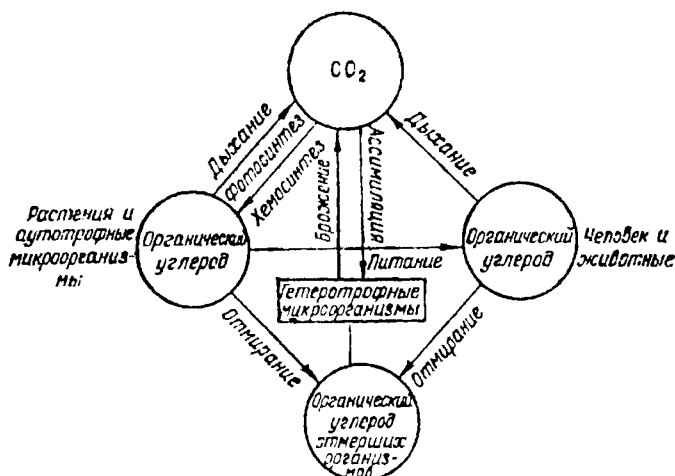


Рис. 8.1. Круговорот углерода (по П. А. Буланову, О. И. Колешко)

Главные компоненты химического состава — гидрокарбонаты и сульфаты — вовлекаются в водах озер в биологический круговорот, в результате чего появляются различные формы углерода и серы, изменяется карбонатное и сульфатное равновесие. Энергичнее всего биологический круговорот осуществляется в неглубоких хорошо аэрируемых и прогреваемых озерах, в которых при участии живых организмов совершаются активные биохимические процессы.

Сущность биологического круговорота заключается в следующем. Неорганический углерод воздушного и биохимического происхождения в форме CO_2 растворяется в воде озера. В процессе фотосинтеза неорганический углерод превращается в органический. После отмирания гидробионтов их остатки частично подвергаются аэробному распаду в верхних слоях воды с выделением CO_2 и образованием водного гумуса. Большая же часть биогенных остатков опускается на дно и здесь в анаэробных условиях разлагается с выделением CH_4 и CO_2 . Метан в верхних слоях воды окисляется при участии микроорганизмов до CO_2 , который снова включается в круговорот, образуя слабую угольную кислоту, диссоциирующую на ионы HCO_3^- и CO_3^{2-} . Общая схема круговорота углерода представлена на рис. 8.1.

из озера; S_{oc} — соли, выпадающие в осадок (для пресных и солоноватых озер — $CaCO_3$, $MgCO_3$, соединения кремния и железа).

Основное значение в приходной части для пресных озер имеет поступление солей с притоками, в расходной — вынос солей со стоком. Роль атмосферных осадков, выпадающих непосредственно на поверхность озера, невелика, и по мере увеличения глубины и минерализации становится еще меньше. Роль грунтового питания определяется гидрогеологическими условиями нахождения озера. Встречаются озера небольших размеров, в водно-солевом балансе которых главная роль принадлежит грунтовым водам. С увеличением размеров озера значение грунтового питания обычно уменьшается. Мощным инструментом исследования направления и скоростей геохимических процессов является расчет баланса химических веществ и определение всех источников поступления или выноса веществ в пределах водосборных бассейнов рек или озер. Различия в гидрохимическом балансе веществ в заповедниках и загрязненных районах позволяют, например, оценить влияние антропогенных факторов на глобальном, региональном и локальном уровнях. Схему расширенного баланса веществ (минеральных, органических, биогенных) для озера Байкал разработал К. К. Вотинцев (рис. 8.3).

Э. В. Григорьева, изучая гидрохимию озер Северного Казахстана, установила, например, что среднегодовое поступление ионов из атмосферы и с почвенно-поверхностными водами в эти озера составляет соответственно 3,0—37,9 и 6,1—72,7 % общего ионного стока в водоемы. Атмосферные осадки и почвенно-поверхностные воды играют заметную роль не только в водном балансе озер, но и в их солевом балансе. С подземным притоком в озера Северного Казахстана может ежегодно поступать от 0,01 до 5,15 тыс. т ионов, что составляет 2,8—90,9 % общего ионного стока в водоемы. Подземные воды здесь, несмотря на их малую долю в водном балансе (0,6—6,7 % общего прихода), оказывают существенное влияние на формирование химического состава отдельных озер.

Разработаны методы оценки *глобального баланса* химических веществ, когда изучаются крупные регионы (например, материки). Такие исследования выполнены для серы, углерода, азота, фосфора. Баланс элементов на меньших площадях, таких как репрезентативные водосборные бассейны рек и озер, называется *региональным балансом*. Глобальные и региональные балансы элементов являются *интегральными*, так как они суммируют все источники поступления и выноса веществ за определенный период времени (например, гидрологический год) и на значительной площади (например, водосборный бассейн, озеро или эстуарий).

Локальные балансы масс относятся к отдельному месту системы или к ряду бесконечно малых систем, свойства которых определя-

ются заданными условиями, их называют иногда микроскопическими балансами. Локальные балансы масс представляют собой детерминированные модели, основанные на физико-химических и биохимических законах, выраженных в математической форме.

Локальный баланс может быть выражен в виде дифференциального уравнения сохранения и непрерывности. Изменение концентрации (C_i) химического компонента в воде во времени ($\partial C_i / \partial t$) является результатом поступления и выноса i -го вещества из бесконечно малых частей резервуаров (дренажный бассейн, озеро, грунтовые воды и др.) вследствие потоков воды, дисперсии компонента i в растворе, биохимических и геохимических взаимодействий воды с другими фазами системы, а также обмена компонентом i между системой и окружающей средой:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + V \nabla C_i = \nabla^2 (D C_i) + \frac{\partial P(C_i, q_i)}{\partial t} + \sum_{j=1}^n F f_j(C_i, t). \quad (8.2)$$

Здесь оператор ∇ имеет значение пространственного градиента данной функции $f_i(C_i, t)$; параметры i, j меняются от 1 до n .

$$\nabla f(C_i) = \frac{\partial f(C_i)}{\partial x} i + \frac{\partial f(C_i)}{\partial y} j + \frac{\partial f(C_i)}{\partial z} k, \quad (8.3)$$

В формулах (8.2), (8.3) x, y, z — пространственные координаты; V — скорость потока воды; D — сумма коэффициентов гидродинамической и молекулярной дисперсии; q_i — концентрация i в твердой фазе системы; P — преобразующий множитель, зависящий от единиц C_i и Q_i ; $F f_j(C_i, t)$ — поступление или вынос вещества i в процессе f_j ; i, j, k — единичные орты декартовой системы координат $Oxyz$.

Геохимическое взаимодействие воды с твердой фазой почв, пород и донными отложениями, при котором поглощается и высвобождается вещество i , может определяться химическим равновесием или кинетическим законом. Если водный раствор находится в равновесии с твердой фазой или донными отложениями, концентрация C_i определяется законом действия масс или изотермой адсорбции. Обычно

$$q_i = K f_j(C_1, C_2, \dots, C_i, \dots, C_n, \mu), \quad (8.4)$$

где K — константа равновесия, определяемая экспериментально; $f(\dots)$ — равновесная функция, зависящая от концентрации веществ, участвующих в реакции, и ионной силы раствора μ . Затем можно написать

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = \frac{\partial \mu}{\partial t} + \sum_{j=1}^n \frac{\partial q_i}{\partial C_j} \cdot \frac{\partial C_j}{\partial t}. \quad (8.5)$$

Для простейшего случая изотермы адсорбции Генри $C_\mu = \text{const}$

$$q_i = KC_i, \quad (8.6)$$

а в соответствии с уравнением (8.5)

$$\partial q_i / \partial t = K \partial C_i / \partial t. \quad (8.7)$$

Уравнение (8.2) для равновесия потока в направлении x , определяемого уравнением (8.6), при постоянных значениях V , D и P и при отсутствии других источников поступления и выноса вещества i примет вид

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} (1 - KP) = -V \frac{\partial C_i}{\partial t} + D \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2}, \quad (8.8)$$

где $(1 - KP)$ — фактор запаздывания, обусловленный адсорбцией. Следует отметить, что концентрация C_i непостоянна во времени, даже если система находится в химическом равновесии.

Когда система находится в неравновесном состоянии по отношению к компоненту i , скорость реакции определяется кинетическим законом, общая форма которого имеет вид

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = K \sigma s f_i(C_1, C_2, \dots, C_n), \quad (8.9)$$

где K — константа скорости, зависящая от температуры; σ — катализирующий или замедляющий фактор; s — удельная реакционная поверхность твердой фазы; $C_1, \dots, C_n$ — концентрации компонентов, участвующих в реакциях.

Уравнения локального баланса масс часто используются для математического моделирования пространственного распределения загрязняющих веществ в водном объекте во времени.

Интегральный баланс масс водных систем, в отличие от локального, не дает возможности непрерывно описывать характер поведения вещества водных объектов, однако позволяет оценить конечное состояние резервуара с учетом всех источников поступления и выноса веществ за определенный период времени:

$$\frac{\Delta M_i(t)}{\Delta t} = \sum_{j=1}^n S_j(M_i, t) + \sum_{j=1}^n F_j(M_i, t), \quad (8.10)$$

где $M_i(t)$ — масса компонента i в резервуаре в момент t и Δ — разность между M_i в момент t и M_i^0 в момент t^0 ; положительное значение $\Delta M_i/\Delta t$ означает накопление компонента i ; $\sum_{j=1}^n S_j(M_i, t)$ представляет собой разность значениями массы, которая образуется и разрушается в системе за время Δt , а $\sum_{j=1}^n F_j(M_i, t)$ — разность между поступлением компонента i в резервуар и его выносом за этот же интервал времени.

Все члены уравнения являются функциями времени в том смысле, что они могут варьировать по годам.

Часто уравнение (8.10) записывается с учетом потоков компонента через поверхность резервуара, например площадь поверхности водосборного бассейна или водную поверхность озера. В этом случае уравнение баланса масс упрощается:

$$\sum_{j=1}^n Q_{ij} f_i = \frac{1}{S} \frac{\Delta A_i}{\Delta t}, \quad (8.11)$$

где Qf — поток, обусловленный механизмом переноса (поступления и выноса) и механизмом реакции (внутренний источник или сток); ΔA_i — суммарное накопление или уменьшение компонента i в резервуаре за промежуток времени Δt ; S — площадь поверхности; Δt — временной интервал.

Внутренние и внешние поступления, а также накопление в резервуаре имеют положительные значения; выносы, стоки и общее уменьшение массы вещества в резервуаре — отрицательные. Резервуар достигает стационарного состояния, когда $\partial C_i/\partial t = 0$; $\partial M_i/\partial t = 0$ и $A_i = 0$. В этом случае концентрация или масса компонента i в резервуаре постоянна во времени, несмотря на то что вода течет через систему, происходят поступления и вынос, вода биохимически и геохимически взаимодействует с другими фазами системы.

Существуют и другие, более простые способы расчета баланса различных компонентов водных экосистем.

Ионный состав воды озер характеризуется неоднородностью как по акватории, так и по глубине. Степень этой неоднородности определяется, по О. А. Алекину, следующими основными условиями.

1. Соотношением между объемом озера и водоносностью притоков. В большом озере, объем которого во много раз превышает объем притоков, вода в основной своей массе достаточно перемешана и неоднородность состава может быть заметна лишь в приустьевых

участках. Например, в Ладожском озере неоднородность состава заметна лишь в южной части озера, где впадают реки Волхов и Сясь, состав воды которых отличается от состава озерной воды.

2. Различием в минерализации воды. Например, при штилевой погоде пресная вода р. Джергалан, впадающей в восточную часть оз. Иссык-Куль, вследствие большой разности между значениями минерализации своей воды и воды озера (5,8 ‰) растекается по поверхности Джергаланского залива, создавая резкую неоднородность в составе воды вблизи поверхности (в слое 1—2 м), а также контраст по сравнению с составом водной массы озера.

3. Различием значений температуры озерных вод и вод притоков. Примером может служить послысное распределение воды в оз. Байкал в месте впадения в него р. Селенги.

4. Формой озера. Вытянутая форма озера и наличие обособленных плесов способствуют неоднородности в составе воды. В качестве примера можно привести солоноватое оз. Балхаш.

Неодинаковый характер биохимических процессов в течение года на разных глубинах озера создает вертикальную гидрохимическую зональность, или стратификацию. Наиболее отчетливо она устанавливается в малых озерах. В крупных из-за сильного перемешивания воды, меньшего прогревания и сравнительно небольшой заселенности организмами биологические реакции протекают менее интенсивно. Гидрохимическая стратификация может наблюдаться для ионов HCO_3^- и CO_3^{2-} .

Летом в верхнем слое воды озера в процессе фотосинтеза потребляется большое количество CO_2 . Уменьшение концентрации CO_2 создает щелочную реакцию и сдвиг карбонатного равновесия в сторону образования ионов CO_3^{2-} за счет уменьшения концентрации ионов HCO_3^- . В придонных частях озера идет микробиологическое разложение органических остатков с выделением CO_2 , что приводит к понижению pH и сдвигу карбонатного равновесия в сторону образования HCO_3^- . Нередко наблюдается четкая стратификация озерной воды по содержанию ионов железа (рис. 8.4 а). Железо вносится в озеро речными водами в двухвалентной форме (Fe^{2+}). У поверхности озера оно окисляется до трехвалентного (Fe^{3+}) и оседает на дно в виде гидроксида. Здесь в условиях восстановительной среды и высокого содержания CO_2 и HCO_3^- , Fe^{3+} вновь переходит в Fe^{2+} и растворяется в воде. В результате у поверхности озера концентрация железа уменьшается почти до нуля, тогда как в придонных слоях она может достигать 30—40 мг/л.

Вертикальная дифференциация озерной воды отмечается по содержанию азотистых соединений (NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^-). Вносимые в

озеро азотистые соединения в форме ионов NO_3^- потребляются обитающим в верхнем слое фитопланктоном. Растения усваивают также азот воздуха, который идет на построение белкового вещества самих организмов. После отмирания организмов их остатки опускаются на дно, где в условиях анаэробной среды подвергаются разложению с образованием NH_4^+ и частично NO_2^- . Таким образом, в летний период концентрация азотистых соединений в поверхностном слое воды приближается к нулю, а в нижних слоях иногда составляет десятки миллиграммов на 1 л.

Сформировавшаяся в летнее время гидрохимическая стратификация зимой полностью исчезает. Зимой под ледяным покровом фотосинтез практически прекращается, что коренным образом изменяет газовый режим озерной воды. Прекращается и поступление кислорода из атмосферы. Вследствие расходования кислорода на

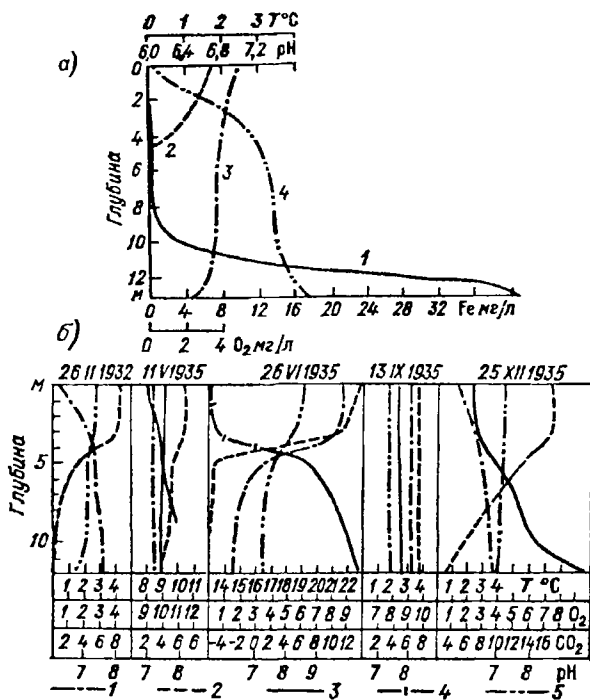


Рис. 8.4. Вертикальная зональность озерной воды
 а — содержание Fe (1), O_2 (2), pH (3) и температура воды T (4) на разных глубинах в воде Белого озера (Косинские озера) в конце зимнего периода (по В. С. Иевлеву); б — T (1), O_2 (2), CO_2 (3), CO_3^{2-} (в CO_2) (4), pH (5) в воде Белого озера в разные сезоны года (по С. И. Кузнецову)

дыхание и другие окислительные процессы подо льдом создают восстановительные условия. Концентрация CO_2 , наоборот, с глубиной непрерывно увеличивается (рис. 8.4 б). Вследствие высокой минерализации белка и других органических соединений в озерной воде накапливаются H_2S , CH_4 , NH_4^+ , что еще более усиливает восстановительный характер среды. Отсутствие кислорода и наличие вредных для живых организмов веществ (H_2S , CH_4 и др.) нередко приводят к гибели рыб под ледяным покровом. Наиболее четко выражена вертикальная стратификация по температуре и химическому составу в небольших озерах с грунтовым питанием.

Биогенные и органические вещества создаются как в самом озере (*автохтонные*), так и привносятся в него притоками (*аллохтонные*). Количество и состав органических и биогенных веществ, растворенных в озерной воде, зависят от ряда факторов. К ним относятся физико-географические условия водосборного бассейна озера, ионный состав воды озера и биологическая продуктивность, морфологические характеристики озера (глубина, объем), ионный состав воды притоков, а также состав органических и биогенных веществ, вносимых притоками.

На севере в условиях тундры и лесной зоны распространены озера, в которых содержание аллохтонных органических веществ во много раз выше, чем автохтонных. Водосборные бассейны этих озер сильно заболочены. Питающие их притоки обычно имеют воду малой минерализации, содержащую большое количество растворенных гумусовых веществ и малое количество биогенных веществ. Поэтому в озерах северных районов развитие планктона подавлено высоким содержанием гумуса и низким значением pH воды, фотосинтез в них выражен слабо, а продуктивность органического вещества в самом озере невелика и осуществляется в основном высшей водной растительностью.

По-другому протекают процессы в озерах, расположенных в лесной и лесостепной зоне. Притоки этих озер богаты биогенными и минеральными веществами и бедны гумусом. При умеренной глубине и хорошем прогревании воды в этих озерах создаются благоприятные условия для развития планктона. В таких озерах интенсивно протекают процессы создания и разрушения органического вещества, и поэтому их воды обогащены различными растворимыми соединениями органического происхождения.

В особых условиях находятся озера, расположенные в горных районах, бассейны которых сложены главным образом изверженными и метаморфическими породами. Притоки этих озер бедны как органическими, так и биогенными и минеральными веществами. В подобных озерах биологические процессы протекают очень слабо, и поэтому они характеризуются наименьшим содержанием растворенных органических веществ.

В лимнологии ведущее значение придается гидробиологической характеристике озера. В основу классификации озер положено количество и состав органических и биогенных веществ в воде. Содержание биогенных веществ характеризует *трофность* (*кормность*) озера. Гумифицированные озера со слабыми возможностями питания водных организмов относят к так называемым *дистрофным* озерам, с более богатой жизнью — к *евтрофным*, а озера с малой тротфностью и негумифицированной водой — к *олиготрофным*.

На тротфность сильно влияют размер озера и степень прогреваемости его воды. При прочих равных условиях для озера небольшого размера будет характерен рост евтрофирования вследствие лучшей прогреваемости и лучшего обмена воды с донными отложениями. Наоборот, снижение уровня евтрофирования, сопровождающееся усилением признаков олиготрофности, является более вероятным вариантом для озера больших размеров. К крупным олиготрофным озерам относятся Байкал, Телецкое, Севан (до 50-х годов), Онежское, Ладожское, Великие американские озера.

Естественным процессом эволюции водных объектов является их евтрофирование, которое характеризуется повышением биологической продуктивности в результате накопления в воде биогенных элементов. Однако под воздействием хозяйственной деятельности этот естественный процесс приобретает специфические черты, становится антропогенным. Резко возрастают скорость и интенсивность повышения продуктивности экосистем. Так, если в естественных условиях процесс евтрофирования какого-либо озера протекает за 1000 лет и более, то в результате антропогенного воздействия это может произойти в сто и даже тысячу раз быстрее (И. С. Коплан-Дикс, В. Л. Алексеев). Такой крупный водоем, как оз. Эри, перешло из олиготрофного в евтрофное состояния всего за 20—25 лет.

Развитие процесса евтрофирования приводит ко многим неблагоприятным последствиям с точки зрения водопользования и водопотребления (развитие „цветения” и ухудшение качества воды, появление анаэробных зон, нарушение структуры биоценозов и исчезновение многих видов гидробионтов, в том числе ценных промысловых рыб). По мнению Л. Л. Россолимо, среди множества элементов, влияющих на процесс евтрофирования (азот, кислород, углерод, водород, сера, кальций, калий, хлор, железо, марганец, кремний и др.), для водоемов умеренной зоны решающую роль играет фосфор.

Если отношение содержания общего азота N к содержанию общего фосфора P меньше 10, то первичная продукция фитопланктона лимитируется азотом, при $N/P > 17$ — фосфором, при $N/P = 10 \dots 17$ — азотом и фосфором одновременно. Отношение общего азота к общему фосфору в водоеме указывает на степень евтрофиро-

вания его водной экосистемы. Для сильно гумифицированных внутренних водоемов отношение N/P равно 100 и более; для самых чистых олиготрофных и мезотрофных озер 30—40; для евтрофных водоемов, находящихся под очевидным антропогенным воздействием, 15—25; для гипертрофных водоемов 12—18 (в отдельных случаях 3—5). В грунтовой стоке N/P равно 200 и более; в стоке с лесных территорий 150—200; в ручьях, дренирующих распаханые территории, 7—8; в сточных водах животноводческих хозяйств и городов 3—8 (О. А. Алекин).

По рекомендации Б. А. Скопинцева, предложена следующая шкала трофических уровней:

Концентрация общего фосфора, мкг/л.....	0—10	10—20	> 20
Трофический статус водоема	Олиготрофный	Мезотрофный	Евтрофный

Антропогенное евтрофирование может возникнуть в крупном олиготрофном озере также в случае значительных изменений его гидрохимического режима. Редкая возможность оценить характер таких изменений представилась исследователям озера Севан, в котором в 1980-х годах произошло снижение уровня на 18,5 м по сравнению со средним многолетним. При этом площадь сократилась на 12 %, а объем воды на 40 %. Искусственное понижение уровня озера было связано с интенсивным сбросом воды для энергетических нужд через р. Раздан. В результате антропогенного вмешательства изменились гидрологический и гидрохимический режимы озера, что способствовало его ускоренному евтрофированию.

Весь период наблюдений за гидрохимическим режимом оз. Севан, который начался в 1920-х годах, может быть разбит на три этапа. Первый этап — до изъятия воды на хозяйственные нужды (до 1950 г.), когда уровень воды находился на максимальных отметках, второй — период постоянного снижения уровня воды (1960—1980 гг.), третий (с 1981 г.) — стабилизация уровня вследствие переброски в озеро вод р. Арпа, но на более низких отметках, чем первоначально.

Детальные исследования гидрохимического режима оз. Севан, выполненные Р. О. Оганесян, Р. М. Парпаровой, А. А. Матвеевым и другими, позволили осветить изменения основных гидрохимических параметров водоема. Эти изменения характеризуют данные табл. 8.3, 8.4 и рис. 8.5.

Как отмечено выше, зачастую лимитирующим фактором трофического статуса озера, подверженного антропогенной нагрузке, является концентрация в воде фосфора. Среднегодовая концентрация

Таблица 8.3

Химический состав воды (мг/л) притоков оз. Севан
(по Р. М. Парпаровой и др.)

Показатель	1928—1929 гг.	1979—1983 гг.
БПК ₅	—	2,1
Перманганатная окисляемость	1,1	2,9
HCO ₃ ⁻	85,7	120,4
Cl ⁻	4,9	11,1
SO ₄ ²⁻	4,8	13,5
Ca ²⁺	17,8	22,7
Mg ²⁺	6,3	9,8
Na ⁺ + K ⁺	10,3	19,5
Σи	130,0	197,0
N(NO ₃ ⁻)	0,29	1,97
N(NH ₄ ⁺)	0,01	0,09
N _{мин}	2,51	3,99
P _{мин}	0,07	0,10
P _{общ}	0,14	0,17

Таблица 8.4

Средние концентрации (мг/л) основных показателей химического
состава воды оз. Севан в разные периоды (по Р. М. Парпаровой)

Показатель	1929 г.	1948—1957 гг.	1976—1978 гг.	1982—1983 гг.
Ca ²⁺	33,9	36,9	31,3	24,6
Mg ²⁺	55,9	53,2	59,6	57,3
Na ⁺ + K ⁺	98,7	90,1	80,0	76,7
HCO ₃ ⁻	414,7	419,9	422,3	425,5
CO ₃ ²⁻	36,0	38,4	42,1	40,3
Cl ⁻	62,3	62,3	65,2	66,1
SO ₄ ²⁻	16,9	15,8	14,9	16,4
Σи	718,4	716,6	715,4	706,9
Перманганатная окисляемость	2,1	2,8	3,6	2,5
мг О/л	5,6	3,7	0	0
Si	0,7	0,8	1,0	0,8
N(NO ₂ ⁻ + NO ₃ ⁻)	0	0,005	0,140	0,025
N(NH ₄ ⁺)	0	0	0,13	0,06
N _{мин}	0	0,005	0,270	0,088
N _{общ}	—	—	—	0,84
N _{мин} /N _{общ}	—	—	—	0,10
P _{мин}	0,32	0,13	0,08	0,02
P _{общ}	0,52	0,23	0,15	0,06
P _{мин} /P _{общ}	0,60	0,58	0,55	0,42

общего фосфора $[\bar{P}]$ в воде озера с низким водообменом может быть рассчитана по формуле Волленвейдера — Диллона — Риглера

$$[\bar{P}] = L_p \frac{1 - R_p}{z\rho}, \quad (8.12)$$

где L_p — биогенная нагрузка на водоем, которая выражается количеством фосфора, поступающего с водосбора и с атмосферными осадками на единицу площади в $г/(м^2 \cdot год)$; z — средняя глубина водоема, м; ρ — коэффициент условного водообмена, 1/год; R_p — коэффициент удержания фосфора в воде озера (для Ладожского озера R_p , например, составляет 0,70).

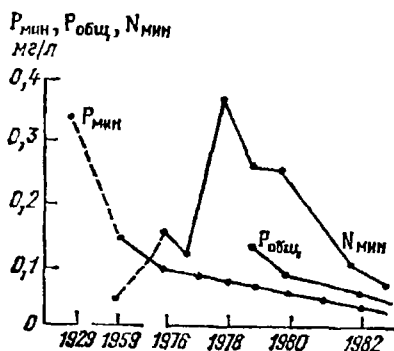


Рис. 8.5. Средние концентрации минерального азота, минерального и общего фосфора в воде оз. Севан в разные годы

П. Диллон и Ф. Риглер предложили метод оценки баланса фосфора в озере на основе использования уравнений интегрального баланса масс. Ими рассчитаны потоки фосфора на основе данных о поступлении фосфора из антропогенных источников, атмосферы, распространённых на водосборе пород, о выносе фосфора из озера, а также сведений по землепользованию в пределах его бассейна. Были определены коэффициенты накопления, являющиеся функцией процессов седиментации фосфора.

Временные вариации концентраций фосфора можно представить в виде функции баланса масс. Используя уравнение (8.10) и преобразовав его для единицы объема воды, получим:

$$\frac{\Delta C_p}{\Delta t} = \frac{Q_c + Q_p + Q_a}{V} S_p - \frac{Q_w}{V} C_p - \frac{Q_w}{V} \frac{R}{1 - R} C_p, \quad (8.13)$$

где C_p — концентрация фосфора в воде озера; V — объем озера; Q_w — объем воды, расходуемой за год; R — коэффициент накопления; Q_c — поступление веществ в результате химической эрозии почв и пород на водосборе; Q_p — поступление фосфора с осадками;

Q_a — антропогенное поступление фосфора; S_p — разность между концентрациями Р-компоненты, образующейся и разрушающейся в водоеме за время Δt .

При $\Delta C_p / \Delta t = 0$ из формулы (8.13) имеем:

$$\frac{Q_w}{V} \frac{R}{1-R} C_p = \frac{Q_c + Q_p + Q_a}{V} S_p,$$

поэтому

$$\frac{Q_w}{V} \frac{R-1+1}{1-R} C_p = \frac{Q_c + Q_p + Q_a}{V} S_p.$$

Отсюда

$$\frac{Q_w}{V} \left(\frac{1}{1-R} - 1 \right) C_p = \frac{Q_c + Q_p + Q_a}{V} S_p,$$

следовательно

$$\frac{Q_w}{V} C_p \frac{1}{1-R} = \frac{Q_c + Q_p + Q_a}{V} S_p + \frac{Q_w}{V} C_p$$

или

$$\frac{1}{1-R} = \frac{Q_c + Q_p + Q_a}{V} S_p \frac{V}{Q_w C_p} + 1.$$

Далее

$$1-R = \frac{1}{\frac{Q_c + Q_p + Q_a}{Q_w C_p} S_p + 1}$$

и

$$R = 1 - \frac{1}{\frac{Q_c + Q_p + Q_a}{Q_w C_p} S_p + 1} = \frac{\frac{Q_c + Q_p + Q_a}{Q_w C_p} S_p}{1 + \frac{Q_c + Q_p + Q_a}{Q_w C_p} S_p}.$$

Таким образом, коэффициент накопления можно определить по формуле

$$R = \frac{\frac{Q_c + Q_p + Q_a}{Q_w C_p} S_p}{1 + \frac{Q_c + Q_p + Q_a}{Q_w C_p} S_p}. \quad (8.14)$$

Уравнение (8.13) можно использовать и для прогноза общих тенденций изменения содержания фосфора в воде водоемов во времени (например, за несколько лет), поскольку общие геохимические и биохимические реакции фиксации фосфора в течение гидрологического года обычно меняются незначительно и могут быть приняты за постоянную величину. В то же время уравнение (8.13) нельзя применять при моделировании бесконечно малых изменений dC_p/dt в пределах одного года, так как скорость фиксации фосфора донными отложениями, а вместе с нею и коэффициент накопления этого элемента меняются в течение года при изменении климатических условий и смещении воды в озере.

Для выяснения продуктивности озера определяется баланс органического вещества. В любом озере непрерывно протекают сложные процессы создания и разрушения (деструкции) органического вещества. Для вычисления баланса органического вещества в озере предложено следующее схематическое уравнение:

$$\Phi + X + A + И - (Д + С + О) = \pm \Delta. \quad (8.15)$$

Приход органического вещества в озеро складывается из следующих элементов: Φ — фотосинтеза, X — хемосинтеза и усвоения диоксида углерода гетеротрофными организмами, A — поступления аллохтонного органического вещества с притоками и грунтовыми водами, $И$ — поступления из иловых толщ. Расход органического вещества из озера складывается следующими элементами: $Д$ — деструкцией, $С$ — стоком из озера, $О$ — осаждением на дно.

Пример ориентировочного баланса суммарного количества органического вещества (в виде $C_{орг}$) для Ладожского озера, по данным Н. Ф. Соловьевой, приведен в табл. 8.5.

Как видно из табл. 8.5, несмотря на наличие в озере автохтонной продукции органического вещества, его приток в озеро значительно превышает вынос. По мнению О. А. Алекина, часть органического вещества переходит в донные отложения, но большая часть минерализуется. Согласно расчетам Г. Ф. Расплетиной, до 70 % поступающего в озеро фосфора удерживается в нем в результате процессов седиментации.

Содержание биогенных веществ в озерах меняется по сезонам, достигая максимума в зимнее время, когда процесс фотосинтеза почти прекращается, а минерализация органических остатков в иле продолжается. Минимум содержания биогенных веществ наблюдается в вегетационный период. Это особенно четко проявляется в озерах с интенсивно протекающими процессами образования и разложения органического вещества.

Таблица 8.5

Речной приток в Ладожское озеро и сток из него органических веществ
в виде $C_{орг}$ и биогенных элементов, тыс. т

Состав- ляющие баланса	$C_{орг}$	Si	Fe	Азот		Фосфор		Сум- ма
				NO_3^-	NH_4^+	мине- раль- ный	орга- ниче- ский	
Речной приток	1043,7	159,21	30,76	4,55	10,16	0,79	2,04	2,83
Сток	662,2	91,44	8,41	8,19	5,44	0,35	2,10	2,45
р. Невы								
Разность	381,5 (36)	67,77 (42)	22,35 (72)	-3,64 (80)	4,72 (46)	0,44 (55)	-0,06 (3)	0,38 (13)

Примечание. В скобках приведена разность в процентах от притока.

В озерах присутствуют главным образом газы атмосферного происхождения (O_2 , N_2 , CO_2), а также газы биохимического происхождения, образующиеся в результате разложения органических остатков в придонных слоях озера. Особое значение в газовом режиме озер имеет кислород. Он поступает в воду не только из атмосферы, но и образуется в самом озере в результате процессов фотосинтеза. Содержание растворенного кислорода тесно связано с явлениями создания и деструкции органического вещества, а его режим отражает динамику водных масс и условия их водообмена в озере.

Расходование кислорода идет на всех глубинах, но особенно интенсивно в донных отложениях. Поэтому общей характерной чертой распределения кислорода в вертикальном разрезе является уменьшение его содержания с глубиной (см. пример на рис. 8.6). Отклонение от „нормального” разреза зависит от ряда условий: трофности озера, термической стратификации, морфологии озера (особенно глубины), степени его проточности, грунтового питания, мощности иловых отложений и характера происходящих в них процессов.

В соответствии с представлениями О. А. Алекина рассмотрим режим кислорода двух наиболее характерных случаев: большого глубокого олиготрофного озера и небольшого мелкого евтрофного озера.

В глубоких озерах по сравнению с мелкими обычно наблюдаются более низкие температуры, значительно более короткий период высоких температур в летний период. Оба этих обстоятельства отрицательно влияют на интенсивность течения биологических процессов. Если к тому же озеро олиготрофное, то режим растворенно-

го кислорода определяется главным образом физическими факторами — температурой и давлением. Поэтому в таких озерах зимой содержание кислорода наибольшее, а летом — наименьшее. Распределение кислорода по глубине будет зависеть от температуры воды (рис. 8.4, 8.7).

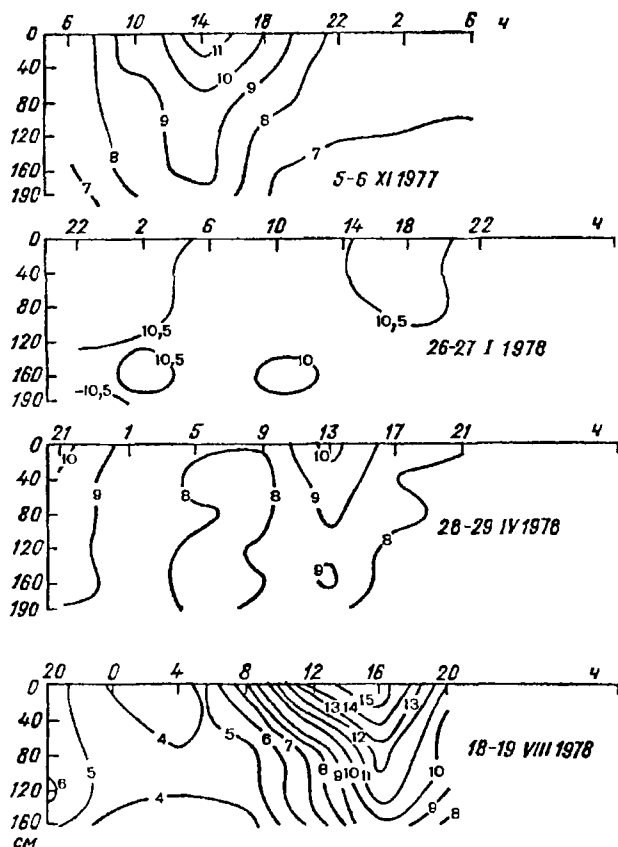


Рис. 8.6. Суточные колебания концентрации растворенного кислорода (мг/л) в озере Касумигаура (Япония), в различные сезоны (по Х. Секи)

В сравнительно неглубоких озерах с хорошо развитой органической жизнью влияние биологических процессов на сезонные изменения газов часто настолько велико, что значение растворимости газов отходит на второе место и температура имеет значение только как фактор, определяющий условия перемешивания массы воды озера.

Для неглубоких озер характерны не только сезонные изменения состава газов в воде, но и суточные колебания. Суточный ход наи-

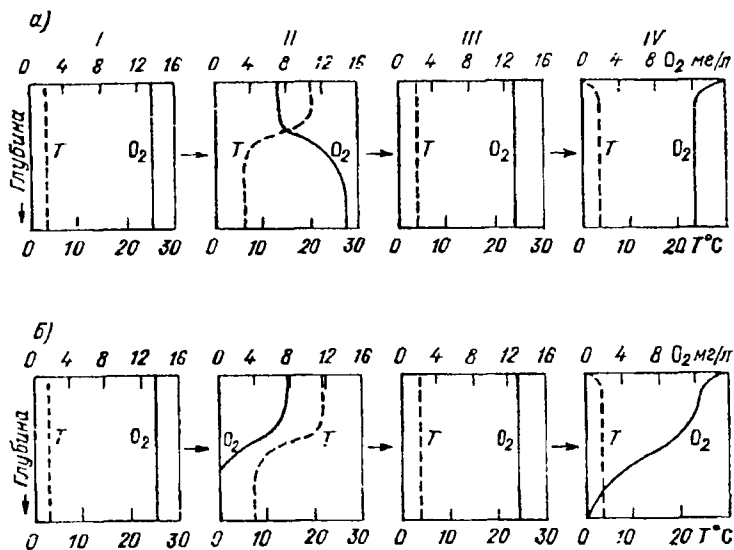


Рис. 8.7. Идеализированное распределение температуры и растворенного кислорода в олиготрофном (а) и евтрофном (б) озерах. Увеличение концентрации O_2 с глубиной в олиготрофном озере летом обусловлено более высокой растворимостью O_2 при более низких температурах (по Р. Вецелю)

I — весенний водообмен, II — летняя стратификация, III — осенний водообмен, IV — зимняя стратификация

более ярко выражен в хорошо прогреваемых евтрофных озерах, особенно в летний период. Это явление можно наблюдать также в прибрежных мелководных частях больших и средних озер, в местах, где в теплый период происходит активное развитие водорослей.

8.2. Химический состав вод солоноватых и соляных озер

Общепринято называть соляными озера с минерализацией 35 ‰ и выше. Эта граница между солоноватыми и соляными озерами как раз соответствует концентрации солей в океанической воде. Следовательно, соляными озерами называются такие, содержащие солей в водах которых равно или более содержания солей в океанической воде. Верхний предел указать невозможно, так как он зависит от степени растворимости солей, температуры воды и других факторов. Встречаются озера, воды (рассолы) которых имеют соленость до 300 ‰ и более. Озера называются соляными, а не солеными потому, что в воде (рассоле) содержатся разнообразные

соли и вкус ее может быть и горьковато-соленым, и горьким. Соляные озера называются еще минеральными, их рассолы используются для лечебных целей.

Солоноватые озера, как и соляные, распространены в области недостаточного увлажнения — в сухих степях, полупустынях и пустынях. Солоноватые озера могут быть полупроточными и бессточными. Химический состав их вод существенно отличается от химического состава воды питающих их рек. В солоноватом озере вода подвергается испарительному концентрированию, при этом происходят изменения в соотношении главных ионов, а следовательно, изменение ее химического состава. В процессе концентрирования в воде происходит частичное выпадение солей в осадок.

К категории крупных солоноватых озер относятся Балхаш, Иссык-Куль и Аральское море. Химический состав вод этих озер:

оз. Балхаш, западная часть

$$M_{1,5} = \frac{SO_4 42 Cl 34 HCO_3 24}{Na 61 Mg 32 Ca 7};$$

оз. Балхаш, восточная часть

$$M_{5,1} = \frac{SO_4 44 Cl 38 HCO_3 18}{Na 69 Mg 30 Ca 1};$$

оз. Иссык-Куль

$$M_{5,8} = \frac{SO_4 48 Cl 48 HCO_3 4}{Na 68 Mg 26 Ca 6};$$

Аральское море

$$M_{10,3} = \frac{Cl 58 SO_4 39 HCO_3 3}{Na 59 Mg 25 Ca 16}.$$

По преобладающим ионам вода перечисленных озер является хлоридно-сульфатной или сульфатно-хлоридной, а по катионному составу магниевно-натриевой. Химический тип воды озер Балхаш и Иссык-Куль — второй. Аральское море занимает промежуточное положение между вторым и третьим типами.

Расчет химического баланса бессточного солоноватого озера представляет собой весьма сложную задачу. Поскольку бессточное озеро речного стока не имеет, его основная расходная часть заключается в выпадении солей в осадок. При минерализации рассматриваемых трех озер 1,5—10,3 ‰ возможно выпадение из воды слаборастворимых карбонатов — кальцита $CaCO_3$, доломита $CaMg(CO_3)_2$.

и более растворимого гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (в Аральском море). Методика расчета количества солей, выпадающих в осадок в солоноватом озере, разработана недостаточно. Значение этой составляющей было учтено М. Н. Тарасовым при подсчете солевого баланса оз. Балхаш (табл. 8.6).

Озеро Балхаш является весьма сложным оригинальным водным объектом. Как всякое бессточное озеро в пустыне, Балхаш должен быть соленым, поэтому довольно низкая минерализация его вод представляется на первый взгляд парадоксальной. По выражению академика Л. С. Берга, оз. Балхаш — это географический парадокс. Расчеты показывают, что современные значения солёности могли быть достигнуты в течение нескольких десятков лет, в то время как возраст озера исчисляется тысячелетиями. Однако озеро продолжает оставаться преимущественно пресным и только его восточная часть является солоноватой. Разгадка этого явления заключается в особенностях конфигурации озера. Необычайно длинная береговая линия Балхаша сравнительно с его площадью изрезана многочисленными заливами. Как в прошлом, так и в настоящее время эти заливы играют роль опреснителей; некоторые из них отчленились и превратились в соляные озера. На Каспии аналогичную роль до сооружения дамбы выполнял залив Кара-Богаз-Гол.

Озеро Балхаш представляет собой наглядный пример хорошо выраженной неоднородности ионного состава, формирующейся под воздействием ряда факторов, из которых ведущее значение имеет климат. Главный источник водного питания озера — р. Или — впадает в его западную часть, которая содержит пресную и слабо солоноватую воду. Начиная от устья р. Или и далее к северо-востоку под действием испарения минерализация озерной воды непрерывно увеличивается и на протяжении 600 км возрастает в семь раз.

Как видно из приведенных формул химического состава, минерализация воды в западной части Балхаша 1,5 ‰, в восточной — 5,1 ‰. Минерализация растет за счет увеличения концентрации хлоридов и сульфатов, а относительное содержание гидрокарбона-

Таблица 8.6

Солевой баланс оз. Балхаш (средние годовые значения за 1931—1956 гг.)

Приход	млн. т	%	Расход	млн. т	%
Речной приток	4,07	71,0	Выпадение карбонатов	3,14	54,6
Подземный приток	1,35	23,6	Отпущивание заливов и инфильтрация в берега	2,06	36,2
Поступление из атмосферы	0,31	5,4	Прирост солей	0,53	9,2
Всего	5,73	100,0	Всего	5,73	100,0

тов кальция при этом уменьшается, то есть в результате пересыщения водного раствора $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ происходит выпадение из раствора карбонатов, по-видимому, в форме кальцита CaCO_3 .

Соляные минеральные озера территории СНГ распространены в полосе степей Азово-Черноморского побережья и Прикаспия, в полупустынях Средней Азии, Казахстана, на пустынно-степных просторах Западной Сибири и Забайкалья. Соляные озера делятся на три класса: содовые (или карбонатные), сульфатные, хлоридные.

1. **Содовые, или карбонатные, озера.** Характерным для этого типа озер является наличие соды (NaHCO_3 , Na_2CO_3), полностью отсутствующей в остальных типах озер. Кроме соды в рассолах карбонатных озер содержатся также поваренная соль (NaCl) и сернокислый натрий (табл. 8.7). В летнее время вследствие испарения рапы в содовых озерах могут осаждаться сода, поваренная соль и тенардит (безводный сернокислый натрий). Зимой ввиду сильного охлаждения рапы осаждаются другие соли: десятиводная сода ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) и мирабилит ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$).

Природные содовые образования являются экономически выгодным источником добычи соды. Однако содовые минеральные озера в природе встречаются редко. Они известны в Казахстане, Западной Сибири, Бурятии и Читинской области.

2. **Сульфатные озера.** Химический состав этого класса озер характеризуется высоким содержанием сернокислых солей натрия и магния (Na_2SO_4 , MgSO_4) (табл. 8.8). В летнее время в этих озерах может происходить садка тенардита, мирабилита и астраханита ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

Садка солей на сульфатных озерах при резком континентальном климате происходит главным образом в осенне-зимнее время, причем мирабилит садится только при низких температурах. Рапа сульфатных озер имеет горько-соленый вкус. Это наиболее распространенный в природе тип соляных озер. К нему принадлежат преимущественно озера с речным соленаккоплением (Ажбулат в Приир-

Таблица 8.7

Химический состав (%) рассолов содовых озер (карбонатный тип)

Соль	Кулундинская степь		Восточная Сибирь	
	Танатар I	Танатар II	Доронинское	Хатачай
CaCO_3	0,20	0,05	Нет	0,07
MgCO_3	0,07	0,03	Нет	0,01
Na_2CO_3	76,0	36,9	15,47	8,37
NaHCO_3	8,3	7,82	13,85	10,07
NaCl	15,5	9,92	0,38	5,32
NaCl	39,2	29,5	7,14	32,94
Сумма	139,0	84,2	36,8	56,7

Таблица 8.8

**Химический состав (‰) рассолов озер сульфатного типа
(Центральный Казахстан)**

Соль	Ажбулат	Кашкан-Тениз	Мералды	Терсаккан
NaCl	206,0	201,0	264,0	206,0
MgCl ₂	Нет	Нет	31,9	36,8
Na ₂ SO ₄	81,7	41,6	Нет	Нет
MgSO ₄	51,9	48,9	9,5	43,3
CaSO ₄	0,7	Нет	0,6	0,3
Сумма	345,7	291,5	305,2	286,4

тысье, Карасор в Центральном Казахстане, Аралсор и Аралтюбесор в Прикаспийской низменности). К сульфатному типу принадлежал до сооружения дамбы и залив Кара-Богаз-Гол. Озера рассматриваемого типа представляют практический интерес для добычи сульфата натрия (мирабилит, тенардит), а также поваренной соли.

3. *Хлоридные* озера. В составе рапы этих озер преобладают хлориды натрия и магния; иногда содержится много хлористого кальция (CaCl₂). Отличительной особенностью химического состава озер хлоридного типа является присутствие в их рапе хлоридов кальция. Озера такого типа встречаются редко. На территории СНГ они имеются в Прикаспийской низменности (оз. Баскунчак) и в других районах (табл. 8.9). К этому же классу относится Мертвое море. Из озер хлоридного типа добывается в основном поваренная соль.

По происхождению соляные озера делятся на две группы: 1) озера морского происхождения и 2) озера материкового, или континентального, происхождения. К первым относятся озера, отшнуровавшиеся от моря, являющиеся бывшими заливами, бухтами, лиманами и т. д. Соленакпление в них идет либо за счет концентрирования морской воды, проникающей в озеро через узкие

Таблица 8.9

Химический состав (‰) рассолов озер хлоридного типа

Соль	Заволжье — Баскунчак	Центральный Казахстан		
		Экибастуз	Киякты	Кипчак
NaCl	167,0	194	200,3	80,9
KCl	8,0	Не опр.	Не опр.	Не опр.
MgCl ₂	101,0	4,3	4,4	20,7
CaCl ₂	28,0	7,5	8,5	1,6
CaSO ₄	1,5	1,8	1,9	1,0
Ca(HCO ₃) ₂	0,3	0,3	0,2	0,2
Сумма	305,8	207,9	215,4	104,4

горловины, либо путем фильтрации морской воды через песчаные перемычки, которые отделяют озера от моря. Уровни этих озер вследствие испарения обычно ниже уровня моря. Такие озера встречаются в Крыму и в прибрежной полосе Каспийского моря.

Ко второй группе относятся озера, котловины которых образовались на суше. Стекающие в континентальные бессточные озера воды ручьев, рек и дождевых потоков вносят в них массу солей. Кроме того, солевое питание может идти за счет грунтовых вод, выходящих в виде ключей на дне озерной котловины. Поверхностные и подземные воды заимствуют соли из почв и горных пород посредством их растворения и выщелачивания. Подавляющее число соляных озер на территории стран СНГ относится ко второй группе.

Для образования соляных озер необходимы следующие условия: 1) сухой климат пустыни и полупустыни, где относительная влажность воздуха очень мала, осадки незначительны (не более 100—200 мм в год), а испаряемость велика; 2) наличие областей водно-солевого питания или в виде моря, или значительных площадей водосбора, сложенных разнообразными породами; 3) наличие достаточно крупных изолированных бессточных водоемов, куда поступают воды, но откуда убыль влаги совершается только через испарение.

Важно отметить, что соляное самосадочное озеро представляет собой месторождение особого рода, в котором накопление солей совершается непрерывно, и поэтому при оценке этих месторождений следует принимать во внимание не только запасы солей в озере, но и скорость восстановления запасов.

8.3. Химический состав вод водохранилищ

К водохранилищам относятся искусственные водоемы, характеризующиеся слабой проточностью. Важной особенностью водохранилищ является также то, что управление запасами воды в них осуществляется с помощью специальных инженерных сооружений (подъемных щитов, насосных станций и др.).

Водохранилища отличаются от прудов и своими объемами. В США к водохранилищам относят водоем, регулируемая емкость которого превышает 6,1 млн. м³ (5 тыс. акрофут). В большинстве стран Западной Европы, как и в нашей стране, обычно к водохранилищам относят искусственные водоемы с объемом воды более 1 млн м³. Водоемы, имеющие меньший полезный объем, называют прудами.

В настоящее время на территории стран СНГ имеется около 4000 водохранилищ с объемом более 1 млн м³, что составляет 13 % общего числа и 20 % суммарного объема всех водохранилищ мира.

Наибольшее количество крупных водохранилищ сооружено в районах Восточной Сибири и Дальнего Востока (Братское, Красноярское, Иркутское и др.). В мире сейчас уже создано около 2500 крупных водохранилищ, объем которых превышает 100 млн м³.

Водохранилища систематизируются по различным признакам: генезису, географическому положению, размерам, конфигурации, глубине, термическому режиму, водообмену и т. д. Важными классификационными признаками являются также гидрохимический и гидробиологический режимы водохранилищ.

А. Б. Авакян и В. А. Шаратов по генетическому признаку выделяют: 1) водохранилища в долинах рек, перегороженных плотинами (в том числе расположенные на временных водотоках); 2) зарегулированные озера (озера-водохранилища); 3) наливные водохранилища; 4) водохранилища в местах выхода грунтовых вод и в карстовых районах; 5) водохранилища, созданные в прибрежных участках моря и эстуариях (отделенные дамбами).

Во всем мире наибольшее количество водохранилищ расположено в долинах рек, перегороженных плотинами. Из них самое большое по площади — Вольта (Гана) — 8480 км², а по объему — Братское (Россия) — 169,3 км³. Запасы воды 20 наиболее крупных водохранилищ на территории стран СНГ представлены в табл. 8.10. Подавляющее большинство водохранилищ характеризуется водами с невысокой и умеренной минерализацией. Только в аридных областях возможно увеличение минерализации вод до 10—15 ‰.

Гидрокарбонатные воды преобладают в водохранилищах лесной зоны и лесостепи, сульфатные — в южной части лесостепи и в степной зоне, хлоридные и хлоридно-сульфатные — в полупустынях. М. А. Фортунатов разработал классификацию водохранилищ по степени окрашенности воды на примере водохранилищ Волжского каскада (табл. 8.11).

Известно, что цветность воды обусловлена наличием в ней органических веществ преимущественно растительного происхождения (гуминовые, фульвокислоты и др.). В целом химический состав вод водохранилищ зависит в первую очередь от состава вод рек, наполняющих и питающих эти водохранилища. После заполнения водохранилищ могут происходить изменения в составе вод. Установление динамического равновесия вследствие уменьшения скорости перехода в воду органических веществ из затопленной почвы и растительности после заполнения водохранилища зависит от физико-географических условий территории, на которой создано водохранилище. Пример представлен на рис. 8.8. В наименьшей степени изменяются общая минерализация вод и соотношения между главными ионами.

После заполнения водохранилищ через определенный период времени наступает физико-химическое равновесие, которое может

Таблица 8.10

Запасы воды в наиболее крупных водохранилищах на территории стран СНГ (по К. П. Воскресенскому)

Водохранилище	Река	Площадь водного зеркала, км ²	Глубина, м		Объем, км ³	Сток из водохранилища, м ³ /год
			максимальная	средняя		
Братское	Ангара	5470	106	32,5	169,3	90,5
Красноярское	Енисей	2000	105	36,2	73,3	91,4
Куйбышевское	Волга	6450	32	8,9	58,0	241
Бухтарминское	Иртыш	5490	80	9,8	49,6	18,8
Волгоградское	Волга	3117	41	9,7	31,4	241
Рыбинское	"	4550	30,4	5,6	25,4	31,1
Цимлянское	Дон	2700	35	8,8	23,8	21,0
Каховское	Днепр	2155	24	8,4	18,2	51,1
Мингечаурское	Кура	605	75	26,6	16,1	12,3
Кременчугское	Днепр	2250	20	6,7	13,5	47,7
Камское	Кама	1915	30	6,1	12,2	93,8
Новосибирское	Обь	1070	28	8,2	8,8	54,9
Горьковское	Волга	1591	22	5,6	8,8	53,2
Шекснинское	Шексна	1670	16,9	3,9	6,5	—
Кайраккумское	Сырдарья	513	25	8,0	4,1	15,6
Днепровское	Днепр	410	53	8,0	3,3	51,8
Киевское	"	922	14,5	4,0	3,7	43,2
Днепродзержинское	"	557	16	3,9	2,4	49,2
Угличское	Волга	249	23,2	4,8	1,2	11,9
Иваньковское	"	327	18	3,3	1,1	8,5

Таблица 8.11

Классификация водохранилищ по степени окрашенности воды (по М. А. Фортунатову)

Группа	Степень окрашенности	Цветность, ...°
1	Почти лишенные окраски	<20
2	Слабоокрашенные	20—30
3	Среднеокрашенные	40—50
4	Интенсивно-окрашенные	60—99
5	Темно-окрашенные	100—200
6	Исключительно темно-окрашенные	>200

нарушиться в результате сезонных колебаний притока речных вод (для крупных водохранилищ), а также вследствие воздействия других факторов — поступления грунтовых вод и вод со склонов водохранилища, выпадения осадков на площадь зеркала водохранилища, потери воды за счет инфильтрации и испарения, ледообразования, расходования воды на хозяйственные нужды. Влияние перечисленных факторов в большей степени сказывается на водохранилищах с малым объемом воды. Например, за счет ледообразования минерализация воды некоторых мелководных водоемов Северного Кавказа, по данным И. М. Кореновской, в отдельные годы к концу зимы может увеличиться на несколько десятков процентов. По результатам исследования П. П. Воронкова на Рыбинском водохранилище минерализация льда составляет около 20 % минерализации воды, из которой он образовался. По данным Н. А. Амиргалиева, минерализация льда на двух водохранилищах, сооруженных на р. Ишим, была следующей: в Вячеславском водохранилище 72—115 мг/л, в Сергиевском водохранилище 46,9—71,0 мг/л; минерализация подледной воды составляла соответственно 421—424 и 549—656 мг/л. Амиргалиевым установлено, что в процессе ледообразования из воды переходило в ледовый покров первого водохранилища 22,0 %, второго — 9,7 % солей, содержащихся в воде. Отношение минерализации льда к минерализации исходной воды тем выше, чем меньше минерализация исходной воды.

Неравномерно распределение минерализации и по толщине льда. Так, минерализация поверхностных слоев льда на Воткинском водохранилище в 3,3 раза, а на Камском — в 8 раз больше, чем в нижних слоях. При этом сверху вниз увеличивается относительное содержание хлоридных ионов и уменьшается содержание

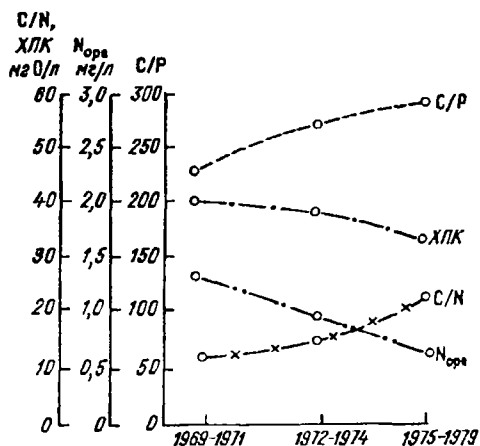


Рис. 8.8. Концентрация органических веществ в воде Вилкойского водохранилища в различные периоды после заполнения

гидрокарбонатных ионов. М. И. Кривенцовым и М. Н. Тарасовым (1976) предложена эмпирическая формула зависимости минерализации льда от минерализации воды:

$$\Sigma \text{и}_\text{л} = 0,13 \Sigma \text{и}_\text{в} - 0,02, \quad (8.16)$$

где $\Sigma \text{и}_\text{л}$ — минерализация льда (в среднем по всей толще); $\Sigma \text{и}_\text{в}$ — минерализация воды водоема перед началом ледообразования.

Степень изменчивости состава вод водохранилищ зависит также от физико-географических условий территории, на которой оно создано. Если водохранилище находится в зоне избыточного увлажнения и имеет постоянный сток, изменения в химическом составе его вод незначительны (водохранилища Рыбинское, Клязьминское, Ивановское и др.).

Если водохранилище создано в аридной зоне, изменения в составе вод могут быть более заметными. Зарегулирование стока рек Казахстана — р. Ишим (Вячеславское, Сергиевское водохранилища) и р. Тобол (каскад из пяти водохранилищ) — привело к заметным изменениям в их гидрохимическом режиме: к снижению минерализации и сглаживанию ее резких внутригодовых колебаний, изменению соотношения между главными ионами (Н. А. Амиргалиев). Каскадное расположение малых водохранилищ в условиях аридной зоны наиболее глубоко отразилось на режиме фосфатов — существенно изменилась форма миграции фосфора. Вниз по каскаду происходит не только рост концентрации общего фосфора, но и увеличение доли растворенного фосфора, что связано с осаждением взвешенных веществ в последовательно расположенных водохранилищах (табл. 8.12).

Важную роль в изменении химического состава воды играет испарение с поверхности водохранилищ, а также процессы вымывания солей из почв и пород, выстилающих ложе водохранилищ. В аридных зонах земного шара с поверхности водохранилищ может испаряться слой воды до 2000 мм/год. Характерным примером являются водохранилища Африки. Здесь из семи крупнейших водо-

Таблица 8.12

Содержание фосфора в воде водохранилищ на р. Тобол
(по Н. А. Амиргалиеву)

Водохранилища	$P_{\text{общ}}, \text{мг/л}$	$P_{\text{раств}}, \%$	$P_{\text{взв}}, \%$	$P_{\text{раств}}/P_{\text{взв}}$
Желкуарское	0,023—0,039	5—13	87—95	0,2
Верхнетобольское	0,012—0,052	6—33	67—94	0,3
Кзылжарское	0,011—0,040	8—36	64—92	0,2
Каратомарское	0,024—0,102	9—75	25—91	1,8
Амангельдинское	0,033—0,155	64—89	11—36	4,4

хранилищ (Насер, Кариба, Кабора, Басса, Вольта, Каинджи, Косу) ежегодно испаряется объем воды, равный 35 км^3 . Это почти равно объему такого крупного водохранилища, как Волгоградское ($31,45 \text{ км}^3$).

В водохранилищах северных областей скорости перехода в воду минеральных и органических веществ невелики и динамическое равновесие не наступает иногда несколько десятилетий (рис. 8.9).

Определим характер изменения во времени состава вод водохранилищ при их создании.

Выделение органических и биогенных веществ из остатков затопленной растительности обычно носит затяжной характер. Общую массу этих веществ (M) можно описать функцией времени (t) с помощью выражения

$$M = M_{\text{орг}} (1 - e^{-kt}), \quad (8.17)$$

где $M_{\text{орг}}$ — максимальное значение общей массы органических и биогенных веществ, которая может перейти в воду, кг; k — константа скорости разложения остатков затопленной растительности, 1/год.

Константа скорости разложения затопленной растительности пропорциональна среднегодовой температуре, то есть ее значение для аридной зоны будет больше, чем для зоны избыточного увлажнения. Соответственно для северных областей значение константы скорости разложения будет минимальным.

Основываясь на уравнении (8.10), определим изменение общей массы органических и биогенных веществ в водохранилище в единицу времени как сумму:

веществ, выделяющихся из остатков затопленной растительности — $kM_{\text{орг}}e^{-kt}$;

веществ, поступающих с водосбора (Q_c), с осадками (Q_p), от антропогенного воздействия (Q_a); ($Q_{cp} + Q_p + Q_a$);

стока из водохранилища, с объемным расходом воды (Q_w).

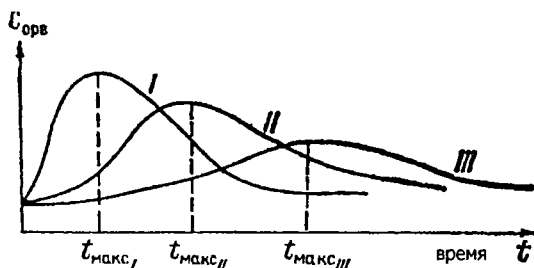


Рис. 8.9. Схема установления динамического равновесия $C_{\text{орг}}$ в водохранилищах после их заполнения в зависимости от физико-географических условий

I — аридные области; II — зоны избыточного увлажнения;
III — северные области

Аналогично тому, как это сделано в уравнении (8.13), для определения изменения концентрации органических и биогенных веществ в водохранилище по $C_{\text{орг}}$ запишем уравнение интегрального баланса масс в единицу времени. Преобразовав его для единицы объема воды, получим неоднородное дифференциальное уравнение 1-го порядка:

$$\frac{dC_{\text{орг}}}{dt} + \frac{Q_w}{V} C_{\text{орг}} = \frac{(Q_c + Q_p + Q_a)S_p}{V} + \frac{kM_{\text{орг}}}{V} e^{-kt}, \quad (8.18)$$

где V — объем водохранилища; S_p — разность между значениями массы органических и биологических веществ ($C_{\text{орг}}$), образующихся и разрушающихся в единицу времени.

Решением этого уравнения будет выражение, определяющее изменение концентрации органических и биогенных веществ в воде водохранилища во времени:

$$C_{\text{орг}} = \frac{(Q_c + Q_p + Q_a)S_p}{Q_w} + \frac{M_{\text{орг}}}{Q_w/k - V} \left(e^{-kt} - e^{-(Q_w/V)t} \right). \quad (8.19)$$

Для определения момента времени, соответствующего максимальной концентрации органических и биогенных веществ в водохранилище, продифференцируем полученное выражение для $C_{\text{орг}}$ и приравняем результаты дифференцирования к нулю. Преобразовав уравнение (8.19), получим:

$$t_{\text{макс}i} = \frac{\ln((V/Q_w)k_i)}{k_i - Q_w/V}. \quad (8.20)$$

Изменение $C_{\text{орг}}$ во времени показано на рис. 8.9. Более пологая кривая (III) соответствует меньшей скорости разложения остатков затопленной растительности, то есть более северным районам создания водохранилища. Соответственно в более северных районах момент времени максимальной концентрации $C_{\text{орг}}$ наступит позже, то есть $t_{\text{макс}I} < t_{\text{макс}II} < t_{\text{макс}III}$. При этом соотношение констант будет следующим: $K_I > K_{II} > K_{III}$.

Смещение в водохранилищах речных вод с разной минерализацией приводит к осреднению химического состава воды. После сооружения каскада днепровских водохранилищ, по наблюдениям А. И. Денисовой, амплитуда колебания концентрации главных ионов сократилась — нижний предел увеличился, а верхний уменьшился.

Изучение баланса поступающих и убывающих химических ингредиентов водохранилищ на Днепре показало, что в суммарном

притоке наибольшая доля (60 % органических и 41 % минеральных соединений) приходится на речной сток основной питающей реки. На втором месте находится сток с сельхозугодий, приносящий до 44 % минеральных форм азота и фосфора. Много растворенных веществ, главным образом органических, поставляет в воду разлагающаяся биомасса организмов (до 36 %). Донные отложения дают 5—11 % органических соединений и 10—15 % минеральных. Высшая водная растительность при разложении поставляет до 0,8 % органических и до 3,4 % минеральных соединений. Ливневый сток с водосборной площади дает до 2 % минеральных компонентов, атмосферные осадки — до 1,7 %, промышленные и хозяйственно-бытовые сточные воды — до 0,8 % органических и минеральных веществ.

В суммарном расходе веществ основная статья убыли — сток через плотину (до 53 %). Далее следуют: поступления в донные отложения (до 39 %), минерализация веществ до конечных продуктов (до 23 %), утилизация веществ планктоном и некоторые другие составляющие.

Преобладающей формой азота в воде днепровских водохранилищ является NH_4^+ . Наибольшие концентрации растворенного минерального фосфора наблюдаются во внутрикаскадных водохранилищах, наименьшие — в верхнем (Киевском). В последнем водохранилище значительная часть фосфора сорбируется взвешенными веществами (гидроксидом железа, гуминовыми кислотами) или соединяется с ионами Fe^{2+} и Ca^{2+} , образуя нерастворимые комплексные соединения. При создании водохранилищ в воде уменьшилась концентрация Fe^{2+} по сравнению с той, которая была в Днепре. Около 40 % железа в водохранилищах аккумулируется в донных отложениях за счет седиментационных процессов. Установлено также, что Mn^{2+} в воде днепровских водохранилищ встречается в максимальных концентрациях (0,5—0,8 мг/л) в зимний период, причем в наибольших количествах в придонных слоях. Донные отложения в некоторых случаях могут служить источником вторичного загрязнения этим элементом водной толщи.

Формирование газового состава вод водохранилищ происходит под влиянием многочисленных факторов. На основе наблюдений за газовым режимом водохранилищ Днепра А. И. Денисова заключает, что в первые годы существования водохранилищ наибольшее влияние на газовый режим оказывает дно вследствие бурного протекания процессов разложения растительного и почвенного покрова затопленного ложа. При этом большое количество кислорода (до 30 %) расходуется на окисление органических веществ, смытых с затопленных территорий. Это нередко приводит к дефициту кислорода в придонных слоях воды. На содержание в воде растворенного

CO_2 влияют в основном процессы фотосинтеза и другие биохимические процессы.

Обеднение воды CO_2 может наблюдаться также при выделении его в атмосферу. Это чаще всего происходит при повышении температуры воды в летнее время и в дневные часы, что обуславливает сезонные и суточные циклы колебания CO_2 . Максимальные концентрации CO_2 в воде (до 60 мг/л) наблюдаются в зимний период. Соответственно с изменением содержания CO_2 изменяется и значение pH воды, которое зависит от состояния карбонатного равновесия. Максимальные значения pH (9,7) характерны для лета, минимальные (7,0) — для зимы. Особенно сильно изменяется газовый режим водохранилищ в летнее время. В этот период на состав растворенных газов (главным образом O_2 и CO_2) влияют не только суточные колебания температуры и изменение структуры водных масс, но и увеличение биомассы водорослей.

Массовое развитие отдельных представителей живых организмов, к которым относятся, в частности, синезеленые водоросли, вызывает процесс „цветения” воды. Цветение воды в водохранилищах и других водных объектах является формой евтрофирования, свидетельствующей о нарушении экологического равновесия в водоеме. Наиболее интенсивное цветение воды в водохранилищах наблюдается обычно в первые 3—4 года после их создания.

Условиями, способствующими цветению воды, являются: 1) неустойчивость экосистемы или наличие факторов, способствующих нарушению равновесия в экосистеме водоема; 2) повышенные концентрации биогенных веществ, главным образом азота и фосфора; 3) слабый водообмен; 4) сильное нагревание воды летом; 5) дефицит кислорода в воде.

Цветение воды наблюдалось в первые годы существования почти 80 % водохранилищ мира, расположенных в различных географических зонах. Оно может быть вызвано развитием не только синезеленых, но и других типов водорослей. Например, в северных районах, где нет интенсивного летнего прогревания воды, цветение происходит главным образом за счет развития диатомовых водорослей.

В процессе жизнедеятельности водоросли выделяют в воду органические кислоты, аминокислоты, пептиды, полисахариды, эфирные масла, карбонильные соединения, эндотоксины и другие биологически активные вещества. Погибая, водоросли погружаются на дно, после чего начинается их распад. При этом в воду поступают фенолы, меркаптаны, алифатические кислоты и некоторые другие соединения, делающие эту воду непригодной для питья и ядовитой для гидробионтов.

В разлагающихся скоплениях синезеленых водорослей — пятнах „цветения” — содержание минеральных форм биогенных ве-

ществ увеличивается в 5—10 раз, органических — в 20—50 раз по сравнению с их содержанием в обычной „цветущей” воде. Отношение C/N снижается в 4—5 раз (табл. 8.12).

В последние десятилетия цветение воды наблюдается не только в водохранилищах, но и во многих озерах и внутренних морях вследствие влияния хозяйственной деятельности человека. Этот процесс антропогенного евтрофирования отмечен в Великих американских озерах (Эри, Мичиган, Гурон), озерах Канады, Швеции, Швейцарии (Цюрихское, Женевское), Венгрии (Балатон), в Балтийском, Азовском и Черном морях. Для борьбы с цветением водоемов предложены различные меры, в том числе продувание водной толщи кислородом, разведение растительноядных рыб, выращивание тростника на мелководьях, применение химических средств (например, медного купороса), ограничение поступления биогенных элементов в водохранилища, очистка дна от погибших водорослей и другие. Однако эффективность этих мер, за исключением отдельных случаев, еще недостаточно высока.

Формирование состава вод водохранилищ во многом зависит от степени активности процессов *самоочищения*. Под самоочищением

Таблица 8.12

Изменение содержания биогенных и органических веществ при массовом развитии (цветении) и разложении синезеленых водорослей

Показатель	Содержание веществ			Отношение содержания в пятне цветения и вне его
	в зоне цветения (вне пятна)	в пятне цветения	максимальное значение	
NH_4^+ , мг N/л	0,03—0,95	2,0—3,0	3,5	4—115
$\text{N}_{\text{орг}}$ общ, мг/л	0,8—4,2	10,0—55,0	125	30—150
$\text{N}_{\text{орг}}$ раств, мг/л	0,6—2,5	3,0—21,0	30	12—50
PO_4^{3-} раств, мг/л	0,05—0,10	0,25—0,40	0,55	5—10
$\text{P}_{\text{орг}}$ общ, мг/л	0,25—0,42	0,5—4,8	8,9	20—35
$\text{P}_{\text{орг}}$ раств, мг/л	0,14—0,26	0,4—4,3	5,0	20—35
Перманганатная окисляемость, мг O/л	10—22	25—80	245	10—25
Бихроматная окисляемость (фильтрованная вода), мг O/л	25—35	45—140	175	5—7
Бихроматная окисляемость (не фильтрованная вода), мг O/л	30—50	100—540	1 135	20—40
$\text{C}_{\text{орг}}$ общ, мг/л	10—20	40—200	425	20—40
$\text{C}_{\text{орг}}$ раств, мг/л	9—13	17—50	65	5—7
C/N	6,0—8,5	4—5	3,5	0,4—0,6

понимают совокупность всех природных процессов в загрязненных водах, направленных на восстановление первоначальных свойств и состава воды. Потенциальные возможности водоема к самоочищению определяются такими процессами, как седиментация, разбавление и разложение сложных органических веществ.

Седиментация (осадконакопление) в водохранилищах по мере приближения к плотинам приводит к осветлению воды, уменьшению цветности, минерализации и бактериальной загрязненности. Водохранилища действуют как гигантские отстойники. Отстой воды способствует также постепенному уменьшению запахов, вызванных процессами синтеза и распада органических веществ. Так, в воде Клязьминского водохранилища интенсивность запаха уменьшается в 2—3 раза по сравнению с водой р. Клязьмы, в Фархадском водохранилище бактериальная загрязненность уменьшается в 10 раз в межень и в 20—40 раз в паводок по мере движения воды по водохранилищу.

Фактор разбавления для процессов самоочищения в водохранилищах имеет меньшее значение, чем для рек. Так как водохранилища обладают ограниченными возможностями самоочищения за счет разбавления, в них нередко образуются застойные зоны, куда не проникают свежие порции речных вод. В таких зонах в придонных слоях (на глубине 3—5 м) возникает дефицит кислорода и ослабляются процессы самоочищения.

Самоочищению вод способствует разложение органических веществ. Активную роль при этом играют различные микроорганизмы. В процессе жизнедеятельности они окисляют и минерализуют сложные органические соединения, которые превращаются в минеральные вещества, газы, воду. Чем больше гидробионтов в воде, тем интенсивнее могут протекать процессы самоочищения. Кроме того, важное значение имеют температура воды, степень перемешивания водных масс и насыщенность кислородом. Замечено, например, что в расширенных участках волжских водохранилищ деструкция органических веществ происходит в 2—3 раза медленнее, чем в суженных участках, где скорости течения более высокие. Скорость самоочищения в холодных водах Байкала, Братского водохранилища и других водоемов Севера и Сибири намного ниже, чем в водохранилищах Дона, Днепра и Волги.

Вследствие усиливающегося антропогенного загрязнения процессов самоочищения становится недостаточно для поддержания высокого качества воды. Специфика водохранилищ (невысокая проточность, небольшие глубины, наличие застойных зон и др.) способствует накоплению в них загрязняющих веществ, поступающих со сточными водами сельскохозяйственного производства, целлюлозно-бумажной, химической, нефтеперерабатывающей и других видов промышленности. Например, самоочищающая спо-

способность Сызранского плеса Саратовского водохранилища от органических веществ (по БПК₂₀) и нефтепродуктов даже при своем максимуме в летний период составляет всего 25—50 %. В остальные периоды года она уменьшается до 3—13 %. Нередки в донных отложениях водохранилищ зоны с высокой концентрацией токсичных веществ, которые могут вызвать процесс вторичного загрязнения воды. На процессы самоочищения отрицательное влияние оказывает тепловое загрязнение, связанное с поступлением теплообменных вод от атомных и тепловых электростанций.

Глава 9

ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА
ПОДЗЕМНЫХ ВОД

Подземные воды — это природные воды, залегающие в земной толще ниже поверхности земли. Подземная гидросфера связана с поверхностной. Чем ближе к поверхности земли находятся водоносные горизонты, тем, как правило, более тесной является эта связь. Подземные и поверхностные воды составляют части единой системы вод нашей планеты (гидросферы), о которой писал В. И. Вернадский.

Единство вод планеты определено историческим прошлым гидросферы, которая, как и атмосфера, образовалась в результате выплавления и дегазации вещества мантии. В последующем это единство сохранилось вследствие взаимообмена, совершающегося между поверхностными и подземными водами в течение всей геологической истории Земли. Этот водообмен как элемент общего круговорота воды в природе весьма активен и в настоящее время.

Среди всех типов подземных вод большинством исследователей выделяется два основных типа: грунтовые воды и напорные (артезианские) воды. В особую группу могут быть выделены минеральные воды. Грунтовые воды в наибольшей степени связаны с поверхностными водами суши и более подвижны, чем напорные воды глубоких водоносных горизонтов.

9.1. Грунтовые воды

Грунтовые воды — это воды первого от поверхности земли водоносного пласта, залегающего на выдержанном водоупоре. Сверху водоносный пласт, заключающий грунтовую воду, обычно не перекрыт водоупорной породой, и воды могут иметь свободную поверхность. Вследствие этого они в большинстве случаев характеризуются отсутствием напора, и уровень воды в скважинах при вскрытии грунтовых вод устанавливается на той глубине, на которой встречены эти воды.

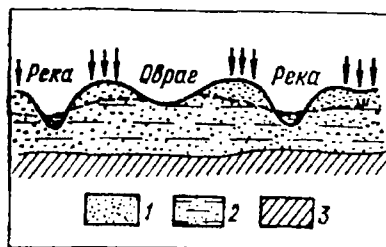
Поверхность грунтовых вод называется зеркалом. Ниже зеркала поровое пространство пласта заполнено водой. Оно является зоной насыщения. Выше зеркала, в зоне аэрации, часть порового пространства содержит атмосферный воздух (иногда с примесью других газов). В зоне аэрации грунтовая вода может скапливаться на линзообразных, обычно глинистых, пластах ограниченной протяженности, образуя *верховодку*. Запасы вод верховодки, за редким исключением, незначительны и подвержены резким сезонным колебаниям.

В зависимости от наклона глинистого водоупора, на котором залегают грунтовые воды, они приобретают способность двигаться к зонам разгрузки или дренажа. Такие движущиеся воды образуют *грунтовый поток*. В тех случаях, когда грунтовые воды залегают в блюдцеобразных или иной формы водоупорных понижениях подземного рельефа, они образуют *бассейны грунтовых вод*. Уровень грунтовых вод в бассейнах горизонтален, в грунтовых потоках уровень имеет наклон.

Если проследить за поверхностью грунтовых вод на большой территории, то можно заметить, что она имеет волнистую форму и в общих чертах повторяет форму земного рельефа, хотя наблюдаются и отклонения от этой закономерности (рис. 9.1).

Уровень грунтовых вод сильно зависит от гидрометеорологических факторов (температуры воздуха, атмосферного давления и количества выпадающих осадков). В сухое и засушливое время года он понижается, во влажное и дождливое повышается. Грунтовые воды непосредственно связаны с поверхностными водами (реками, озерами, водохранилищами, прудами).

Рис. 9.1. Соотношение рельефа земной поверхности с уровнем грунтовых вод
1 — песок, 2 — песок водоносный, 3 — глина



Для формирования запасов и химического состава грунтовых вод речных долин особенно большое значение имеет их связь с водами рек. В районах избыточного увлажнения речные долины, сложенные обычно аллювиальными или флювиогляциальными отложениями, служат зонами дренажа (разгрузки) грунтовых вод. Здесь грунтовый поток направлен к реке и грунтовые воды питают воды рек. В засушливых областях, наоборот, речные воды, фильтруясь в проницаемые породы, слагающие ложе реки, нередко обеспечивают основное питание горизонтам грунтовых вод. Возможен и более сложный случай, когда река питает грунтовые воды на одном берегу и дренирует их на другом (рис. 9.2).

Вследствие тесной связи вод рек с грунтовыми водами изменение расхода воды в реке и положения уровня вызывает ответные колебания уровня и запасов грунтовых вод. В период паводков происходит пополнение запасов грунтовых вод и повышение их уровня, в межень — может наблюдаться обратная закономерность.

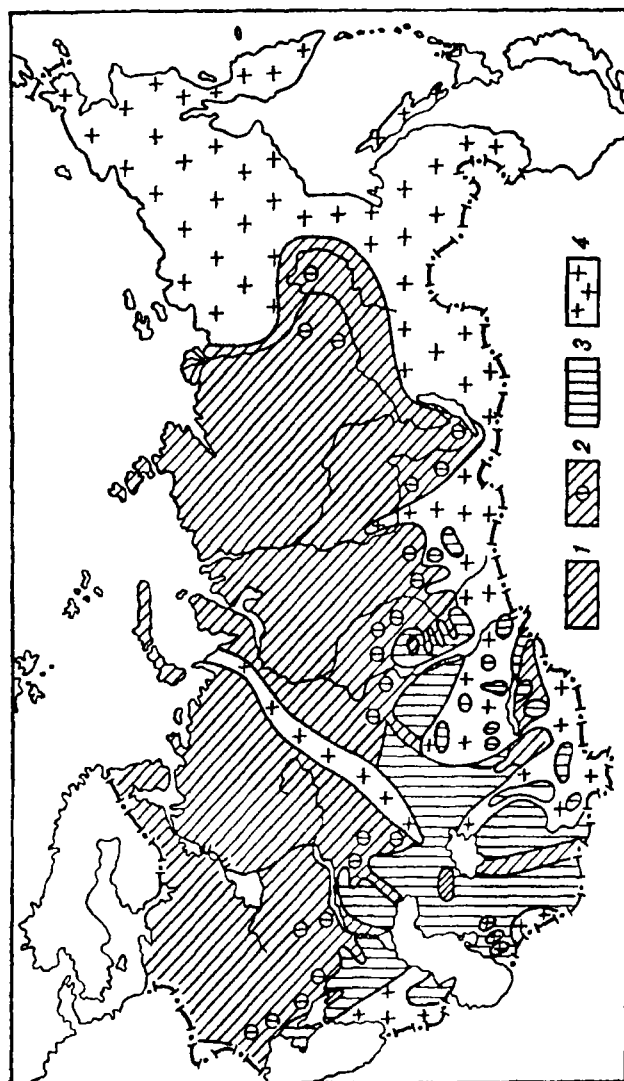


Рис. 9.3. Карта-схема грунтовых вод территории стран СНГ и Балтии (по Г. Н. Каменскому)
 1 — грунтовые воды выщелачивания, 2 — грунтовые воды выщелачивания с интрузиональными участками вод континентального засоления, 3 — грунтовые воды континентального засоления, 4 — грунтовые воды выщелачивания горных пород

фатно-хлоридные и хлоридные. В условиях континентального засоления происходит интенсивное испарение поверхностных вод, которые в этих районах также минерализованы. Состав воднорастворимого органического вещества обеднен, его концентрация не превышает 20—25 мг/л. В этих водах происходит более полное разложение растительных и животных остатков, попадающих в грунтовые воды с поверхностным стоком. Воды обычно бесцветны, рН превышает 7. Нередко воды обогащены Вг, В, I, F и некоторыми другими микроэлементами.

В распределении вод аридных областей по составу и минерализации большую роль играют такие факторы, как рельеф и состав водоносных пород. В. С. Самариной при изучении Прикаспийской низменности было установлено существенное различие в составе грунтовых вод в пределах отрицательных форм рельефа: палин, балок, речных долин и соров. Например, под палинами (понижениями площадью до нескольких сотен квадратных метров и глубиной

Таблица 9.1

Средний химический состав подземных вод зоны гипергенеза, мг/л
(по С. Л. Шварцеву, с изменениями)

Показатель	Грунтовые воды выщелачивания в областях					Грунтовые воды континентального засоления	Средний состав подземных вод зоны гипергенеза
	тропических и субтропических	многолетне-мерзлых пород	умеренного климата	горных	среднее		
HCO ₃	96,50	98,80	212,00	120,00	132,00	344,00	174,00
SO ₄ ²⁻	8,87	5,88	14,70	18,30	11,90	328,00	75,10
Cl ⁻	10,60	5,58	10,90	6,13	8,30	202,00	47,00
NO ₃ ⁻	1,87	0,61	1,43	2,76	1,67	10,40	3,41
F ⁻	0,42	0,19	0,37	0,29	0,32	0,97	0,45
NO ₂ ⁻	0,07	0,03	0,08	—	0,06	0,50	0,14
Na ⁺	13,90	9,46	23,80	9,85	13,90	172,00	45,50
Ca ²⁺	16,60	20,80	37,30	29,80	26,10	115,00	43,90
Mg ²⁺	8,07	6,36	10,50	8,54	8,37	59,40	18,60
K ⁺	2,11	1,15	3,04	1,20	1,94	15,20	4,59
NH ₄ ⁺	0,07	0,79	0,44	0,37	0,42	1,11	0,56
SiO ₂	21,90	9,63	14,30	15,20	15,30	26,00	17,40
Сумма ионов	181,00	159,00	328,00	202,00	220,00	1273,0	431,00
CO ₂ (своб.)	63,10	12,40	20,00	8,11	25,90	26,30	26,00
C _{орг}	4,99	35,00	25,00	10,00	—	25,00	—
N _{орг}	—	—	0,33	—	1,03	—	0,98
pH	6,40	6,68	6,82	7,11	6,75	7,50	6,92

до 1 м), через которые происходит питание грунтовых вод, зеркало вод располагается выше окружающих участков, и пресные воды в таких понижениях занимают центральные, наиболее углубленные части. Минерализация вод (до 35 г/л) нарастает к периферии по мере углубления пластов. Меняется и состав вод — от гидрокарбонатного через сульфатный к хлоридному.

В сорах (более глубоких понижениях), служащих часто местным базисом эрозии для грунтовых вод примыкающих участков, наоборот, в центре углубления образуются наиболее концентрированные воды (с минерализацией до 200 г/л). По вертикали вниз и к периферии минерализация вод уменьшается до 35 г/л и менее. На участках образования и скопления рассолов распространены солончаки, имеющие состав $\text{Cl}-\text{SO}_4-\text{Na}$ или $\text{SO}_4-\text{Cl}-\text{Na}$.

В грунтовых водах встречается разнообразная микрофлора. Геохимическая и гидрохимическая обстановка (рН, Eh , температура, содержание солей) влияет на развитие тех или иных видов микроорганизмов. Питательной средой для этих организмов служит органическое вещество, растворенное в воде. От его количества и вида зависит интенсивность развития бактерий. Как отмечает В. М. Швец, в пресных грунтовых водах общее число бактерий колеблется в пределах десятков (реже сотен) тысяч на 1 мл воды, причем число жизнеспособных (живых) клеток достигает 100 %. Наиболее интенсивно в этих водах развиваются гнилостные бактерии и сапрофиты. Первые разлагают белковые вещества с образованием H_2S и H_2 . Вторые развиваются на глюкозо-пептонной среде с образованием CO_2 . Кроме указанных бактерий, в пресных грунтовых водах обнаруживаются водородоокисляющие, десульфуризирующие, денитрифицирующие, разлагающие клетчатку, метанообразующие и другие бактерии.

Наличие бактерий в грунтовых водах является главной причиной появления в них специфических газовых компонентов. Кроме газов атмосферного происхождения (O_2 , N_2 , CO_2 и др.), которые попадают в грунтовые воды в результате водообмена с поверхностными водами, жизнедеятельность микроорганизмов приводит к образованию в грунтовых водах H_2S , H_2 , CH_4 , CO_2 и некоторых других газов. В отдельных редких случаях могут возникнуть небольшие скопления, например, H_2S и CH_4 .

В связи с тем, что грунтовые воды залегают близко к поверхности земли, они легко загрязняются. Основными видами загрязнения являются: коммунально-бытовое, промышленное, химическое и сельскохозяйственное (удобрения, пестициды, отходы животноводческих комплексов), а также радиоактивное. Признаками загрязнения грунтовых вод служит появление в них специфических ионов и компонентов. Например, присутствие в повышенных количествах нитрит-иона и иона аммония может свидетельствовать о

проникновении бытовых и фекальных стоков, наличие хлорорганических и фосфорорганических соединений — о фильтрации с пестицидов, обнаружение в воде трития и других радиоактивных веществ может указывать на радиоактивное загрязнение и т. д.

Загрязнение подземных вод сопровождается различными геохимическими последствиями — изменениями миграционных форм химических элементов, концентраций элементов, окислительно-восстановительных условий, а также возникновением новых типов вод, в том числе техногенных гидрогеохимических провинций нитратных и аммонийных грунтовых вод в сельскохозяйственных регионах. Изменение миграционных форм элементов может обуславливать приобретение ими новых биохимических свойств. В частности, при снижении Eh подземных вод менее токсичные NO_3^- , As (V) трансформируются в более токсичные формы NH_4^+ , As (III). Особая потенциальная опасность связана с развитием процессов метилирования многих тяжелых металлов и накоплением в подземных водах, например, метилированных соединений ртути $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$; мышьяка $(\text{CH}_3)_4\text{As}$; свинца $(\text{CH}_3)_2\text{Pb}$; олова $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ и др.

В настоящее время в загрязненных подземных водах количество наименований обнаруживаемых органических веществ достигло нескольких десятков тысяч; многие из них активно вступают в процессы комплексообразования. Важной проблемой охраны подземных вод от загрязнения является исследование условий, способных геохимически противостоять поступающим загрязняющим веществам и переводить их в твердую фазу. Основой буферности подземных вод является их способность сохранять оптимальные Eh — pH-состояния, которые препятствуют накоплению в них компонентов антропогенного происхождения. Как следует из результатов специальных гидрогеохимических исследований, подземные воды могут обладать высокой буферностью в отношении многих неорганических компонентов за исключением минеральных соединений азота, и значительно меньшей — в отношении органических веществ.

Источники поступления загрязняющих веществ в грунтовые воды должны быть ликвидированы или изолированы.

9.2. Напорные (артезианские) воды

К напорным (артезианским) относят воды, находящиеся в водопроницаемых пластах, перекрытых сверху и подстилаемых снизу водоупорными породами, и повсеместно обладающие напором. Силами, обеспечивающими напор таких вод, могут служить:

давление гидростатического столба, или гидростатическое давление (если водоносный пласт выходит на дневную поверхность, где происходит его питание);

давление всей толщи горных пород от поверхности земли до водоносного пласта (геостатическое давление);

тектонические напряжения, возникающие в толще пород в результате движения пластов;

перекристаллизация минералов горных пород;

некоторые другие геологические процессы.

При вскрытии напорных скважин уровень воды в этих скважинах устанавливается выше глубины вскрытия пласта. При больших напорах скважины фонтанируют.

Основной формой залегания напорных вод являются *водонапорные (артезианские) бассейны*. Они могут иметь различные строение и условия водообмена. Водонапорный бассейн представляет собой совокупность водонапорных пластов, залегающих в крупных понижениях подземного рельефа — синклинальных структурах. В водонапорных бассейнах выделяют три характерные области: питания, создания напора и разгрузки (рис. 9.4). В отдельных артезианских бассейнах области питания и создания напора могут совпадать.

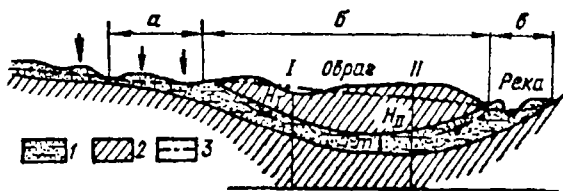


Рис. 9.4. Схема строения артезианского бассейна (по А. М. Овчинникову, с изменениями)

a — область питания и создания напора, $б$ — область распространения напора, $в$ — область разгрузки; 1 — водоносные породы; 2 — водоупорные породы; 3 — пьезометрический уровень; H_1 и H_{II} — пьезометрические напоры в сечениях I и II; m — мощность артезианского водоносного горизонта. Стрелками в пласте показано направление движения артезианских вод

Область питания — часть водонапорного бассейна, в пределах которой происходит инфильтрация поверхностных и атмосферных вод в пласт. В водонапорных бассейнах с активной динамичностью подземных вод область питания располагается на наиболее высоких гипсометрических отметках.

Область создания напора — это часть водонапорного бассейна, где подземные воды приобретают напор. Здесь они находятся под давлением массы воды, фильтрующейся в пласт в области питания,

или под давлением, создаваемым другими указанными выше причинами. Из области создания напора воды движутся к зонам разгрузки, где, как правило, давление наименьшее.

Область разгрузки — места выхода пласта на поверхность земли на более низких гипсометрических отметках, чем область питания, или участки пласта, где происходит переток вод в другие водоносные горизонты. Особо можно отметить искусственные очаги разгрузки подземных вод, которыми являются водозаборы, то есть скважины, эксплуатирующие водонапорные пласты.

Подземная вода представляет собой очень сложную физико-химическую систему, находящуюся в подвижном (динамическом) равновесии с окружающей средой, то есть с породами, которые она насыщает в тот или иной момент времени. Среди разнообразных факторов, влияющих на химический состав подземных вод и его изменение по разрезу, огромное значение имеет динамика этих вод, определяющая зависимость гидрогеохимической зональности от гидрогеодинамической. Эта зависимость подтверждена ведущими гидрогеологами в этой области (С. Р. Крайнов, В. М. Швец). М. Е. Альтовский выразил ее следующим образом: минерализация воды по вертикали обратно пропорциональна скорости движения воды в водоносных слоях.

В земной коре к настоящему времени вскрыты напорные воды на глубинах 7—9 км, где давление превышает $(10 \dots 13) \cdot 10^7$ Па, а температура 350 °С. Уникальная Кольская сверхглубокая скважина показала наличие соленых вод и рассолов на глубинах до 12 км.

Напорные воды, так же как и грунтовые, характеризуются разнообразием химического состава. Обычно выделяют воды пресные (с минерализацией до 1‰), солоноватые (до 10 ‰), соленые (до 35 ‰) и рассолы (более 35 ‰). По некоторым классификациям к рассолам относятся воды с минерализацией более 50 ‰. Диапазон изменения минерализации вод напорных горизонтов весьма велик: от нескольких долей грамма до 650 г на 1 л.

Пресные воды встречаются в области питания, где происходит инфильтрация вод поверхностного стока в пласты, а также в зоне создания напора, если в этой зоне происходит активный водообмен (зона активного водообмена, по Н. К. Игнатовичу), то есть движение вод от области питания к области разгрузки. По составу эти воды обычно $\text{HCO}_3 - \text{Ca}$, $\text{HCO}_3 - \text{SO}_4 - \text{Ca}$, $\text{SO}_4 - \text{HCO}_3 - \text{Ca}$ и близки к составу поверхностных вод (речных, озерных). В пресных водах нередко присутствуют микроэлементы (Sr, Li, Mn, Fe, Si, Al, Ca, Ni и др.), причем характерным является наличие широкого спектра этих элементов при их низкой концентрации (единицы и доли миллиграмма на литр). Могут встречаться радиоактивные элементы (уран, радий) и радиоактивный газ радон, образующийся при распаде радия.

Органическое вещество пресных напорных вод по видовому составу и концентрации близко к таковому в грунтовых водах. Воды напорных пластов в меньшей степени подвержены загрязнению с поверхности и вследствие этого содержат меньше бактерий. Общая концентрация $C_{орг}$ в пресных водах колеблется в пределах 15—30 мг/л.

В пресных напорных водах растворены газы атмосферного происхождения (O_2 , N_2 , CO_2 , H_2 , благородные газы и др.), в подчиненном отношении находятся другие газы (H_2S , CH_4), которые присутствуют не повсеместно.

Солоноватые воды более разнообразны по химическому составу. Они могут относиться к гидрокарбонатному, сульфатному, реже к хлоридному классу. Разнообразен и катионный состав: могут преобладать Ca^{2+} , Na^{2+} и Mg^{2+} . В водонапорных бассейнах солоноватые воды залегают обычно в зоне замедленного водообмена (зона затрудненной циркуляции, по Н. К. Игнатовичу). Они встречаются на различных глубинах (например, могут проникнуть по тектоническим нарушениям) в зависимости от геологического строения региона. Пространственно очень часто солоноватые воды занимают промежуточное положение между пресными и солеными. В газовом составе этих вод по сравнению с пресными уменьшается доля компонентов атмосферного происхождения и увеличивается содержание газов глубинного и микробиологического генезиса (CO_2 , H_2S). Вблизи нефтяных и газовых залежей солоноватые воды могут содержать в повышенных количествах CH_4 , C_2H_6 и другие углеводородные компоненты.

Соленые воды и рассолы занимают основной объем подземной гидросферы. По генезису это воды высокой минерализации, преимущественно седиментационные и смешанные. Реже они представляют собой инфильтрационные рассолы выщелачивания легкорастворимых солей ($NaCl$, KCl , $CaCl_2$ и др.). Эти соли могут присутствовать в недрах в виде пропластков, мощных пластов, штоков или находиться в рассеянном виде. При формировании рассолов исходной может быть как морская захороненная вода, так и инфильтрационная или смешанная. Соленые воды и рассолы занимают в подземной гидросфере зону наиболее затрудненного водообмена (зона застойной водной среды, по Н. К. Игнатовичу). Здесь водообмен совершается в течение миллионов лет, а скорости движения вод исчисляются сантиметрами и миллиметрами в год. Подземный сток в этой зоне проявляется лишь в масштабах геологического времени. Воды высокой и сверхвысокой минерализации (иногда до 500—600 г/л) характерны для закрытых гидрогеологических структур, лишенных связи с областью питания и имеющих весьма затрудненную разгрузку, в том числе и рассеянную через водоупорные пласты.

В анионном составе соленых вод и рассолов обычно преобладает Cl^- , в катионном — Na^+ и Ca^{2+} . В подчиненном отношении находятся ионы SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , Mg^{2+} , K^+ . Согласно С. И. Смирнову, статистически обработавшему данные о распространенности хлоридных вод в некоторых водонапорных бассейнах на территории СНГ, в составе таких вод доминируют хлориды натрия. Исключение составляют рассолы с высокой соленостью (более 300 ‰). В них кальций и магний преобладают над натрием.

Хлоридные воды высокой минерализации встречаются не только в геологических структурах, где распространены хемогенные осадки (каменная соль, ангидриты, гипсы и др.), но и в структурах, лишенных заметных скоплений солей. Они обнаружены в Ангаро-Ленском, Иркутском, Прикаспийском, Волго-Уральском, Предкавказском, Западнотуркменском, Днепровско-Донецком и других водонапорных бассейнах. Обычно подземные рассолы тяготеют к наиболее погруженным частям бассейнов (глубины 3—5 тыс. м). Несколько реже они встречаются и на меньших глубинах.

В качестве примеров можно привести некоторые данные по составу рассолов:

Ангаро-Ленский бассейн (усредненный состав) —

$$M_{320-500} \frac{\text{Cl } 98-100}{\text{Ca } 50-75 \text{ Na } 5-40 \text{ Mg } 5-20};$$

$$M_{500} \frac{\text{Cl } 98-100}{\text{Ca } 75-85 \text{ Mg } 10-15 \text{ K } 3-5 \text{ Na } 2-4};$$

Ореховская опорная скважина (Куйбышевская область) —

$$M_{260} \frac{\text{Cl } 100}{\text{Ca } 53 \text{ Na } 40 (\text{Mg } 7)};$$

Якутский бассейн —

$$M_{382} \frac{\text{Cl } 99}{\text{Ca } 71 \text{ Mg } 12 (\text{Na} + \text{K}) 7};$$

Предкавказский бассейн
скважина Тарумовская —

$$M_{193} \frac{\text{Cl } 100}{\text{Na } 83 \text{ Ca } 13 \text{ K } 3 \text{ Mg } 1};$$

скважина Перекрестная —

$$M_{71} = \frac{\text{Cl } 99}{\text{Na } 89 \text{ Ca } 10 \text{ Mg } 1};$$

Северо-Американская платформа (скважина Бей-Сити) —

$$M_{642} = \frac{Cl\ 99}{Ca\ 90\ Mg\ 5\ K\ 5}.$$

Последний пример характеризует подземную воду, максимально минерализованную из всех вскрытых в настоящее время в недрах земли.

В составе соленых вод и рассолов нередко содержатся разнообразные микроэлементы; наиболее часто встречаются бром, иод, литий, калий, рубидий, цезий, медь, цинк, стронций, радий, барий и др. Повышенные концентрации микроэлементов в водах могут возникать иногда под влиянием скоплений полезных ископаемых. Так, вблизи рудных месторождений нередко формируются водные ореолы рассеяния некоторых элементов, находящихся в рудах (Pb, Cu, Li, Zn, V и др.).

Для соленых вод и рассолов глубоких водоносных горизонтов характерно наличие определенных газов, формирующихся под действием биохимических, термokatалитических процессов, радиоактивного распада, а также поступающих из атмосферы и мантии.

В водах закрытых гидрогеологических структур превалируют метан (реже этан, пропан), сероводород, углекислый газ, азот. Как правило, в меньшем количестве находятся благородные газы, в основном гелий и аргон, а также водород и радон. Метан и другие углеводородные газы образуются в основном в результате биохимических и химических термokatалитических процессов преобразования органического вещества, рассеянного в горных породах. Сероводород в водах глубоких горизонтов может быть генетически различным. На небольших глубинах при температурах менее 100 °C он преимущественно биохимического происхождения. В условиях повышенных температур, где биохимические процессы затухают, H₂S образуется за счет термokatалитического преобразования серосодержащих органических и неорганических веществ. Различна и геохимическая история диоксида углерода, который может образоваться как биохимическим, так и термokatалитическим путем. Азот имеет преимущественно биохимический генезис. Инертные газы и водород поступают в основном с больших глубин по зонам тектонических нарушений.

Как видим, соленые воды и рассолы исключительно разнообразны по набору макро- и микрокомпонентов, общей минерализации, составу растворенных газов. Это разнообразие обусловлено влиянием природных факторов, действовавших в течение длительного времени при формировании химического состава этих вод.

Проблема формирования хлоридных соленых вод и рассолов представляет не только теоретический, но и практический интерес. Эти воды являются источником получения в промышленных масштабах многих элементов (брома, иода, лития и др.). Между тем генезис вод глубоких горизонтов является, по-видимому, весьма сложным процессом, вследствие чего вопрос о происхождении хлоридных вод продолжает оставаться наиболее дискуссионным в гидрохимии.

Хлоридные воды имеют две генетические модификации:

1) хлоридные воды, а иногда и рассолы со слабовыраженным преобладанием Cl^- над суммой $\text{Na}^+ + \text{Mg}^{2+}$, с незначительным содержанием Ca^{2+} и микрокомпонентов;

2) хлоридные воды и рассолы преимущественно кальциевые или натриево-кальциевые, содержащие высокие концентрации брома и других микрокомпонентов.

Происхождение этих двух модификаций различное. Первые чаще всего образуются в результате катионного обмена. Генезис вторых значительно более сложный. Между указанными разновидностями часто встречаются хлоридные воды промежуточного состава и смешанного генезиса.

9.3. Минеральные воды

Минеральными водами называются природные воды, которые в силу специфических особенностей своего состава (физических или химических) оказывают благотворное лечебное воздействие на организм человека. Большинство минеральных вод являются подземными, иногда они заполняют соляные озера. К минеральным относятся воды Мирового океана.

Наиболее известные и популярные в нашей стране минеральные воды приведены в табл. 9.2.

Минеральные лечебные воды предназначены для внутреннего (питьевого) и наружного использования. В соответствии с ГОСТ 13273—88 питьевые воды подразделяются на лечебно-столовые с минерализацией от 1 до 10 г/л и лечебные с минерализацией от 10 до 15 г/л; при наличии в лечебных водах мышьяка, бора и других биологически активных компонентов минерализация не должна превышать 10 г/л. В отдельных случаях в зависимости от химического состава допускается применение лечебных вод с более высокой минерализацией, превышающей 15 г/л.

В настоящее время ГОСТом нормируется содержание специфических биологически активных компонентов состава минеральных

Таблица 9.2

Различные типы минеральных вод (по А. М. Овчинникову)

Минеральные воды	Формула химического состава	Специфические компоненты
Углекислые воды		
Кисловодский нарзан	$M_{3,9} = \frac{\text{HCO}_3 \ 60 \ \text{SO}_4 \ 26 \ \text{Cl} \ 14}{\text{Ca} \ 56 \ \text{Na} \ 23 \ \text{Mg} \ 20}$	CO ₂ 1,9 г/л
Ессентуки-17	$M_{11,8} = \frac{\text{HCO}_3 \ 61 \ \text{Cl} \ 39}{\text{Na} \ 91}$	CO ₂ 2,3 г/л
Сероводородные воды курорта Сочи—Мацеста	$M_{26} = \frac{\text{Cl} \ 97 \ \text{HCO}_3 \ 2}{\text{Na} \ 79 \ \text{Ca} \ 14}$	H ₂ S 419 мг/л
Радоновые воды курорта Цхалтубо	$M_{0,8} = \frac{\text{SO}_4 \ 39 \ \text{HCO}_3 \ 34 \ \text{Cl} \ 27}{\text{Ca} \ 56 \ \text{Mg} \ 23 \ \text{Na} \ 21}$	Rn 13,5—20,3 Бк/л
Железосодержащие воды курорта Марциальные воды	$M_{0,4} = \frac{\text{SO}_4 \ 58 \ \text{HCO}_3 \ 40}{\text{Ca} \ 35 \ \text{Mg} \ 35 \ \text{Fe} \ 24}$	Fe 419 мг/л
Мышьяксодержащие воды курорта Зуби	$M_{5,6} = \frac{\text{SO}_4 \ 100}{\text{Ca} \ 30 \ \text{Fe} \ 22 \ \text{Mg} \ 17}$	H ₃ AsO ₄ 13 мг/л
Иодные воды курорта Нальчик	$M_{18} = \frac{\text{OI} \ 18}{\text{Na} \ 98}$	HBO ₂ 146 мг/л Br 44 мг/л I 5 мг/л

вод, в частности: CO₂ — 500 мг/л, H₂S(HS) — 10 мг/л, Fe — 20 мг/л, As — 0,7 мг/л, Br — 25 мг/л, H₂SiO₃ + HSi₃⁻ — 50 мг/л, H₂BO₂ + BO₃³⁻ — 50 мг/л и др. Регламентируется содержание ртути, свинца, хрома, фтора, селена и других компонентов, а также суммарное количество органических веществ. Состав и минерализация минеральных лечебных вод очень разнообразны. В больших пределах колеблется и температура воды источника (от 18—20 до 40 °С и более). Многочисленны вариации газового состава вод. Они бывают (по преобладающему компоненту) углекислые, сероводородные, азотные и метановые (табл. 9.3).

Почти все геохимические типы минеральных вод содержат то или иное количество различных органических веществ (табл. 9.4).

Существует несколько классификаций минеральных вод, базирующихся на разных принципах и подходах. В классификации А. М. Овчинникова используется принцип формирования минеральных вод в различных геохимических условиях: окислительных, восстановительных и метаморфических. Наиболее разнообразны

Таблица 9.3

**Состав растворенных газов углекислых вод района Кавказских
минеральных вод, % (по Г. В. Бунаковой, В. П. Щербак,
М. С. Каган и др.)**

Местонахождение (источник или скважина)	CO ₂	H ₂	O ₂	CH ₄	N ₂ и редкие газы	T °C	Общее со- держание газов, мл/л
г. Кисловодск (скв. 5/0)	95,83	Нет	0,59	Не обн.	3,58	14,0	1 342
г. Ессентуки (ист. 4)	97,30	"	Нет	0,50	2,20	13,0	476
г. Пятигорск (скв. 19)	94,20	"	"	Не обн.	5,80	60,0	249
г. Железноводск (ист. Славянов- ский)	97,56	"	0,69	"	1,75	54,0	168

Таблица 9.4

**Органические вещества, обнаруженные в минеральных
водах (по С. Р. Крайнову, В. М. Швецу)**

Органические вещества	Содержание, мг/л
Гуминовые кислоты	0,2—284
Битумы	0,1—16,9
Жирные кислоты	0,01—39,6
Нафтеновые кислоты	0,1—43
Аминокислоты	До 4,5
Масла	3,4—43
Спирторастворимые вещества	0,2—23,5
Сложные эфиры	1—3 моль/л
Эфирорастворимые вещества	1,5—50

разна первая группа, к которой относятся железо- и мышьяксо-
держащие воды, сульфатные, хлоридные, а также воды, содержащие
органические вещества. Вторая группа включает азотные термаль-
ные, метановые и сероводородные воды. Третья группа — это угле-
кислые воды, которые в соответствии с химическим составом под-
разделяются на несколько типов.

В. В. Иванов и Г. А. Невраев предлагают по ионному составу
минеральных вод выделять семь бальнеологических групп: 1 — без
специфических компонентов и свойств; 2 — углекислые; 3 — суль-
фидные (сероводородные); 4 — железистые, мышьяковистые и с
высоким содержанием Mn, Cu, Al и других элементов; 5 — бром-

ные, иодные и с высоким содержанием органических веществ; 6 — радоновые; 7 — кремнистые термы. Более подробное описание основных бальнеологических групп минеральных вод приводится в учебном пособии А. М. Никанорова, Е. В. Посохова (1985).

Часто минеральные воды содержат специфические компоненты в таком большом количестве, что становится рентабельной их добыча и переработка. Такие воды относятся к категории промышленных вод. Из них в разных странах извлекают поваренную соль, иод, бром, бор, литий, рубидий, германий, уран и другие вещества и соединения. В СНГ наиболее изученными являются иодобромные подземные воды, которые используются в технических и производственных целях на Северном Кавказе, в Азербайджане и в других районах.

Глава 10

ГИДРОХИМИЧЕСКАЯ ЗОНАЛЬНОСТЬ

Всюду в природе проявляется зональность. Широко известна климатическая зональность, а также зональность в распределении на земной поверхности флоры и фауны. Различают два основных типа зональности: *географическую*, или *горизонтальную* и *вертикальную*. Физико-географические зоны чередуются на поверхности Земли при передвижении в межрегиональном направлении. Поднимаясь на большие высоты в горы, можно фиксировать смену природных зон в горах; в атмосфере, воздушные массы различаются по своей плотности и, вероятно, по химическому составу, то есть вертикальную зональность. По мере углубления в недра Земли прослеживается геологическая зональность.

Создателем современного учения о географической зональности был русский ученый В. В. Докучаев, которому принадлежит открытие зональности всего природного комплекса в целом, а также его отдельных составляющих — процессов выветривания, почвообразования, растительного покрова и др.

Наглядным примером является зональность почв на земной поверхности, впервые описанная В. В. Докучаевым. Им выделены следующие природные зоны: тундра, таежная (дерново-подзолистая), черноземная и каштановая зоны пустынных степей, тропическая зона. По определению В. В. Докучаева, почвы есть результат совокупного, векового взаимодействия между водой, воздухом, горными породами, с одной стороны, растительностью и животными организмами и возрастом территории — с другой. Учение Докучаева о природных зонах было развито А. А. Григорьевым и М. И. Будыко, сформулировавшими периодический закон географической зональности. Факторы, определяющие зональность: годовой радиационный баланс земной поверхности, годовое количество атмосферных осадков, соотношение между указанным балансом и осадками (так называемый радиационный индекс сухости).

Климат — один из ведущих факторов почвообразования, влияющий на весь процесс и прямо, и косвенно. Перечисленные почвенные зоны отражают климатическую зональность. Различают климатические провинции со своими особыми климатическими чертами: экваториальные, тропические, субтропические, умеренные, холодные, пустынные. С точки зрения влияния на водные ресурсы важно различать аридный и гумидные климаты. Аридный, то есть пустынный, климат характеризуется высокими температурами и сильным испарением, во много раз превышающим количество выпадающих осадков. В аридных климатических условиях

формируются засоленные почвы (солончаки, солонцы) и грунтовые воды высокой минерализации. Гумидный климат, наоборот, характеризуется тем, что количество выпадающих осадков больше, чем испаряемость, и поэтому выпадающие осадки просачиваются в почву, создавая промывной режим; избыток воды стекает по поверхности в виде рек и ручьев. Почвы здесь хорошо промыты, содержат мало растворимых солей, а грунтовые воды обладают умеренной или низкой минерализацией.

На гидрохимическую зональность, кроме климатических условий и почвенного покрова, влияет и растительность. В направлении с севера на юг сменяются геоботанические зоны тундры, хвойных лесов, лиственных лесов, степей. Большие территории заняты сухими степями, полупустынями и пустынями.

Гидрохимическая зональность является частным случаем проявления общего закона зональности. Она свойственна грунтовым водам, то есть первому от поверхности водоносному горизонту, ясно прослеживается также у поверхностных и атмосферных вод. Все эти природные воды находятся под непосредственным воздействием физико-географических факторов: климатических, почвенных и геоботанических. Они взаимосвязаны и взаимодействуют друг с другом. Любая часть земной поверхности характеризуется закономерной группировкой рельефа, климата, вод, почвенного и растительного покрова и т. д. Ведущая роль, конечно, принадлежит климату. В соответствии с зональным изменением климата, почв, растительности происходят и зональные изменения в составе природных вод.

Сущность географической зональности в химическом составе природных вод состоит в том, что по мере продвижения с севера на юг наблюдается постепенное увеличение минерализации и закономерное изменение химического состава природных вод, то есть вырисовывается смена гидрохимических зон. Первопричиной этого является изменение климатических условий. Исключение составляют подземные воды, залегающие глубже грунтовых вод, и не подчиняющиеся закону географической зональности.

10.1. Зональность атмосферных и речных вод

Из всех природных вод наиболее быстрые и резкие изменения минерализации и химического состава во времени и пространстве наблюдаются у атмосферных осадков. Тем не менее, несмотря на неустойчивость, состав осадков является в общем характерным для данной местности и отражает тип ее географического ландшафта.

Пока мы не располагаем достаточной информацией для выделения гидрохимических зон атмосферных осадков, но можно утвер-

ждать, что более минерализованные осадки выпадают в области недостаточного увлажнения, а менее минерализованные — в области избыточного увлажнения. Средняя минерализация осадков на севере европейской части СНГ 10 мг/л, а на юге — 60 мг/л. Осадки морских побережий отличаются повышенной минерализацией и преобладанием хлоридов в составе вод, тогда как атмосферные осадки северной лесной зоны очень слабо минерализованы и содержат много органического вещества. Больше всего минеральных солей содержат в растворе гидрометеоры аридной зоны. Различные гидрохимические зоны четко прослеживаются на картах состава атмосферных осадков, приведенных в главе 6.

Гидрохимическая зональность наблюдается и у речных вод (рис. 10.1), несмотря на их большую динамичность и изменчивость минерализации по сезонам года. Сущность зональности заключается в том, что воды рек аридной зоны более минерализованы, чем воды рек гумидной зоны. Конечно, мы не заметим этого различия, если будем сравнивать случайные отрывочные данные. Но если оперировать средневзвешенными по водному стоку значениями минерализации речных вод, то высказанное положение полностью подтвердится. Средний химический состав речной воды для больших бассейнов на определенном отрезке времени является относительно постоянной величиной. Средняя годовая минерализация речных вод изменяется от 52 мг/л для влажных территорий до 344 мг/л для засушливых.

Такие крупные водные артерии, как Сырдарья, Амударья и Или, хотя и пересекают зоны полупустынь, имеют на всем протяжении пресные воды. Вследствие большой скорости течения воды в этих реках испарение сказывается на изменении минерализации в незначительной степени. Большое влияние на минерализацию вод оказывают засоленные почвы в период паводков. По этой причине иногда паводковые воды имеют большую минерализацию, чем меженные воды.

В наблюдаемый порядок размещения на поверхности Земли гидрохимических зон геологический фактор вносит существенные коррективы. Именно влиянием данного фактора объясняется появление в северных районах небольших соленых рек («солоновок») и озерков. Эти водоемы с «азональной» минерализованной водой образуются вследствие питания их солеными источниками, которые связаны с залегающими на некоторой глубине соляными залежами. Например, в районе Соликамского месторождения солей встречаются соленые озера и речушки.

Если сравнить между собой состав речных вод различных бассейнов, то мы, несомненно, обнаружим некоторые, иногда тонкие различия. Каждая река обладает своей гидрохимической индивидуальностью; главными факторами, формирующими химический

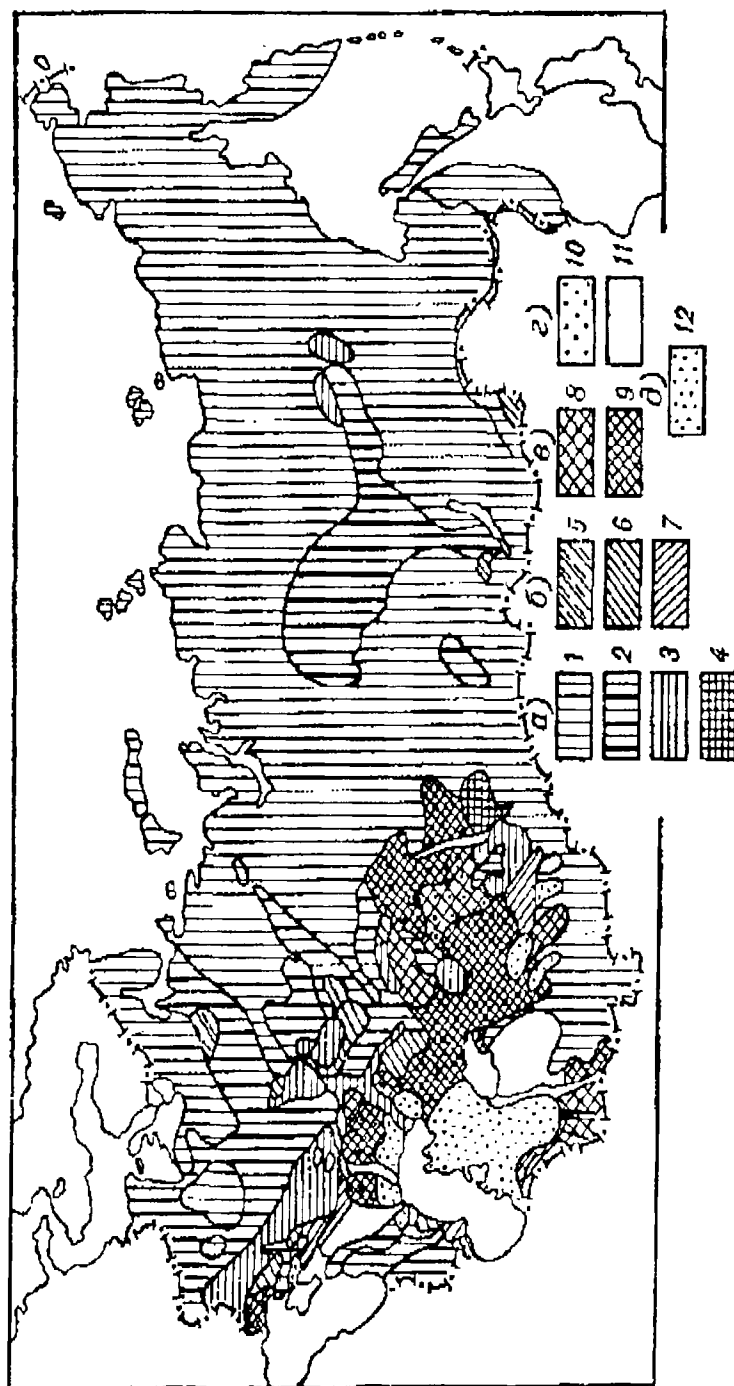


Рис. 10.1. Гидрохимическая зональность территории бывшего СССР для периода низких уровней воды в теплое время года (по О. А. Алекину)

а — воды карбонатного класса с суммой ионов (в мг/л): 1 — до 200; 2 — 200—500; 3 — 500—1000; 4 — более 1000; б — воды сульфатного класса с суммой ионов (в мг/л): 5 — 200—500; 6 — 500—1000; 7 — более 1000; в — воды хлоридного класса с суммой ионов (в мг/л): 8 — 500—1000; 9 — более 1000; г — речные воды: 10 — Na; 11 — Ca; 12 — бессточные области (12)

состав речных вод, являются состав пород и гидрогеологические условия в бассейне реки.

Таким образом, реки — это „продукт” не только климата, как считал известный русский географ А. И. Воейков, но и геологических и гидрогеологических условий их бассейнов.

10.2. Зональность озерных вод

Более ярко географическая зональность выражена, по-видимому, у озерных вод, которые вследствие замедленного водообмена в большой степени испытывают на себе влияние такого важного метеорологического фактора, как испарение. Благодаря этому обстоятельству в условиях аридного климата в области сухих степей, полупустынь и пустынь формируются соляные и самосадочные озера. Зона соляных озер в странах СНГ имеет огромное протяжение, она охватывает степи Азово-Черноморского побережья, Прикаспия, полупустыни Казахстана, Средней Азии, степные просторы Сибири и Забайкалья. Северная граница распространения соляных озер в Западной Сибири приблизительно совпадает с параллелью 55 °с. ш.

Соляные озера приурочены к бессточным замкнутым впадинам. Бессточность также является следствием засухливости. В подобную впадину со склонов поступают дождевые и талые воды, иногда грунтовые, но ввиду сильного испарения уровень воды в озере не поднимается настолько, чтобы переполнить котловину. Таким образом, идет процесс концентрирования и накопления в озерной воде растворимых солей; в конечном счете образуются пересыщенные водные растворы (рассолы), из которых высаживаются поваренная соль, сульфат натрия, а в некоторых случаях — сода (Кулундинская степь). Остаточный рассол, называемый рапой, обогащается хлоридами магния или другими компонентами. В результате засоления озеро теряет свое значение как источник водоснабжения, но приобретает новое полезное качество — оно становится месторождением химического сырья. По выражению академика А. Е. Ферсмана, „зона минеральных озер представляет собой огромные и притом совершенно специфические богатства для химической промышленности”.

В аридных климатических условиях наряду с соляными существуют и пресные озера. В отличие от соляных они проточны и обычно питаются реками. Озеро, имеющее сток, не подвергается засолению. При частичной утрате связи с рекой оно становится полупроточным, то есть периодически сточным во время паводков. Однако непрерывного накопления солей в полупроточном озере не происходит, так как с повышением минерализации воды озера рас-

тет и минерализация стока из него. Полупроточное озеро чаще всего достигает стадии солоноватого водоема (3—10 г/л). В случае полной изоляции от притока речных вод озеро неизбежно становится соленым. Засоление сопровождается изменениями в химическом составе воды. Вследствие выпадения из воды карбонатов кальция пресное гидрокарбонатное озеро превращается (метаморфизуется) сначала в солоноватое сульфатное, а затем в результате выпадения сульфата кальция или других причин — в хлоридное.

Сходные процессы засоления происходят в искусственных водоемах — прудах, устраиваемых в районах недостаточного увлажнения с целью водоснабжения населенных пунктов и разведения рыб. Такого рода пруды можно рассматривать как аналоги полупроточных озер. Из-за особенностей гидрохимического режима озер аридной зоны строительство прудов на юге нашей страны (Ростовская, Волгоградская, Ставропольская области) во многих случаях было неудачным. Вода в прудах через несколько лет засолялась и оказывалась непригодной для эксплуатации.

Севернее полосы соляных озер простирается область распространения озер умеренной минерализации, совпадающая с лесостепной и лесной (преимущественно лиственных лесов) зонами. Для этой гидрохимической озерной зоны характерен гидрокарбонатный кальциевый или гидрокарбонатный магниевый-кальциевый состав вод с минерализацией в пределах 200—600 мг/л.

Еще севернее, уже в полосе произрастания хвойных лесов, располагается зона озер слабой минерализации. Наряду с очень низким содержанием минеральных солей воды этих озер выделяются относительно высоким содержанием органического вещества и кислой реакцией. По химическому составу они кремнеземно-гидрокарбонатные или силикатно-гидрокарбонатные. Наконец, в области тундры, как известно, широко развиты болота с весьма пресной (ультрапресной) водой, почти не содержащие минеральных солей (10—20 мг/л), богатые органическим веществом и с ярко выраженной кислой реакцией.

10.3. Зональность грунтовых и напорных подземных вод

После ознакомления с различными формами проявления географической зональности становится более понятной причина гидрохимической зональности грунтовых вод. Область питания грунтовых вод, как правило, совпадает с областью их распространения, вследствие чего эти воды подвержены действию местных факторов — гидрогеологических, метеорологических, почвенно-геоботанических и пр. С этими обстоятельствами и связана их гидрохимическая зональность.

На севере грунтовые воды обычно отличаются очень слабой минерализацией. Здесь простирается зона гидрокарбонатных вод с повышенным содержанием кремния. В пределах Русской равнины находится зона гидрокарбонатных кальциевых вод слабой или умеренной минерализации (200—500 мг/л) при незначительном содержании сульфатов и хлоридов. Южнее следует зона грунтовых вод повышенной минерализации (500—1000 мг/л и более), совпадающая с областью неустойчивого увлажнения, которую следует рассматривать как переходную к аридной области. Эта зона соответствует южной части черноземно-степной полосы. В грунтовых водах здесь увеличивается содержание хлоридов и сульфатов, местами они становятся хлоридно-сульфатными. Еще южнее, в сухих степях, полупустынях и пустынях, находится зона высокоминерализованных сульфатно-хлоридных натриевых грунтовых вод континентального засоления. В горных районах Средней Азии, Казахстана, Сибири, Кавказа, Крыма, где обычно выпадает большое количество атмосферных осадков, развита зона гидрокарбонатных кальциевых вод умеренной или слабой минерализации.

Среди зональных грунтовых вод встречаются воды аazonальные, не подчиняющиеся закону зональности. Их минерализация и химический состав обусловлены либо составом горных пород, либо особенностями залегания вод. К аazonальным грунтовым водам относят трещинные воды карстовых областей и массивов изверженных горных пород, воды аллювиальных отложений, а также воды, связанные с рудными месторождениями. В связи с хозяйственной деятельностью человека появилась новая группа аazonальных вод, возникшая в районах искусственного орошения и сброса промышленных и других вод в подземные горизонты.

Вертикальная гидрохимическая зональность заключается в закономерной смене по мере углубления в недра Земли более или менее выраженных зон подземных вод, различающихся между собой по минерализации и химическому составу, а часто и по гидродинамическому режиму. Данный тип зональности характерен для артезианских бассейнов.

В гидрохимических разрезах артезианских бассейнов чаще всего наблюдается возрастание минерализации по мере приближения к кристаллическому фундаменту. Обычно различают три гидрохимические зоны, более типичные для районов с влажным климатом: верхнюю зону — пресных вод с минерализацией менее 1 г/л; среднюю — солоноватых вод с минерализацией от 1 до 10 г/л; нижнюю — соленых вод и рассолов с минерализацией свыше 10 г/л.

Состав подземных вод верхней гидрохимической зоны в случае их циркуляции в труднорастворимых породах зависит преимущественно от климатических факторов. При избыточном увлажнении преобладают воды пресные, гидрокарбонатные кальциевые. В поясе

недостаточного увлажнения распространены воды разнообразной минерализации и сложного состава.

Подземные воды средней гидрохимической зоны отличаются более высокой минерализацией. Это могут быть воды слабосоленые с минерализацией от 1 до 3 г/л или сильносоленые с минерализацией от 3 до 10 г/л. Воды этой зоны содержат различные компоненты, но, как правило, преобладают сульфаты и хлориды. С данной зоной связаны наиболее ценные лечебные сероводородные и некоторые другие воды.

Воды нижней гидрохимической зоны отличаются по составу от вод предыдущих зон. По преобладающим ионам это обычно хлоридные натриевые воды с минерализацией более 10 г/л. Здесь можно выделить подзоны: соленых вод (10—35 г/л), рассолов слабых (35—150 г/л), рассолов крепких (150—320 г/л), рассолов очень крепких (свыше 320 г/л).

Выше был описан нормальный гидрохимический разрез артезианских бассейнов (тип 1). Различают еще четыре типа гидрохимических разрезов, формирование которых обусловлено разнообразными специфическими условиями, нарушающими закономерное увеличение минерализации вод с глубиной: уменьшение минерализации с глубиной (тип 2), возрастание (тип 3) и падение (тип 4) минерализации в средней части разреза и, наконец, более сложное строение гидрохимического разреза (тип 5).

Раздел 3

ОСНОВЫ ПРИКЛАДНОЙ ГИДРОХИМИИ

Глава 11

МЕТОДЫ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ПРИРОДНЫХ ВОД

В течение нескольких последних десятилетий аналитическая химия природных вод претерпела весьма существенные изменения, обусловленные как общим развитием естественных наук, так и быстрым расширением и усложнением задач, выдвигаемых практикой. Эти задачи в свою очередь определялись новыми знаниями о свойствах и возможных областях использования водных ресурсов. В самых общих чертах историю развития аналитической химии природных вод можно охарактеризовать тремя периодами.

До конца 1940-х — начала 1950-х годов в гидрохимии преобладали неинструментальные (весовые, объемные, колориметрические, органолептические) методы. В их основу были положены классические методы полумикроанализа. Они были предназначены для определения довольно ограниченного круга компонентов: pH, растворенных кислорода и диоксида углерода, главных ионов, разных форм азота, фосфора, кремния, железа и некоторых других металлов, разных видов окисляемости, биохимического потребления кислорода.

В период с 1950-х до середины 1960-х годов в результате развития новых отраслей народного хозяйства и повышения требований к качеству вод, а также под влиянием достижений смежных наук стали развиваться инструментальные методы: потенциометрические, кондуктометрические, фото- и спектрофотометрические, полярографические, спектрографические. Все шире использовались различные виды хроматографии: колоночная, бумажная, тонкослойная, позднее — газожидкостная. Значительно возросли чувствительность и отчасти — точность методов, во много раз расширился перечень определяемых компонентов, особенно загрязняющих органических веществ ряда классов и индивидуальных соединений.

С середины 1960-х годов началось интенсивное развитие более сложных и эффективных методов, в частности газожидкостная и высокоэффективная жидкостная хроматографии, обладающие благодаря разработке новых типов детекторов высокой чувствительностью. При анализе вод применялись сочетания хроматографии с масс-спектрометрией, ИК-спектрофотометрией и другими чувстви-

тельными и информативными методами. Быстро развивались и совершенствовались атомно-абсорбционные, рентгеновские, ядерно-физические и другие методы определения элементов, использовалась в анализе лазерная техника. Весьма важным направлением стала автоматизация методов анализа и обработки результатов измерений. Создавались высокоэффективные аналитические системы, которые включают кроме аналитических блоков электронно-вычислительную технику, позволяющую быстро производить операции по идентификации и определению малых количеств органических и неорганических веществ. В результате современная аналитическая химия природных вод располагает широким арсеналом методов, позволяющих определять макро- и микрокомпоненты органического и неорганического происхождения. Как правило, количественному определению того или иного компонента предшествуют операции предварительного выделения этого компонента и его отделения от других соединений.

Используемые в настоящее время в практических целях методы химического анализа природных вод можно подразделить на: 1) химические; 2) электрохимические; 3) оптические; 4) фотохимические; 5) хроматографические. Такие сложные физико-химические методы анализа, как хромато-масс-спектрометрический, нейтронно-активационный, радиохимический, а также методы низкотемпературной люминесценции, несмотря на их высокую информативность, не нашли пока широкого применения при проведении массовых определений из-за их сложности и дорогостоящей аппаратуры.

11.1. Химические методы

К химическим относятся методы, предусматривающие проведение химической реакции и последующее количественное определение образующихся продуктов реакции. В настоящее время это в основном методы объемного анализа. Распространенные ранее весовые методы из-за их трудоемкости и длительности используются изредка в качестве арбитражных, когда возникают разногласия, например, при определении сульфатов, высоких концентраций нефтепродуктов, жиров.

Методы объемного анализа предусматривают взаимодействие исследуемого компонента с реактивом, который добавляется в виде раствора определенной концентрации (титрующий раствор) до того момента, когда количество прибавленного реактива не станет эквивалентно количеству определяемого компонента в растворе. Этот процесс называется *титрованием*, а момент окончания титрования — *точкой эквивалентности*. Конец титрования обычно устанавливают по изменению цвета индикатора, то есть вещества, кото-

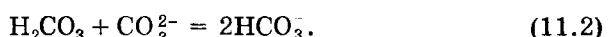
рое изменяет свою окраску при концентрациях реагирующих веществ, близких к точке эквивалентности. Индикатор и условия титрования выбирают так, чтобы точка титрования индикатора совпадала с точкой эквивалентности или была возможно ближе к ней.

Чувствительность методов объемного анализа 10^{-3} — 10^{-4} % (массовая доля), погрешность определения 0,5—1,5 %. Основным преимуществом объемного анализа являются простота, быстрота определения, а также широкие возможности использования разнообразных химических свойств веществ. Благодаря этим достоинствам методы объемного анализа в настоящее время являются основными при определении макрокомпонентов природных вод.

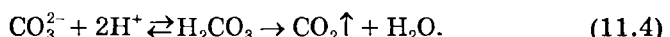
В зависимости от типа реакций методы объемного анализа делятся на четыре большие группы: 1) кислотно-основное титрование; 2) титрование окислителями и восстановителями; 3) осаждение; 4) титрование с образованием комплексов.

При кислотно-основном титровании в качестве титрованных растворов обычно применяют кислоты и щелочи. В гидрохимии этим методом определяют диоксид углерода и гидрокарбонаты.

Метод определения диоксида углерода основан на количественном переводе угольной кислоты в ионы HCO_3^- при титровании пробы щелочью (pH 8,2—8,4) в присутствии индикатора фенолфталеина:



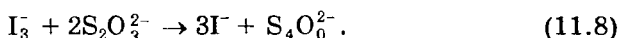
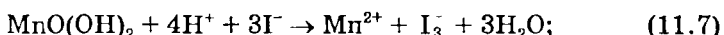
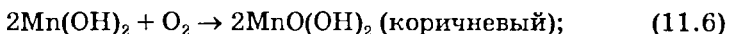
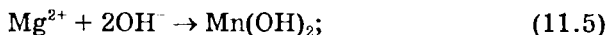
Для определения гидрокарбонатных и карбонатных ионов используется их взаимодействие с сильной кислотой в результате чего образуется H_2CO_3 , которая распадается на CO_2 и H_2O :



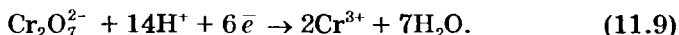
Метод предусматривает добавление избытка соляной кислоты (до pH ~3), удаление образующегося диоксида углерода и последующее оттитровывание избытка кислоты раствором буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ в присутствии смешанного индикатора метилового красного — метиленового голубого.

Титрование окислителями и восстановителями применяется в основном при определении растворенного кислорода и окисляемости. Определение растворенного кислорода основано на взаимодействии гидроксида марганца с растворенным в воде кислородом, в результате чего образуется нерастворимое соединение четырехва-

лентного марганца коричневого цвета. При подкислении раствора в присутствии избытка иодистого калия образуется иод, количество которого эквивалентно содержанию растворенного кислорода и учитывается титрованием раствора тиосульфата:

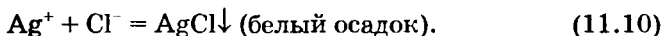


Определение бихроматной окисляемости основано на окислении органических веществ бихроматом калия в кислой среде (в присутствии катализатора), избыток которого титруют раствором железо-аммонийных квасцов.



Методы осаждения используются при определении сульфатов и хлоридов. Метод определения сульфатов основан на их взаимодействии с солями свинца, в результате чего образуется слабо растворимый осадок PbSO_4 в присутствии индикатора дитизона. В эквивалентной точке окраска индикатора изменяется из сине-зеленой в красно-фиолетовую.

Метод определения хлоридов основан на малой растворимости хлорида серебра AgCl , который выпадает из раствора при добавлении нитрата серебра AgNO_3 к воде, содержащей хлоридные ионы:



После полного осаждения хлоридов избыток ионов серебра вступает в реакцию с ионами хромовой кислоты, которую добавляют как индикатор. При этом образуется осадок хромата серебра красного цвета.

Примерами *титрования с образованием комплексов* могут служить реакции взаимодействия ионов кальция и магния с трилоном Б, с которым эти ионы образуют малодиссоциированные комплексы.

11.2. Электрохимические методы

Группа электрохимических методов основана на измерении электрохимических свойств компонентов — окислительного потенциала, электрической проводимости, силы полярографического то-

ка и т. д. Основные достоинства этих методов — простота выполнения определений, легкость автоматизации, низший предел обнаружения (массовая доля) 10^{-15} — 10^{-7} %, невысокая погрешность (0,5—5 %).

Потенциометрический метод анализа основан на измерении потенциала электрода, изменяющегося в результате химических реакций и зависящего от температуры и концентрации анализируемого раствора. Использование ионселективных электродов, выпускаемых отечественной промышленностью, позволило значительно расширить возможности практического применения метода в аналитическом контроле вод (рН, ионы натрия, кальция, магния, аммония, фториды, хлориды, нитраты и т. д.).

Метод титрования, при котором точку эквивалентности устанавливают по резкому скачку потенциала электрода, погруженного в анализируемый раствор, называют *потенциометрическим титрованием*. Этот метод преследует чисто прикладную цель количественного определения данного вещества в растворе путем его титрования стандартным раствором соответствующего реагента. При титровании в исследуемый раствор опускают индикаторный электрод, возникновение потенциала на котором обуславливается определяемым веществом непосредственно (если оно электроактивно) или косвенно (если оно неэлектроактивно) в результате химической реакции. В процессе данного взаимодействия за изменением концентрации определяемого вещества следят по изменению потенциала индикаторного электрода.

Для обнаружения скачка потенциала в конечной точке титрования применяются расчетные и графические способы. Первый способ основан на проведении ориентировочного титрования равными порциями большими порциями стандартного раствора. Второй способ заключается в построении кривой титрования и нахождении точки перегиба.

Метод потенциометрического титрования используется при определении широкого круга ионов, входящих в состав природных вод в относительно высоких концентрациях: гидрокарбонатов, сульфатов, органических кислот и др. Анализ можно проводить в окрашенных и мутных водах.

Кондуктометрический метод основан на измерении электропроводности анализируемых растворов электролитов, обусловленной движением ионов под действием электрического тока. Значение электрической проводимости зависит от природы электролита, его температуры и концентрации раствора. В гидрохимии кондуктометрический метод используется при определении общей минерализации.

Полярографический метод основан на измерении тока, изменяющегося в зависимости от напряжения в процессе электролиза, в

условиях, когда один из электродов (катод) имеет очень малую поверхность (поляризующийся электрод), а другой (анод) — большую (неполяризующийся электрод). Поляризующимся катодом в классическом варианте являются капли ртути, вытекающие из тонкого отверстия капиллярной трубки. В настоящее время широкое распространение получили катоды: платиновый (вращающийся), графитовый, серебряный, стеклоуглеродный и др. Неполяризующимся анодом является „донная” ртуть или стандартные электроды сравнения с большой поверхностью. Ток, при котором достигается полный разряд всех ионов анализируемого вещества, поступающих в приэлектродное пространство вследствие диффузии, называется предельным диффузионным током.

Различные варианты полярографического метода нашли широкое распространение, главным образом в определении содержания ряда металлов (Cu, Zn, Pb, Cd, Ni и др.) в природных водах.

11.3. Оптические методы

В основе метода лежит способность всех веществ поглощать лучистую энергию в виде квантов, соответствующих определенным длинам волн. Для количественной оценки концентрации веществ используются линии, или полосы, поглощения, располагающиеся в ультрафиолетовой, видимой или инфракрасной областях спектра.

Спектрофотометрический и фотометрический методы основаны на законе Бугера—Ламберта—Бэра, устанавливающем зависимость между оптической плотностью (D) исследуемого вещества, его концентрацией и толщиной слоя раствора вещества:

$$D = \lg(I_0 / I) = \epsilon Cl, \quad (11.11)$$

где I — интенсивность света, прошедшего через раствор; I_0 — интенсивность падающего на раствор света; ϵ — молярный коэффициент поглощения; C — концентрация поглощающего вещества, моль/л; l — толщина слоя светопоглощающего раствора, см.

Выполнение определения данным методом включает две основные процедуры: переведение исследуемого компонента в соединение, поглощающее свет, и нахождение его концентрации путем измерения светопоглощения раствора. В зависимости от технических условий концентрацию раствора можно определять:

визуально — путем сравнения цвета и интенсивности окраски исследуемого раствора с цветом и интенсивностью окраски стандартного раствора; этот способ называется колориметрическим и в настоящее время применяется крайне редко;

с помощью прибора, который снабжен фотоприемниками (фотоэлектроколориметрами), превращающими световую энергию в элек-

трическую, и светофильтрами, выделяющими определенную узкую область спектра; этот способ имеет существенные преимущества перед колориметрическим, поскольку является объективным и не зависит от особенностей зрения наблюдателя, проводящего визуальное сравнение;

спектрофотометрически — с помощью прибора, когда измерения проводят при оптимальной длине волны; в этом случае значительно повышается чувствительность определения.

Спектрофотометрический метод включает измерение светопоглощения по спектру падающего излучения в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях спектра при строго определенной длине волны, которая соответствует максимуму кривой поглощения исследуемого вещества.

Фотометрический метод основан на определении спектра поглощения или измерении светопоглощения в видимом участке спектра. В отличие от спектрофотометрического, в фотометрическом методе используют световое излучение, пропущенное через широкополосные светофильтры.

Концентрацию компонента при фотометрическом и спектрофотометрическом определении находят по градуировочному графику.

Достоинствами методов являются их низкий предел обнаружения (массовая доля 10^{-5} — 10^{-8} %), возможность использования для определения широкого круга веществ; погрешность метода составляет 15—20 %.

В настоящее время фотометрические и спектрофотометрические методы используются при определении соединений биогенных элементов, основных групп загрязняющих веществ: фенолов, синтетических поверхностно-активных веществ, нефтепродуктов, жиров и специфических веществ: ксантогенатов, сероводорода, цианидов, метилового спирта, фторидов и т. д.

Люминесцентный метод основан на способности некоторых веществ при определенных условиях поглощать энергию и при переходе из возбужденного состояния в нормальное отдавать часть ее в виде лучистой энергии. Для возбуждения люминесценции обычно используют ультрафиолетовую или фиолетовую часть спектра. Определение концентрации веществ основано на измерении интенсивности люминесценции.

Преимуществами люминесцентного метода являются его очень низкий предел обнаружения (массовая доля 10^{-15} %), быстрота определения, широкий круг анализируемых веществ.

В анализе природных вод люминесцентный метод используется для определения смолистых компонентов нефти, полициклических ароматических углеводородов, органических кислот, гумусовых веществ и других веществ естественного происхождения.

Методы эмиссионной и атомно-абсорбционной спектроскопии получили распространение в анализе тяжелых металлов. Они основаны на регистрации спектров излучения (фотографически) или спектров поглощения (фотоэлектрически).

О концентрации определяемых металлов судят по изменению интенсивности светового потока на спектральных линиях этих металлов.

Для группового определения тяжелых металлов в водах до сих пор в ряде случаев используется эмиссионный спектральный анализ. Метод основан на концентрировании и извлечении металлов хлороформом в виде их комплексов с диэтилдитиокарбаматом и 8-оксихинолином и последующем спектрографическом определении. Обычно сжигание производится в электрической дуге спектрографа, последующая расшифровка спектров — на микрофотометре.

Метод пламенной фотометрии — частный случай эмиссионной спектроскопии — заключается в следующем. Исследуемая проба с помощью распылителя вводится в виде мелких брызг в пламя горелки, которая работает на смеси горючих газов. В пламени атомы металлов, содержащихся в пробе, возбуждаются, а затем, переходя обратно из возбужденного в нормальное состояние, излучают свет определенных длин волн. Для каждого металла выделяются так называемые аналитические линии, по интенсивности которых судят о концентрациях исследуемых металлов. В гидрохимии этот метод наиболее часто применяют для определения натрия и калия, используя аналитические линии соответственно 589 и 768 нм.

Наиболее перспективным, простым и селективным является атомно-абсорбционный метод. По точности и чувствительности этот метод превосходит многие другие. На результаты анализа практически не влияют посторонние вещества, поэтому отпадает необходимость трудоемкой подготовки пробы и применения методов предварительного разделения.

11.4. Фотохимические методы

Фотохимические реакции находят разнообразное применение в аналитической химии. Использование этих реакций в анализе природных вод основано на способности ультрафиолетового (УФ) излучения полностью разлагать органические соединения, содержащиеся в воде.

Установлено, что под действием УФ-излучения в минеральные формы переходят все элементы, способные содержаться в составе органических веществ. Так, углерод переходит в диоксид углерода, фосфор — в фосфаты, азот — в смесь нитритов и нитратов; обра-

зующиеся минеральные формы могут быть легко определены количественно существующими методами. Это дает возможность проводить анализ элементного состава органических веществ, не разделяя их на индивидуальные соединения. В гидрохимии фотохимические методы используются для определения органического углерода, органического азота, а также при определении органических форм галогенов, серы и органоминеральных соединений металлов.

11.5. Хроматографические методы

Хроматографические методы получили широкое распространение и используются для разделения жидких и газообразных смесей органических веществ, содержащихся в природных водах. Они основаны на различном распределении компонентов смеси между двумя фазами — подвижной и неподвижной.

В самом общем виде хроматографическая система — это сорбент, содержащий неподвижную фазу (или являющийся ею), через который пропускается подвижная фаза. На верху хроматографической системы находится исследуемая проба. По мере пропускания подвижной фазы одни компоненты смеси, более растворимые в ней, увлекаются и идут быстрее, другие, распределяющиеся в неподвижной фазе, отстают. Так происходит разделение компонентов смеси на отдельные хроматографические зоны.

В зависимости от агрегатного состояния исследуемого вещества (газ или жидкость), природы сорбента (твердое вещество или жидкость) и характера взаимодействия между сорбентом и разделяемыми компонентами хроматография делится на несколько видов (рис. 11.1).

В зависимости от способа размещения неподвижной фазы различают варианты тонкослойной и колоночной хроматографии.

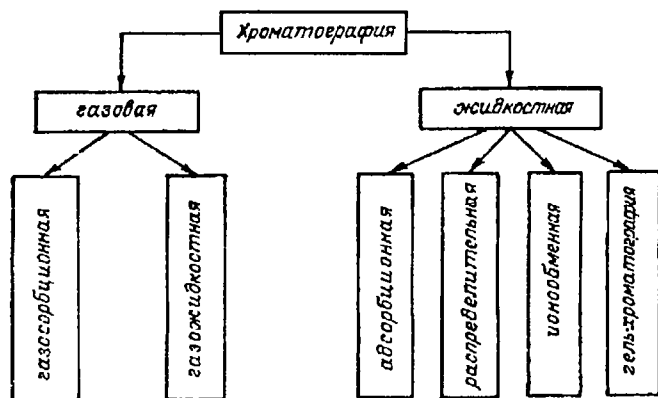


Рис. 11.1. Виды хроматографии

В тонкослойной хроматографии порошкообразный твердый сорбент (неподвижная фаза) наносят тонким слоем на пластинку, а жидкая фаза движется вдоль этого слоя под действием капиллярных сил. Тонкослойная хроматография является простым и быстрым методом анализа и в гидрохимии используется при определении нефтепродуктов, полициклических ароматических углеводородов, жиров, органических кислот и других веществ. Наиболее распространенным является вариант колоночной хроматографии с использованием хроматографа, блок-схема которого приведена на рис. 11.2.

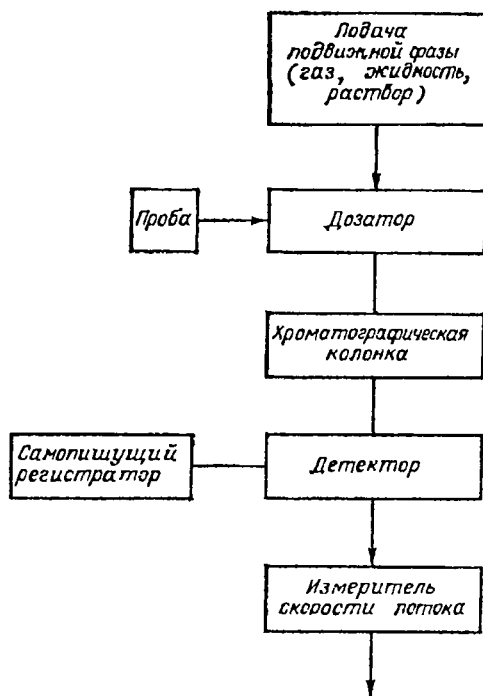


Рис. 11.2. Блок-схема хроматографа

В зависимости от реализации хроматографического процесса колоночную хроматографию разделяют на жидкостную (в том числе высокоэффективную) и газовую. Преимуществом жидкостной хроматографии является возможность использования практически любых веществ без ограничений по их физико-химическим свойствам. Использование техники высокого давления и чувствительных детекторов в высокоэффективной жидкостной хроматографии существенно повысило эффективность разделения и чувствительность.

Основными видами *жидкостной хроматографии* являются адсорбционная, распределительная, ионообменная и гельхроматография.

Сущность *адсорбционной жидкостной хроматографии* состоит в разделении компонентов смеси, основанном на их различной адсорбции из раствора твердым сорбентом при прохождении потока подвижной фазы через колонку. В качестве сорбентов используются силикагель, оксид алюминия, активированный уголь, кизельгур и др.

В *распределительной жидкостной хроматографии* разделение компонентов происходит вследствие различного распределения молекул веществ между двумя жидкими фазами — неподвижной и подвижной. Колонка состоит из инертного сорбента, играющего роль носителя, на котором сорбируется неподвижная фаза. Подвижная фаза протекает через колонку. При этом происходит перераспределение компонентов смеси между неподвижной и подвижной фазами вследствие их различного сродства к ним. Обычно неподвижной фазой являются полярные соединения (вода, минеральные кислоты), подвижной фазой — значительно менее полярные соединения (органические растворители). Подвижная и неподвижная фазы не должны смешиваться между собой. В гидрохимии этот вид хроматографии используется в основном при разделении органических кислот.

В *ионообменной жидкостной хроматографии* используются специальные ионообменные сорбенты — иониты, которые способны обменивать в эквивалентных количествах находящиеся в их составе подвижные ионы на другие ионы, содержащиеся в растворе. Ионообменная хроматография используется при отделении аминокислот, сахаров и органических кислот от других соединений, содержащихся в воде.

Гель-хроматография — сравнительно новый метод хроматографии. Разделение в гель-хроматографии основано на различной степени проникновения молекул разделяемых веществ в гель (неподвижную фазу) и обусловлено размерами этих молекул. В процессе разделения небольшие молекулы попадают в сетку полимера и удерживаются в ней, в то время как большие молекулы вымываются из колонки. Носителями в гель-хроматографии являются сефадексы, биогели, другие полимеры и макропористые стекла, способные набухать в воде либо в органических растворителях. Гель-хроматография используется в основном для отделения высокомолекулярных соединений с низкой относительной молекулярной массой, в частности гуминовых и фульвокислот, от других компонентов, содержащихся в природных водах.

Газовая хроматография служит для разделения летучих веществ. Метод основан на распределении вещества между двумя фа-

зами, одна из которых неподвижная, а другая — газ, протекающий через неподвижную фазу. Если неподвижной фазой является твердое вещество (силикагель, активированный уголь и т.д.), то такой вид хроматографии называется *газоадсорбционной хроматографией*. Если же неподвижная фаза — жидкость, нанесенная тонкой пленкой на поверхность сорбента, вариант хроматографии называется *газожидкостной хроматографией*. Сущность метода газовой хроматографии состоит в том, что компоненты смеси наносятся на колонку, где они селективно удерживаются неподвижной фазой, образуя в газе-носителе отдельные зоны, которые затем регистрируются детектором в виде сигналов, являющихся функцией времени. Обычно используют насадочные или капиллярные колонки. Насадочные колонки наполняют сорбентом; при использовании капиллярной колонки ее внутреннюю стенку покрывают слоем жидкости (неподвижная фаза) или пылью сорбента.

Газовая (особенно капиллярная газовая) хроматография является высокоинформативным методом анализа, который позволяет производить разделение сложных смесей веществ, содержащихся в малых количествах (10^{-12} — 10^{-9} мг/мл) в течение нескольких минут.

В гидрохимии метод газовой хроматографии нашел широкое применение при определении пестицидов, органических кислот, аминов и др.

Глава 12

ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ВОДЫ ДЛЯ ПИТЬЕВЫХ, ТЕХНИЧЕСКИХ И ИРРИГАЦИОННЫХ ЦЕЛЕЙ

Степень пригодности воды водного объекта различна для разных хозяйственных целей. Качество воды не всегда удовлетворяет требованиям водопотребителей, в некоторых случаях использование вод возможно только после соответствующей „водоподготовки”. В связи с этим возникает проблема нормирования качества воды. В последние десятилетия вопросами нормирования качества стали заниматься многие научные и производственные учреждения.

12.1. Вода для хозяйственно-питьевых целей

В результате нерационального хозяйствования во всем мире существует проблема чистой воды. Несмотря на предпринятые в период Международного десятилетия 1981—1990 гг. усилия по снабжению чистой питьевой водой и улучшению санитарных условий жизни населения, рост численности населения практически свел на нет успехи этого проекта ООН к 2000 году. По данным ВОЗ, примерно половина человечества вынуждена использовать недоброкачественную воду. Обеспечение населения питьевой водой надлежащего качества является приоритетной проблемой и для нашей страны, использующей речной сток и подземные воды как источники питьевого водоснабжения.

По данным Г. Н. Красовского и Н. А. Егоровой, уровни химического загрязнения примерно половины водных объектов страны таковы, что в той или иной степени ограничивают водопользование. Вода Ладожского озера, еще 20 лет назад служившая эталоном чистой воды, в настоящее время стала соответствовать лишь 3-му классу качества и при используемых способах водоподготовки не является безопасной для питьевого водоснабжения. Жители ряда населенных пунктов на берегах Ладоги используют для питья привозную воду. В результате интенсивного водозабора истощаются запасы подземных вод, установлены более 1400 локальных очагов их загрязнения, 80 % которых находится в европейской части России. По данным журнала „Экос-информ” за 1993 г., примерно 50 % населения России пьют воду недопустимо низкого качества.

В последние годы наметилась тенденция к снижению сброса массы загрязняющих веществ и объемов сточных вод, связанная в основном со спадом промышленного производства. При некоторой стабилизации состояния поверхностных вод страны в отдельных

водных объектах продолжает иметь место рост уровня загрязненности воды по ряду показателей.

Проблема улучшения водоснабжения населения качественной питьевой водой имеет сегодня в России общегосударственное значение. Об этом свидетельствуют принятая в 1998 г. Правительством России концепция Федеральной целевой программы „Обеспечение населения России питьевой водой”, Федеральный закон „О питьевой воде”, регулирующий отношения в области питьевого водоснабжения и устанавливающий государственные гарантии по обеспечению населения питьевой водой.

Нормы питьевых вод устанавливаются различными учреждениями. Однако единых норм до настоящего времени не выработано. Нормы качества воды, применяемой для централизованного водоснабжения, определяет ГОСТ 2374—82.

Питьевая вода при любом типе водоисточника, способе обработки и конструктивных особенностей водопроводной сети должна прежде всего отвечать ряду требований: быть безопасной в эпидемическом и паразитарном отношении, безвредной по химическому составу и иметь благоприятные органолептические свойства. Выполнение этих требований достигается при соответствии показателей качества воды нормативам, установленным гигиеническими требованиями к качеству питьевой воды, и санитарными правилами и нормами.

Гигиенические требования к питьевой воде включают нормативы по микробиологическим, паразитологическим, токсикологическим, органолептическим показателям (в том числе предельно допустимые концентрации (ПДК) компонентов, нормируемых по их влиянию на органолептические свойства воды), показателям радиоактивного загрязнения.

Безопасность воды в эпидемическом отношении определяется степенью общего бактериального загрязнения и содержанием бактерий группы кишечной палочки (по микробному числу, коли-индексу и коли-титру). ГОСТом на питьевую воду нормируются также паразитологические показатели: патогенные кишечные простейшие и яйца гельминтов.

Показатели безвредности химического состава питьевой воды включают нормы ПДК для веществ, встречающихся в природных водах, а также добавляемых в процессе водоподготовки или появляющихся в результате промышленного, сельскохозяйственного и бытового использования. К их числу отнесены следующие неорганические компоненты: алюминий, бериллий, молибден, мышьяк, нитраты, полиакриламид, свинец, селен, стронций, фтор, уран, стронций-90, барий, бор, никель, нитриты, ртуть, сурьма, хром, цианиды. В числе органических компонентов нормируется 20 пока-

Таблица 12.1

Пределы значений концентрации солей, придающих
определенный вкус воде, мг/л

Соль	Едва ощутимый вкус	Заметный вкус	Неприятный вкус
NaCl	165	495	660
MgCl ₂	135	400	535
Na ₂ SO ₄	150	450	—
CaSO ₄	70	140	—
MgSO ₄	250	625	750
FeSO ₄	1,6	4,8	—
NaNO ₃	70	205	345
NaHCO ₃	415	450	—

зателей, в том числе четыреххлористый углерод, хлороформ, бензол, бенз(а)пирен, линдан, ДДТ, атразин, симазин и др.

Органолептические свойства воды характеризуются значениями допустимого изменения интенсивности запаха, привкуса, цветности и мутности, а также содержанием химических веществ, ухудшающих органолептические свойства воды, прежде всего вкус. В число органолептических показателей, концентрации которых нормируются, входят: хлориды, сульфаты, железо, марганец, медь, цинк, фосфаты, фенол, нефтепродукты, свободный и связанный хлор, озон, показатели жесткости и сухой остаток, pH, органические вещества (по ХПК, БПК¹). Проектом нового ГОСТа нормируются показатели суммарной объемной радиоактивности (активность бета- и альфа-излучений).

Вкусовые качества воды определяются прежде всего количеством и качеством растворенных в ней солей (табл. 12.1).

Важным критерием пригодности воды для питья является минерализация. Согласно действующему стандарту, она не должна быть более 1 г/л. Однако не во всех случаях удается обеспечить население водой такой невысокой минерализации. В некоторых районах пьют воду более минерализованную без заметного вреда для здоровья. Согласно О. А. Алекину, для засушливых районов существуют следующие градации минерализации (г/л):

Хорошая.....	до 1,0
Удовлетворительная.....	1,0—2,0
Допустимая.....	2,0—2,5
Предел	2,5—3,0

¹ БПК — биохимическое потребление кислорода. Наиболее часто употребляется значение БПК, определяемое в течение 5 сут; полное биохимическое потребление кислорода определяется в течение 15—20 сут. ХПК — химическое потребление кислорода — количество кислорода, потребляемого при химическом окислении содержащихся в воде органических и минеральных веществ под действием окислителей. ХПК отождествляется с бихроматной окисляемостью.

Очень малая минерализация (до 100 мг/л) также ухудшает качество воды; вообще лишенная солей вода считается вредной, так как она понижает осмотическое давление внутри клетки. Для территории Крайнего Севера и районов, использующих воду от таяния ледников, очень низкая минерализация воды и недостаточность в ней кальция являются общей гигиенической проблемой. Так, например, на Кольском полуострове, где жесткость питьевых вод не превышает 0,36 ммоль количества вещества эквивалента на 1 л, а по вкусу она приближается к дистиллированной, возникла реальная необходимость в обогащении воды минеральными солями с целью улучшения вкусовых и гигиенических качеств.

К воде, предназначенной для водопоя животных, требования должны быть примерно такие же, хотя некоторые животные могут пить и более минерализованную воду, например, верблюды и овцы пьют воду с преобладанием ионов Na^+ и Cl^- , минерализацией до 9 г/л. Однако влияние такой минерализации на организм животных еще не изучено.

При оценке качества хозяйственно-питьевой воды существенное значение имеет жесткость, которая определяется содержанием в воде ионов кальция и магния. Для централизованного водоснабжения допускается вода с жесткостью не выше 7,0 ммоль количества вещества эквивалента на 1 л. Повышенная жесткость вызывает нежелательные явления при использовании воды. При кипячении выпадает осадок в виде карбоната кальция и магния. В жесткой воде плохо развариваются овощи, мясо, крупы, теряются вкусовые качества чая. Жесткая вода требует повышенного расхода мыла.

Из микрокомпонентов серьезное санитарно-гигиеническое значение имеют фтор и иод. При оценке химического состава воды для питьевого водоснабжения имеет значение не только концентрация растворенных в ней отдельных компонентов, но и их соотношение. Приведем некоторые сведения о значении хлоридов натрия в пищевом рационе человека. Содержание хлористого натрия в жидкостях и тканях тела преобладает над содержанием других минеральных соединений. В плазме крови содержится 0,85 % NaCl . Осмотическое давление плазмы крови, равное $(7,7 \dots 8,2) \cdot 10^5$ Па, возникает в основном за счет растворенной в ней поваренной соли. Благодаря осмотическому давлению соль удерживает воду. При повышенном содержании соли в организме растет объем тканевой жидкости и плазмы крови. Оба эти фактора способствуют повышению артериального давления. Наоборот, усиленное выведение соли приводит к обеднению организма водой и к падению артериального давления. Избыточный прием соли с пищей вызывает перегрузку регуляторных механизмов, что способствует стойкому повышению артериального давления.

Намечается связь между жесткостью воды и смертностью от некоторых заболеваний сердечно-сосудистой системы. Предварительные результаты говорят о том, что существует определенная зависимость между поражением сердечно-сосудистой системы и концентрацией ионов кальция в питьевой воде. Причина этого полностью не выяснена, однако ученые считают, что, чем мягче вода, тем чаще у людей встречается предрасположенность к заболеванию сердечно-сосудистой системы. Низкие значения концентрации кальция свойственны водам содового типа.

Следует отметить особую роль подземных вод в питьевом водоснабжении. По сравнению с поверхностными они имеют значительные преимущества, так как в меньшей степени подвержены загрязнению и обладают более устойчивым химическим составом. Идеальным источником водоснабжения являются артезианские воды, перекрытые водонепроницаемыми пластами и этим защищенные от загрязнения. Они обычно отличаются высокой прозрачностью, почти полным отсутствием болезнетворных микроорганизмов. Там, где имеются достаточные запасы подземных вод, рациональнее всего использовать их для питьевого водоснабжения. Например, в Германии водоснабжение на 75 % организовано за счет подземных вод.

12.2. Вода для промышленности

Вода, используемая в пищевой промышленности, по качеству должна соответствовать ГОСТу на питьевую воду. Однако каждый вид производства предъявляет свои требования: в сахарном — необходимо, чтобы вода имела минимальную минерализацию, так как присутствие солей затрудняет варку сахара; в пивоваренном — требуется отсутствие в воде CaSO_4 , препятствующего брожению солода; в винном — нежелательно присутствие CaCl_2 и MgCl_2 (то есть вод типа III), которые задерживают развитие дрожжей.

Имеет свою специфику и вода для технических целей. Вода, используемая в системе охлаждения, должна иметь незначительную жесткость, она не должна оказывать разрушающего действия на аппаратуру. В воде, используемой в фотопромышленности, текстильной и бумажной промышленности, нормируется присутствие железа, марганца, кремниевой кислоты и особенно радиоактивных веществ. Производство искусственного волокна требует минимальной жесткости (до 0,64 ммоль количества вещества эквивалента на 1 л) и малой окисляемости воды (менее 2 мг/л).

Наиболее высокие требования предъявляются к химическому составу воды, используемой для питания паровых котлов. В этом случае вредны почти все компоненты состава воды и в первую очередь те, наличие которых обуславливает жесткость. По соответст-

вующим эмпирическим формулам дается оценка воды с точки зрения вспенивания, накипеобразования и коррозии. Требования, предъявляемые к составу воды, питающей котел, зависят от конструкции котла. Только в самых примитивных котлах применяют воду без очистки. Обычно вода подвергается предварительной обработке с целью удаления компонентов, вредных для котлового процесса. Такая операция называется водоподготовкой.

В отличие от питьевых вод, при оценке качества технической воды прежде всего учитывается жесткость. Различают общую жесткость, равную сумме концентраций находящихся в воде катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , карбонатную жесткость, обусловленную присутствием в воде гидрокарбонатов кальция и магния. Раньше карбонатную жесткость иногда называли „временной”, а некарбонатную жесткость, определяемую наличием в воде солей сильных кислот кальция и магния (хлоридов, сульфатов, нитратов и т. д.), — „постоянной”. Эти термины сейчас вышли из употребления.

Согласно существующему стандарту, жесткость воды выражается в миллимолях количества вещества эквивалента Ca^{2+} и Mg^{2+} , содержащихся в 1 л воды. Жесткость 1 ммоль/л соответствует содержанию 20,04 мг Ca^{2+} /л или 12,16 Mg^{2+} /л. Если в воде содержатся соли кальция и магния, то жесткость выражается суммой миллимолей количества вещества эквивалента Ca^{2+} и Mg^{2+} в 1 л воды.

По жесткости воды классифицируются следующим образом (в миллимолях количества вещества эквивалента на 1 л):

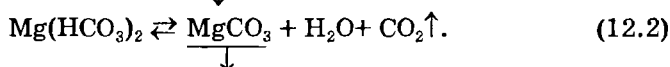
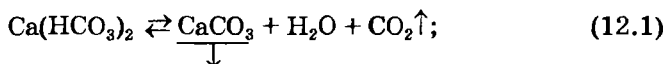
Очень мягкие	до 1,5
Мягкие	1,5—3,0
Средние	3,0—6,0
Жесткие	6,0—10,0
Очень жесткие	более 10

Применение жестких вод снижает экономичность в целом ряде производств и процессов. Будучи слабым проводником тепла, накипь сильно уменьшает теплопроводность котла и вызывает поэтому непроизводительный расход топлива. Слой накипи даже в 1 мм вызывает перерасход топлива до 5 %. Под слоем накипи интенсивно протекают коррозионные процессы. При известных условиях накипеобразователи не осаждаются в виде плотного осадка, а образуют подвижные смеси — шлам. Шлам нарушает правильную циркуляцию воды в котле.

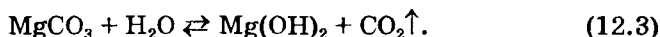
Образование накипи — это сложный физико-химический процесс, сущность которого состоит в выделении твердой фазы из пересыщенных растворов. При неправильном испарении воды концентрация растворенных солей в ней будет все время увеличиваться, и по достижении предела растворимости при данной температуре соли начнут выпадать в осадок. Обычно выпадают в осадок соли, от-

личающиеся малой растворимостью (CaCO_3 , MgCO_3 , CaSO_4 , CaSiO_3 , MgSiO_3). Соли, обладающие высокой растворимостью (NaCl , MgCl_2 , CaCl_2 , MgSO_4 , Na_2SO_4 и др.), отложений не дают, так как предел их растворимости в котлах обычно не достигается.

Химический состав накипи зависит от того, какие соли содержались в воде. При кипячении из воды может быть удален весь углекислый газ, и тогда гидрокарбонаты кальция и магния переходят в труднорастворимые карбонаты:

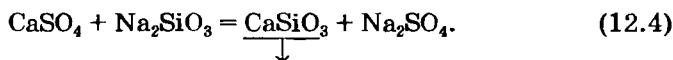


Карбонат магния подвергается затем гидролизу:



Физическая структура образующихся при этом твердых осадков может быть различной — от аморфного порошка до твердого кристаллического образования.

Если в воде содержался в значительном количестве сульфат кальция, то он образует гипсовую накипь. При содержании в воде кремнекислого натрия и других растворимых солей кремниевой кислоты в котле происходит взаимодействие между ними и сульфатами кальция и магния, в результате образуются труднорастворимые силикаты, например:



Силикаты кальция и магния образуют кремниевокислую или силикатную накипь. Особенностью этих солей является то, что их малая растворимость при повышении температуры еще более понижается. Поэтому в тепловых аппаратах они оседают на наиболее нагретых частях. Кремниевокислая накипь, обладающая низкой теплопроводностью, наиболее опасна для паровых котлов, так как может произойти перегрев и взрыв котла.

Непригодную для питания паровых котлов воду подвергают умягчению — снижению жесткости воды, то есть уменьшению в воде концентраций солей кальция и магния. Существуют разные способы умягчения: термический, химический (содово-известковый), при помощи катионов и др.

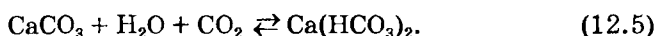
Природные воды в той или иной степени обладают свойством агрессивности по отношению к бетону, железобетону и металлам. Агрессивность вод чаще всего обусловлена присутствием ионов во-

дорода (кислые воды), диоксида углерода, сульфатов и магния. Согласно строительным нормам, при действии на бетон различают пять видов агрессивности: выщелачивания, общекислотная, углекислотная, сульфатная, магниальная.

Агрессивность *выщелачивания* определяется карбонатной жесткостью воды и вымыванием из тела бетона несвязанной извести $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Этот вид агрессивности, по существу, является разновидностью углекислотной агрессивности. Если в воде содержание HCO_3^- настолько мало, что равновесное ему содержание CO_2 оказывается меньше того, которое должно быть при данной температуре в равновесии с CO_2 в атмосфере, то вода будет растворять CaCO_3 . При данном виде агрессивности происходит растворение карбонатной пленки и усиливается фильтрация воды в тело бетона, что увеличивает выщелачивание растворимых частей, особенно извести. В зависимости от сорта цемента и условий, в которых находится сооружение, вода, согласно нормам, считается агрессивной при содержании HCO_3^- от менее 0,7 до 2,0 ммоль количества вещества эквивалента на 1 л.

Агрессивность *общекислотная* определяется по количеству водородных ионов (по величине pH) и обусловлена низким значением pH, из-за чего усиливается растворение CaCO_3 . Степень агрессивности зависит также от сорта цемента.

Агрессивность *углекислотная* определяется содержанием в воде свободной углекислоты. Разрушение бетона происходит из-за растворения CaCO_3 под действием угольной кислоты:



В процессе затвердевания бетона в его поверхностном слое под действием CO_2 из содержащейся в бетоне извести образуется слой CaCO_3 . Этот карбонизированный слой в значительной мере предохраняет бетон от выщелачивающего действия воды, проникающей внутрь бетона, и от возможности проявления сульфатной и магниальной агрессивности. Если количество растворенного в воде CO_2 выше того количества, которое находится в равновесии с данным содержанием HCO_3^- , то такая вода может растворить часть CaCO_3 .

Однако не весь избыток присутствующего в воде CO_2 по отношению к необходимому для поддержания равновесия количеству связывается с CaCO_3 . Часть избытка CO_2 идет непосредственно на перевод CaCO_3 в $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, а другая остается в виде CO_2 для повышения равновесного содержания соответственно увеличивающемуся количеству HCO_3^- . Часть CO_2 , которая вступает непосредственно в реакцию с CaCO_3 , называется агрессивным диоксидом углерода.

В строительных нормах приводится различное допустимое содержание CO_2 в зависимости от содержания HCO_3^- и Ca^{2+} . При содержании CO_2 15 мг/л вода считается неопасной при любом содержании HCO_3^- и Ca^{2+} , хотя она и содержит агрессивный CO_2 .

Агрессивность *сульфатная* определяется высоким содержанием ионов SO_4^{2-} , которые, проникая в тело бетона, при кристаллизации образуют соли, приводящие к вспучиванию и разрушению бетона. По нормам принято считать, что степень сульфатной агрессии зависит от условий, в которых находится сооружение, и от содержания в воде Cl^- . Для несulfатостойких бетонов вода считается агрессивной при содержании SO_4^{2-} больше 1,5 ‰. Вместе с тем в нормах предусматривается присутствие Cl^- , усиливающего коррозию. Для сульфатостойких цементов допускается применение воды с содержанием SO_4^{2-} 2,5—5,0 ‰.

Агрессивность *магнезиальная* определяется высоким содержанием Mg^{2+} и проявляется в разрушении бетона при проникновении воды в тело бетона. Предельно допустимое количество Mg^{2+} в зависимости от сорта цемента, условий конструкции сооружения и содержания SO_4^{2-} колеблется от 1,0 до 2,5 ‰.

Скорость углекислотной, сульфатной и иных агрессий зависит от того, насколько быстро к сооружению притекают новые порции агрессивной воды на смену воде, утратившей разрушительные свойства. Чем быстрее подток воды к инженерным сооружениям, тем больше наносимый ею вред.

Серьезное практическое значение имеет полученный экспериментальным путем вывод Ф. Ф. Лаптева о том, что агрессивность может проявиться при смешении двух вод, даже неагрессивных; с явлениями повышения агрессивности вод приходится считаться при нарушениях режима подземных вод, обусловленных строительством крупных сооружений.

12.3. Вода для орошения

При оценке пригодности воды для орошения, как и для питьевых целей, нельзя установить жесткие нормы, поскольку в каждом случае помимо качества используемой воды приходится учитывать особенности почв и гидрогеологические условия орошаемой территории. Благоприятный естественный дренаж, создающий отток вод с орошаемого массива, и глубокое залегание грунтовых вод исключают значительное накопление солей. Однако при неглубоком залегании грунтовых вод, плохо фильтрующих грунтах и отсутствии дренажа засоление будет протекать весьма интенсивно. В этом слу-

чае поливные воды еще больше повысят уровень грунтовых вод, усилят испаряемость и, следовательно, увеличат их минерализацию и засоление почв. Наибольшая опасность возникает при смыкании фильтрующихся сверху поливных вод с близко залегающими грунтовыми водами высокой минерализации.

Чтобы дать оценку пригодности воды для орошения, необходимо знать температуру, минерализацию, солевой состав и ирригационный коэффициент.

Температура воды. Низкая температура воды для полива задерживает рост растений. Для устранения этого недостатка воду перед орошением обычно собирают в особые бассейны-водохранилища, где вода постепенно нагревается под воздействием солнца и теплого воздуха.

Минерализация. Твердо установленных норм содержания солей для поливных вод до сих пор не выработано. В зависимости от условий полива и дренажа допускаемые значения минерализации воды могут варьировать в весьма широких пределах. Нормирование затрудняется разнообразием почв, климатических условий, качественным составом и количеством оросительной воды. С точки зрения минерализации безвредной, по А. Н. Костякову, считается вода, содержащая не более 1—1,5 ‰ растворенных солей. При содержании солей от 1,5 до 3,0 ‰ необходимо проведение на орошаемом массиве мелиоративных мероприятий. Предельным значением общего содержания солей в воде А. Н. Костяков считает 5,0 ‰. Степень пригодности для орошения воды, обогащенной растворимыми солями, зависит от типа почвы, состава растворенных солей и вида выращиваемых растений. На легкопроницаемых и хорошо дренированных почвах может применяться более минерализованная вода, при тяжелых почвах со слабым дренажем нормы содержания солей снижаются.

Наиболее крупные ирригационные системы Средней Азии и Закавказья (реки Сырдарья, Амударья, Зеравшан и др.) имеют воду с минерализацией, близкой к 1 г/л. Но отсутствие пресных вод вынуждает во многих случаях применять для орошения воды большей минерализации, как, например, воды рек Аракс (до 1,4 г/л), Шариабдарья (до 3 г/л), Атрек (1—9 г/л).

Солевой состав. Среди солей, растворенных в поливной воде, наиболее вредными считаются соли натрия. Степень вредности этих солей приблизительно характеризуется следующим соотношением масс: $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{NaCl} : \text{Na}_2\text{SO}_4 = 1 : 3 : 10$. Для легкопроницаемых почв принимаются следующие предельные значения содержания перечисленных солей (в г/л): Na_2CO_3 — 1,0; NaCl — 2,0; Na_2SO_4 — 5,0. При совместном присутствии этих солей в поливной воде эти значения снижаются. Для улучшения качества воды с высоким содер-

жанием соды добавляют гипс, который переводит Na_2CO_3 в менее вредный сульфат натрия.

Ирригационный коэффициент был предложен Стеблером как критерий оценки качества ирригационной воды. Ирригационный коэффициент K_a вычисляется по следующим формулам:

$$K_a = 288/5 \text{ Cl}^-, \text{ Na}^+ - \text{Cl}^- \leq 0; \quad (12.6)$$

$$K_a = 288/(\text{Na}^+ + 4\text{Cl}^-), \text{ } 0 < \text{Na}^+ - \text{Cl}^- < \text{SO}_4^{2-}; \quad (12.7)$$

$$K_a = 288/(10 \text{ Na}^+ + 5 \text{ Cl}^- - 9 \text{ SO}_4^{2-}), \text{ Na}^+ - \text{Cl}^- - \text{SO}_4^{2-} > 0, \quad (12.8)$$

где Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} — концентрации соответствующих ионов в миллимолях количества вещества эквивалента на 1 л.

Значением коэффициента K_a определяется качество воды: более 18 — хорошее, от 18 до 6 — удовлетворительное, от 6,0 до 1,2 — неудовлетворительное, менее 1,2 — плохое, то есть вода вообще непригодна для орошения.

Пригодность воды для орошения может быть определена и по другим коэффициентам. Например, американские специалисты применяют так называемое натриевое адсорбционное отношение (SAR) для оценки опасности осолонцевания почв, когда в воде содержится много ионов натрия:

$$\text{SAR} = \frac{\text{Na}^+}{\sqrt{(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} / 2)}}. \quad (12.9)$$

Концентрация катионов в этой формуле выражается в миллимолях количества вещества эквивалента на 1 л. Поливная вода с коэффициентом $\text{SAR} > 10$ считается опасной с точки зрения возможного осолонцевания почв.

Степень влияния химического состава воды на почвы зависит, помимо всего, от общих мелиоративных и агротехнических условий. Применение вод повышенной минерализации для полива сельскохозяйственных культур А. Н. Костяков считает возможным при следующих условиях:

1) на легкопроницаемых почвах, не подстилаемых водоупорным слоем или бессточными грунтовыми водами, где не происходит накопления солей;

2) если применять небольшие оросительные нормы, то есть поливы делать малыми порциями, но более часто, чтобы не вводить в почву много солей и в то же время способствовать уменьшению концентрации почвенных растворов в верхних слоях почвы;

3) при хорошей агротехнике, позволяющей создавать и поддерживать комковатую структуру почвы и накапливать в почве атмосферную влагу;

4) если в данной местности после оросительного сезона выпадают осадки, достаточные для естественной промывки накопившихся в почве солей.

К сожалению, из-за недостатка пресных вод в настоящее время наблюдается тенденция к использованию для орошения посевов все более сильно минерализованных вод. Поэтому рассматриваемый вопрос имеет актуальное значение.

Многочисленными исследованиями доказано, что действительная концентрация почвенных растворов, как правило, значительно выше, чем концентрация солей в водах, обычно применяемых для орошения. Даже в самых лучших незасоленных орошаемых почвах Средней Азии и Закавказья концентрация солей в почвенном растворе составляет приблизительно 4—8 ‰. В средnezасоленных почвах концентрация почвенного раствора гораздо выше, она достигает 20—30 ‰. В сильно засоленных почвах, в том числе солончаках, концентрация почвенного раствора в верхних горизонтах доходит до 100—300 ‰.

Не только пресные, но и солоноватые (1—3 ‰) и соленые (3—10 ‰) оросительные воды вызывают резкое временное понижение минерализации почвенного раствора в верхних горизонтах почвы. Использование даже морских вод (35 ‰) для промывки солончаков способно вызывать разбавление их почвенных растворов. Этим объясняются случаи успешного применения высокоминерализованных вод для орошения в пустынях.

После каждого полива разбавленный почвенный раствор, транспирируясь растениями и испаряясь, снова концентрируется. Если разведение достаточно велико и если соленые оросительные воды достаточно интенсивно удаляются с поля путем дренажа, относительно высокая минерализация оросительной воды может не приносить вреда. Согласно исследованиям В. А. Ковды, губительный для растений уровень концентрации почвенного раствора составляет около 12—15 ‰. Обычно растения, такие как хлопок и люцерна, не могут существовать при более высокой концентрации растворов. Как полагает В. А. Ковда, любая оросительная вода, в которой концентрация солей ниже этих значений и составляет, например, 3—7 ‰, может быть успешно использована для улучшения и полива засоленных почв. Единственное важное условие заключается в том, что необходимо поддерживать преобладающее нисходящее движение почвенных вод, чтобы предотвратить сколько-нибудь значительное накопление растворимых солей в верхних слоях почвы.

При оценке пригодности соленой воды для орошения надо учитывать опасность засоления, в том числе хлоридного и борного, осолонцевания, карбонатного подщелачивания почв. В настоящее время невозможно предложить такую классификацию оросительных вод, которая могла бы быть использована в качестве практического руководства в любой местности и при любых условиях. В России воды с минерализацией 0,2—0,5 ‰ считаются хорошими, а с минерализацией 1—2 ‰ — опасными в отношении возможности засоления. Воды с минерализацией 3—7 ‰ могут использоваться для орошения в виде исключения и только при наличии идеального дренажа и применении поливов промывного типа.

Глава 13

ГИДРОХИМИЧЕСКИЕ НАБЛЮДЕНИЯ НА ВОДНЫХ ОБЪЕКТАХ

Для того чтобы иметь возможность постоянно контролировать влияние антропогенных факторов на окружающую природную среду и там, где это необходимо, предотвращать и ликвидировать отрицательные последствия такого влияния, в нашей стране в 1972 г. была создана Общегосударственная служба наблюдений и контроля за загрязненностью объектов природной среды (ОГСНК), позднее переименованная в Государственную службу наблюдений за состоянием окружающей природной среды (ГСН). Эта служба осуществляет наблюдение за уровнем загрязнения атмосферы, почвы и водных объектов по физическим, химическим и гидробиологическим (с 1974 г.) показателям (гидробиологические наблюдения осуществляются только на водных объектах). ГСН организована с целью наблюдения за происходящими в окружающей природной среде физическими, химическими, биологическими процессами, за уровнем загрязнения атмосферного воздуха, почв, водных объектов, последствиями их влияния на растительный и животный мир, обеспечения заинтересованных организаций и населения текущей и экстренной информацией об изменениях в окружающей природной среде, предупреждениями и прогнозами ее состояния.

13.1. Организация работ по наблюдению за состоянием поверхностных вод суши

В рамках ГСН выполняются режимные, специальные и экспедиционные наблюдения.

Режимные наблюдения. Сеть пунктов режимных наблюдений служит для получения систематической информации об уровне загрязнения водных объектов по физическим, химическим и гидробиологическим показателям. Обработанные данные передаются органам управления и хозяйственным организациям. В Российской Федерации сеть наблюдений состоит более чем из 1800 пунктов, расположенных на 1200 водных объектах. Основные принципы организации системы наблюдений за состоянием водных объектов в рамках ГСН определены нормативными документами (последнее издание РД.52.24.309—92).

Под *пунктом наблюдений* за состоянием поверхностных вод понимается место на водоеме или водотоке, где осуществляются

работы для получения данных о составе и свойствах вод. Пункты режимных наблюдений размещаются в местах:

расположения городов и крупных рабочих поселков, сточные и ливневые воды которых сбрасываются в водные объекты;

сброса сточных вод отдельных крупных промышленных предприятий (заводов, рудников, шахт, нефтепромыслов и др.);

сброса подогретых вод от ТЭЦ, ГРЭС, АЭС;

сброса коллекторно-дренажных вод, отводимых с орошаемых или осушаемых земель, организованного сброса сельскохозяйственных сточных вод;

предплотинных участков рек, важных для рыбного хозяйства;

крупных нерестилищ и зимовий ценных видов промысловых организмов;

замыкающих створов больших и средних рек;

впадения загрязненных притоков в большие водоемы и водотоки.

Расположение пунктов наблюдения на загрязненных объектах должно обеспечивать возможно более полную характеристику масштабов и вида загрязнения. Выбор пунктов фоновых наблюдений, расположенных в районах с наименьшим загрязнением, должен быть обусловлен физико-географическими данными региона. Пункты определения фонового состояния воды водоемов, водотоков создаются также на территории государственных заповедников и природных национальных парков и в местах, которые являются уникальными природными образованиями.

Все пункты режимных наблюдений подразделены на четыре категории в зависимости от народнохозяйственного значения водного объекта, качества воды, размера и объема водоема или водотока (табл. 13.1).

Пункты наблюдений могут состоять из одного или нескольких створов. Под *створом* пункта наблюдений за состоянием поверхностных вод понимается условное поперечное сечение водоема или водотока, в котором осуществляются работы для получения данных о составе и свойствах воды. Количество створов и их расположение зависят от типа водного объекта и характеристики источника загрязнения (табл. 13.2).

Пробы в створах отбираются по вертикалям с одного или нескольких *горизонтов*. Под *вертикалью* понимается условная отвесная линия от поверхности до дна водного объекта. Количество вертикалей определяется рядом факторов:

1) шириной зоны загрязненности водного объекта (первая вертикаль располагается на расстоянии не далее 500 м от берега или от источника загрязнения, последняя — непосредственно за границей зоны загрязнения);

Таблица 13.1

**Категория пунктов наблюдений в зависимости от района
их расположения**

Категория пункта наблюдений	Факторы учета	
	Народнохозяйственное значение и размер водоема или водотока	Состояние воды водоема или водотока ¹
I	Районы городов с населением свыше 1 млн. жителей; места нереста и зимовья особо ценных видов промысловых организмов	Районы повторяющихся аварийных сбросов загрязняющих веществ и заморных явлений водных организмов; районы организованного сброса сточных вод, в результате чего наблюдается „высокая загрязненность” воды (превышение 100 ПДК по одному или нескольким показателям качества воды)
II	Районы городов с населением от 0,5 до 1 млн жителей; район важного рыбохозяйственного значения (места нереста и зимовья ценных видов промысловых организмов, предплотинные участки рек); при пересечении реками государственной границы РФ	Районы организованного сброса сточных вод, в результате чего наблюдается „систематическая средняя загрязненность” воды (превышение от 10 до 100 ПДК по одному или нескольким показателям качества воды)
III	Районы городов с населением менее 0,5 млн. жителей; замыкающие створы больших и средних рек; устья загрязненных притоков больших рек и водоемов ²	Районы организованного сброса сточных вод, в результате чего наблюдается „систематическая низкая загрязненность” воды (превышение до 10 ПДК по одному или нескольким показателям качества воды)
IV	Территории государственных заповедников и национальных парков; водоемы и водотоки, являющиеся уникальными природными образованиями	Незагрязненные участки водоемов и водотоков

¹ Пункты наблюдений, расположенные в районах сброса сточных вод отдельными крупными промышленными предприятиями, территориально-производственными комплексами, организованного сброса сточных вод с орошаемых территорий, относятся к одной из четырех категорий в зависимости от состояния водоема или водотока в пункте.

² В соответствии с ГОСТ 17.1.1.02—77 к большим рекам относятся реки с площадью водосбора более 50 000 км² и расходом воды более 100 м³/с, к средним — от 2000 до 50 000 км² и от 5 до 100 м³/с, к большим водоемам — водоемы с площадью поверхности от 101 до 1000 км², объемом от 1,1 до 10,0 км³.

Таблица 13.2

Створы в пункте наблюдений

Тип водного объекта	Характеристика источника загрязнения	Число створов	Расположение створов
Водоем	Отсутствие организованного сброса сточных вод или равномерная загрязненность водоема	Не менее трех по водоему в целом	По возможности равномерное по акватории с учетом геоморфологии береговой линии и других факторов
	Организованный сброс сточных вод	Не менее трех на водоеме с интенсивным водообменом	Выше источника загрязнения примерно на 1 км (вне влияния сточных вод), ниже источника загрязнения — не менее двух: на расстоянии 0,5 км от сброса сточных вод и непосредственно за границей зоны загрязнения
	То же	Не менее шести на водоеме с умеренным и замедленным водообменом	В неподверженных загрязнению частях водоема; в месте сброса сточных вод, по обе стороны от сброса сточных вод; не менее двух — на расстоянии 0,5 км от места сброса и непосредственно за границей зоны загрязнения
Водоток	Отсутствие организованного сброса сточных вод	Один	С учетом гидрометеорологических и морфологических особенностей водотока и интересов водопользователей
	Организованный сброс сточных вод	Не менее двух	Выше источника загрязнения примерно на 1 км (вне влияния сточных вод), ниже источника загрязнения, в створе достаточно полного (не менее 80 %) смешения сточных вод с водой водотока и(или) в створе с учетом интересов водопользователей (в зависимости от условий смешения, но не далее 0,5 км от сброса сточных вод — на используемых для нужд рыбного хозяйства водотоках)

2) условиями смешения сточных вод с речными. При неоднородном химическом составе в створе располагается не менее трех вертикалей — на стрежне и на расстоянии 3—5 м от берегов. При однородности химического состава воды в водотоке на стрежне размещается одна вертикаль (табл. 13.3).

Количество горизонтов на вертикали определяется глубиной водоема или водотока в месте расположения вертикали (табл. 13.4).

Состав и объем контролируемых показателей качества воды определяются характером использования водного объекта, видом загрязнения и требованиями потребителей информации. Наблюдения за качеством воды проводятся по обязательной и сокращенной программам.

Обязательная программа является общей для сети и включает следующие разделы:

визуальные наблюдения (отмечаются явления, необычные для данного водного объекта, например: наличие и характер пленки на поверхности воды и на береговой полосе, плавающие примеси, повышенная мутность, посторонняя окраска, „цветение“, пена, выделение пузырьков донных газов, гибель рыбы, земноводных, растений и др.);

измерение расхода воды на водотоках или уровня на водоемах;

измерение температуры, цветности, прозрачности, запаха, pH и Eh, концентрации кислорода и диоксида углерода, взвешенных веществ, главных ионов и их суммы, органических веществ (по ХПК и БПК), биогенных веществ и основных загрязняющих веществ (нефтепродукты, синтетические поверхностно-активные вещества, фенолы, пестициды, тяжелые металлы).

Таблица 13.3

Вертикали в пункте наблюдений

Тип водного объекта	Факторы, определяющие число вертикалей	Число вертикалей	Расположение вертикалей
Водоем	Ширина зоны загрязнения водоема	Не менее 2	Первая — не далее 0,5 км от места сброса сточных вод; последняя — непосредственно за границей зоны загрязнения
Водоток	Неоднородность химического состава воды в створе	Не менее 3	На расстоянии 3—5 м от берегов (две), на стрежне водотока
	Однородность химического состава воды в створе	Не менее 1	На стрежне водотока

Таблица 13.4

Горизонты в створе пункта наблюдений

Тип водного объекта	Глубина водоема или водотока в месте измерения, м	Число горизонтов	Расположение горизонтов
Водоем	<5	1	У поверхности
	10	2	У поверхности, у дна
	20	3	У поверхности, у дна, 10 м
	50	4	У поверхности, 10, 20 м, у дна
	100	5	У поверхности, 10, 20, 50 м, у дна
	>100	6	У поверхности, 10, 20, 50, 100 м, у дна
Водоток	<5	1	У поверхности
	5—10	2	У поверхности, у дна
	>10	3	У поверхности, на половине глубины, у дна

Примечание. В стратифицированном водоеме назначается дополнительный горизонт, расположенный в слое скачка плотности.

Кроме обязательной программы, имеется три *сокращенные* программы, каждая из которых включает ряд показателей:

программа 1 — визуальные наблюдения, расход воды (или уровень), растворенный кислород, удельная электрическая проводимость;

программа 2 — визуальные наблюдения, расход воды (или уровень), температура, электрическая проводимость, ХПК, БПК₅, взвешенные вещества, растворенный кислород, два—три основных загрязняющих вещества, характерных для этого пункта;

программа 3 — визуальные наблюдения, расход воды (или уровень), температура, растворенный кислород, pH, ХПК, БПК₅, взвешенные вещества, все загрязняющие вещества, характерные для данного пункта.

Определение в воде пестицидов осуществляется по индивидуальной программе. Наблюдения за содержанием пестицидов проводят с учетом особенностей их поступления, миграции и трансформации в водной среде:

в районе применения пестицидов;

в районе населенных пунктов, в которых имеются предприятия, производящие пестициды;

на участках водотоков и водоемов с повторяющимися случаями нарушения норм качества воды, выявленными по результатам режимных наблюдений и обследований;

в районе пересечения границы;

в пунктах, определенных в качестве опорных для наблюдений за содержанием хлорорганических пестицидов в воде водоемов и водотоков;

в пунктах, совпадающих с пунктами для специальных наблюдений (для расчета выноса растворенных веществ в моря и океаны, для оценки влияния мелиорации и т. п.).

Перечень определяемых в пунктах пестицидов устанавливают с учетом:

списка приоритетных пестицидов, концентрации которых рекомендуется определять в воде водоемов и водотоков;

объемов и масштабов применения пестицидов на территории района расположения пункта и выше по течению реки;

основных сельскохозяйственных культур, возделываемых на территории района;

сведений о предприятиях, производящих пестициды;

концентрации пестицидов и частоты их обнаружения в воде в районе наблюдений.

В отдельных пунктах наблюдений осуществляется определение хлорорганических пестицидов в донных отложениях. Высокая токсичность пестицидов по отношению к гидробионтам, их широкая распространенность и биохимическая устойчивость, сорбция на взвешенных веществах, аккумуляция донными отложениями, водными растениями и животными обусловили выбор именно этих веществ на первом этапе наблюдений. Начинается внедрение определения в донных отложениях нефтепродуктов, планируется внедрение определений полициклических ароматических углеводородов и металлов.

Программы работ в пунктах наблюдений (пунктах контроля) разных категорий различаются не только по объему определяемых показателей, но и по срокам наблюдений (табл. 13.5).

Таблица 13. 5

**Периодичность проведения наблюдений и программы наблюдений
по гидрохимическим показателям**

Периодичность проведения наблюдений	Категория пункта контроля			
	I	II	III	IV
Ежедневно	Сокращенная программа 1	Визуальные наблюдения	—	—
Ежедекадно	Сокращенная программа 2	Сокращенная программа 1	—	—
Ежемесячно	Сокращенная программа 3			—
В основные фазы водного режима	Обязательная программа			

Отбор проб в большинстве водотоков осуществляется семь раз в год: во время половодья — на подъеме, пике и спаде, во время летней межени — при наименьшем расходе и при прохождении дождевого паводка, осенью перед ледоставом и во время зимней межени.

Количество проб воды, отбираемых для анализа по обязательной программе, может изменяться в зависимости от особенностей водного режима отдельных водотоков: на водотоках с длительным половодьем (более месяца) и с паводочным режимом в течение всего года количество проб не менее восьми в год, на водотоках с устойчивой летней меженью — пять-шесть в год, на временных водотоках — три-четыре в год.

На водоемах наблюдения по обязательной программе проводятся при следующих гидрологических ситуациях:

зимой, при наиболее низком уровне и наибольшей толщине ледяного покрова;

в начале весеннего наполнения водоема;

в период максимального наполнения (при наибольшем уровне);

при наиболее низком уровне в летне-осенний период.

Периодичность проведения наблюдений за содержанием в поверхностных водах пестицидов устанавливают с учетом категории пункта наблюдений и персистентности определяемого пестицида; сроки проведения наблюдений устанавливают с учетом гидрологической ситуации на водоеме или водотоке и сроков обработки сельскохозяйственных угодий (табл. 13.6).

Периодичность проведения наблюдений за содержанием пестицидов в донных отложениях — не менее двух раз в год. Срок отбора проб устанавливают с учетом гидрологической ситуации на водоеме и водотоке и периода максимального поступления пестицидов в донные отложения, зависящего от времени обработки сельскохозяйственных угодий пестицидами в бассейне (табл. 13.7).

Помимо гидрологических и гидрохимических показателей, на сети ГСН определяется ряд гидробиологических характеристик качества воды. Программа наблюдений по гидробиологическим характеристикам включает определение показателей состояния сообществ:

фитопланктона (общая численность клеток, число видов, групп, биомасса, виды-индикаторы сапробности, интенсивность фотосинтеза и др.);

зоопланктона (общая численность организмов, число видов, групп, биомасса и др.);

зообентоса (общая численность организмов, биомасса, число видов, групп и др.);

перифитона (общее число видов, массовые виды, частота встречаемости, сапробность);

Таблица 13.6

Периодичность и сроки проведения наблюдений за содержанием пестицидов в поверхностных водах суши

Наименование пестицидов	Водотоки		Водоёмы	
	Пункты категории I—III	Пункты категории IV	Пункты категории I—III	Пункты категории IV
1	2	3	4	5
А. При применении пестицидов				
Галогенорганические пестициды: ГХЦГ, ДДТ и метаболиты ДДЭ и ДДД, дикофол, трифлуралин	6 раз в год: в сроки подъёма, пика и спада половодья, при наименьшем расходе в летнюю межень, при прохождении дождевого паводка в летнюю межень, перед ледоставом	То же, что в графе 2	6 раз в год: в начале весеннего наполнения, в период максимального наполнения, при наиболее низком уровне в летне-осенний период, в период вегетации при прохождении дождевых паводков (две пробы), перед ледоставом	3 раза в год: в начале весеннего наполнения, в период максимального наполнения, при наиболее низком уровне в летне-осенний период
Б. Без применения пестицидов				
2,4-Д аминная соль, 2,4-Д бутиловый эфир, МЦПА, диметог-	4 раза в год: в пик и спад половодья, при прохождении дождевого паводка в летнюю межень, перед ледоставом	То же, что в графе 2	4 раза в год: в начале весеннего наполнения, в период максимального наполнения, при наиболее низком уровне в летне-осенний период, перед ледоставом	То же, что в случае А
	5 раз в год: в апреле—августе, ежемесячно (рекомендуется после	5 раз в год: в пик и спад половодья, при наименьшем	То же, что в графе 2	То же

Окончание табл. 13.6

Наименование пестицидов	Водотоки		Водоёмы	
	Пункты категории I—III	Пункты категории IV	Пункты категории I—III	Пункты категории IV
1	2	3	4	5
ат, хлорофос, карбофос, паратионметил, фозалон	прохождения дождевых паводков)	расходе в летнюю межень, при прохождении дождевых паводков, перед ледоставом		
Атразин, прометрин, симазин	7 раз в год: то же, пик половодья и перед ледоставом	То же	То же, что в графе 2	То же, что в случае А
Пропанил	4 раза в год: в мае—августе (рекомендуется приурочить к сбросу возвратных вод)	2 раза в год: при наименьшем расходе в летнюю межень, при прохождении дождевого паводка в летнюю межень	4 раза в год: в мае—августе, ежемесячно (рекомендуется после прохождения дождевых паводков)	"
ТЦА	6 раз в год: в сроки подъёма, пика и спада половодья, при наименьшем расходе в летнюю межень, при прохождении дождевого паводка в летнюю межень, перед ледоставом	То же, что в графе 2	6 раз в год: в начале весеннего наполнения, в период максимального наводнения, при наиболее низком уровне в летне-осенний период, в период вегетации при прохождении дождевых паводков (2 пробы перед ледоставом)	"

Таблица 13.7

Сроки проведения наблюдений за содержанием хлорорганических пестицидов в донных отложениях водоемов и водотоков

	Водотоки	Водоемы
3 раза в год при применении пестицидов	На спаде половодья, при прохождении дождевого паводка, перед ледоставом	В начале весеннего наполнения, в период максимального наполнения, при наиболее низком уровне в летне-осенний период
2 раза в год без применения пестицидов	На спаде половодья и в межень	В период максимального наполнения, при наиболее низком уровне в летне-осенний период

бактериопланктона (микробиологические показатели: общее количество бактерий, количество сапрофитных бактерий, отношение этих величин);

макрофитов (проективное покрытие, характер распространения растительности, преобладающие виды).

В полную программы включены также токсикологические показатели (биотестирование).

В пунктах I, II и III категорий наблюдения по гидробиологическим показателям рекомендуется проводить ежемесячно в вегетационный период. В пунктах IV категории контроль по гидробиологическим показателям рекомендуется проводить ежеквартально. При отсутствии возможности проведения наблюдений по гидробиологическим показателям в указанные сроки их следует проводить в наиболее показательные для состояния водоема периоды. Ими являются начало, середина и конец вегетационного периода, что соответствует окончанию весеннего паводка, периоду летней межени и предшествующему ледоставу времени. В течение зимнего периода осуществляется одна гидробиологическая съемка.

Специальные наблюдения. Для решения конкретных задач осуществляются специальные наблюдения. Они могут иметь как ограниченный срок действия, так и неограниченный. Примером первого могут служить проводившиеся в 1980-е годы наблюдения с целью изучения процессов самоочищения водных объектов, расположенных в различных регионах страны. Специальные наблюдения проводимые в настоящее время, не имеют ограничительного срока действия. К ним относятся наблюдения за фоновым состоянием водных объектов, за выносом загрязняющих веществ в моря, за качеством трансграничных поверхностных вод суши и переносом загрязняющих веществ через границу, за содержанием хлорорга-

нических пестицидов в опорных пунктах, за состоянием оз. Байкал, а также наблюдения в пунктах, включенных в Глобальную систему мониторинга состояния окружающей среды (ГСМОС).

Работы по каждому виду специальных наблюдений регламентируются нормативными документами: методическими указаниями, рекомендациями, руководствами.

Каждый вид специальных наблюдений базируется на своей сети пунктов, привязанных к пунктам режимных наблюдений. Число пунктов специальных наблюдений в настоящее время невелико — не превышает 2 % общего числа пунктов режимных наблюдений.

Одним из видов специальных наблюдений является исследование процессов самоочищения. Наблюдения проводятся с целью получения количественных характеристик состояния водного объекта, которые могут быть использованы для решения следующих задач:

- прогноза состава и свойств воды загрязняемого водного объекта; установления предельно допустимых нагрузок на водные объекты;

- составления баланса химических веществ водоемов и участков водотоков;

- расчета выноса химических веществ речным стоком в моря, озера и водохранилища.

Все специальные наблюдения, как и стационарные, являются комплексными: гидрохимические наблюдения выполняются параллельно с гидрологическими и гидробиологическими. Обязательным является также изучение загрязненности донных отложений, которые отбираются во всех створах на каждой вертикали, устанавливаемой для отбора проб воды. В пробах донных отложений определяются загрязняющие вещества, характерные для данного пункта.

Под *самоочищением* в настоящее время понимают совокупность взаимосвязанных гидродинамических, химических, микробиологических и гидробиологических процессов, ведущих к восстановлению незагрязненного естественного облика водного объекта. После смешивания загрязненных стоков с природными водами решающая роль в процессах самоочищения принадлежит биохимическим и физико-химическим процессам. Химические процессы в природных водах тесно связаны с биологическими, и часто трудно сказать, где кончается один процесс и начинается другой. Физико-химические процессы будут доминирующими, когда в воде присутствуют высокотоксичные вещества или создаются неблагоприятные условия для жизнедеятельности животных и растительных организмов, при которых биологические процессы сводятся к минимуму.

Изучение процессов самоочищения проводится в зоне загрязнения водотока или водоема, где в связи с поступлением загрязняющих веществ нарушаются естественные биохимические процессы и концентрация загрязняющих веществ по санитарным или другим показателям превышает установленные нормы.

Главным критерием выбора участка для наблюдений является его репрезентативность. Для водотоков рассматриваются физико-географические, гидрологические и гидродинамические характеристики, условия, состав и режим поступления сточных вод; для водоемов — состав загрязняющих веществ.

Участки для наблюдения за загрязненностью с целью изучения процессов самоочищения выбираются на основании анализа имеющихся материалов по характеристике водного объекта, источников загрязнения и данных рекогносцировочного обследования данного водотока или водоема. Перед проведением рекогносцировочной съемки целесообразно рассчитать размеры зон распространения загрязняющих веществ. Размеры участка съемки должны соответствовать максимальной из рассчитанных зон загрязненности. На выбранном участке проводятся детальные рекогносцировочные обследования, во время которых уточняются или выясняются количество, состав сточных вод, режим сброса, концентрация веществ в сточных водах и состояние места выпуска, протяженность зоны загрязненности.

Во время обследований *водотоков* работы выполняются на нескольких створах: один створ выше источника загрязнения и несколько створов ниже его. Число вертикалей в створе определяется местными особенностями водотока. В пробах воды и донных отложений определяются те загрязняющие вещества, наличие которых предполагается в сточных водах. На основании анализа проб оконтуриваются зоны загрязненности воды (по превышению ПДК загрязняющих веществ) и донных отложений (по превышению содержания загрязняющих веществ в сравнении с „фоном”) для различных гидрологических ситуаций. Дальнейшие работы проводятся в зоне наибольшей загрязненности.

При изучении процессов самоочищения должно быть выбрано не менее трех створов наблюдений: фоновый, главный контрольный и замыкающий. Принципы выбора первых двух створов такие же, как и при изучении загрязненности водотоков: фоновый должен быть расположен выше источника загрязнения, главный контрольный — в створе гарантированного перемешивания сточных вод с речными. Замыкающий створ должен быть расположен на нижней границе участка наблюдений, которая определяется местными условиями водотока и стабильностью концентрации в воде загряз-

няющих веществ. Этот створ характеризуется полным самоочищением воды от загрязняющих веществ, поскольку концентрация этих веществ в нем не превышает предельно допустимой. Между главным контрольным и замыкающим створами должно быть намечено еще несколько створов (число створов зависит от задач наблюдений, местных условий и состава загрязняющих веществ) с последовательно увеличивающимися расстояниями между ними. Опыт проведения подобных работ показал, что число створов на участке ниже выпуска сточных вод колеблется от шести до девяти.

В случае наличия на исследуемом участке боковой приточности устанавливаются дополнительные створы выше и ниже притока и в его устье.

На *водохранилищах речного типа* рекогносцировочные съемки выполняются на четырех-пяти поперечных створах, проложенных от берега, на котором находится водовыпуск, до участка наибольших глубин (русло затопленной реки). Один из этих створов располагается примерно в 1 км выше сброса сточных вод, а остальные — равномерно ниже сброса сточных вод. При этом первый створ, расположенный ниже сброса, проходит в 0,5 км от водовыпуска, а последний — за пределами рассчитанной зоны загрязнения поблизости от ее границы. Пробы воды и донных отложений отбираются в каждом створе на четырех-пяти вертикалях, расположенных равномерно.

На *озерах* рекогносцировочная съемка проводится на четырех-пяти радиальных створах, проложенных от места выпуска сточных вод до границы расчетной зоны загрязненности. В каждом створе размещаются четыре-пять вертикалей отбора проб на одинаковом расстоянии друг от друга: первая из них находится в 0,5 км от места выпуска сточных вод, последняя — за пределами расчетной зоны загрязненности у ее границы.

По окончании рекогносцировочных обследований составляется программа наблюдений за загрязненностью с целью изучения процессов самоочищения.

Кроме загрязняющих веществ, наличие которых в речной воде определено во время рекогносцировочных съемок, исследование самоочищающей способности водных объектов ведется по таким показателям загрязненности воды, как химическое потребление кислорода (ХПК) и биохимическое потребление кислорода за 5 сут (ВПК₅). Обязательным является также определение температуры, рН, содержания растворенного в воде кислорода. Все эти показатели характеризуют условия и ход протекания процессов самоочищения.

Наблюдения за процессами самоочищения воды рек проводятся несколько раз в год в характерные фазы гидрологического и гидро-

биологического режимов водного объекта. Необходимо проводить съемки в период весеннего половодья, когда условия для самоочищения являются наиболее благоприятными, и во время зимней и летней межени при наиболее неблагоприятных условиях. Особенно важным является период межени.

Продолжительность наблюдений определяется степенью надежности материалов, характеризующих самоочищающую способность водотоков в годы с различной степенью водности (многоводные, маловодные, средние).

Пробы воды в выбранных створах следует отбирать с учетом времени добегания воды от верхнего створа к каждому последующему.

Пробы донных отложений отбираются во всех створах на каждой вертикали при отборе проб воды. В пробах донных отложений определяются специфические вещества, характерные для данного участка водотока.

При наблюдениях за уровнем загрязнения с целью изучения процессов самоочищения створы и вертикали размещаются так же, как при режимных наблюдениях на водоемах. Однако их количество увеличивается, оно должно обеспечивать проведение детальных наблюдений в зоне загрязненности. Створы располагаются в соответствии с движением водных масс: на проточных водоемах — ниже главного створа, на слабопроточных — по обе стороны от него. Один из створов должен находиться в зоне влияния источника загрязнения. Общее число створов должно быть не менее пяти. Число вертикалей на створе определяется шириной зоны загрязнения и должно быть не менее трех: не менее двух в зоне загрязнения и одна в зоне ее влияния. Пробы воды отбираются на таких же горизонтах, что и при проведении режимных наблюдений. Пробы донных отложений отбираются на каждой вертикали параллельно отбору проб воды.

Изучение распространения загрязняющих веществ в озерах и водохранилищах, а также направления и скорости процессов самоочищения отдельных участков водоемов должно быть проведено в характерные гидрологические ситуации и в наиболее критические по гидрохимическим показателям периоды. Наблюдениями должны быть охвачены периоды максимальных и минимальных уровней воды. При минимальных уровнях съемки проводятся в период ледостава и в свободный от ледостава период. В свободном от льда водоеме такие съемки проводятся при различных ситуациях: продолжительная штилевая погода, ветер преобладающего направления, период интенсивного наполнения и сработки водохранилища и т. п.

На основании результатов проведенных наблюдений рассчитывают количественные оценки, характеризующие интенсивность

процессов самоочищения. Суммарный коэффициент скорости самоочищения K (ч^{-1} , сут^{-1}) для отдельных веществ, сбрасываемых со сточными водами, ориентировочно может быть вычислен по формуле Г. В. Стритера:

$$K = \frac{2,3}{\tau} \lg \frac{C_0}{C_\tau}, \quad (13.1)$$

где τ — период времени между измерениями концентрации вещества или время протекания воды между створами, ч, сут; C_0 — исходная концентрация вещества в начальном створе участка, мг/л; C_τ — концентрация вещества в конечном створе участка через время τ , мг/л.

Самоочищающая способность СС (%) воды на участке может быть вычислена по уравнению

$$\text{СС} = [(C_0 - C_\tau)/C_0] \cdot 100. \quad (13.2)$$

Перерабатывающая способность ПС (кг/ч, т/ч) воды на участке водного объекта в единицу времени вычисляется по формуле

$$\text{ПС} = [(P_0 - P_\tau)/\tau, \quad (13.3)$$

где P_0 и P_τ — часовая нагрузка вещества в начальном и конечном створах, кг, т.

Экспедиционные наблюдения. На водоемах и водотоках экспедиционные наблюдения проводят при необходимости получения данных о качестве воды вне пунктов наблюдений ГСН (например, для получения информации о качестве воды при чрезвычайных ситуациях в состоянии водоемов и водотоков) и при обследовании водных объектов для определения или уточнения расположения пунктов и створов наблюдений и программ работ. Экспедиционным путем возможно также проведение специальных наблюдений.

Месторасположение пункта наблюдений устанавливают на основании предварительных исследований, которые являются важным этапом в организации пунктов наблюдений, в значительной степени определяют правильность проведения дальнейших работ и в конечном счете — достоверность получаемых данных. Цель предварительных исследований:

выявление источников загрязнения, а также количества, состава и режима сброса сточных вод в водоем или его участок;

определение створа гарантированного смешения природных и сточных вод и зоны загрязненности;

определение расположения пунктов наблюдений, створов, вертикалей и горизонтов в них;

выявление характерных для данного водоема или водотока или его участка загрязняющих веществ и биотопов;

составление программы работ.

Предварительные исследования начинают со сбора и анализа материалов о водопользователях, водоеме или водотоке (гидрологическая, гидрохимическая, гидробиологическая, микробиологическая и физико-географическая характеристики), источниках загрязнения (количество, состав и режим сброса сточных вод). Изучаются конструкция и состояние места выпуска сточных вод; вид, мощность и эффективность работы очистных сооружений), условия, при которых имели место аварийные сбросы загрязняющих веществ. Имеющиеся материалы используют для составления карты-схемы водоема, водотока или его участков. На схему наносят источники загрязнения и места сброса сточных вод, намечают местоположение пункта наблюдений и ориентировочное расположение в нем створов.

С учетом результатов анализа материалов выполняют обследование водоема или водотока, во время которого:

проводят визуальный осмотр состояния водоема или водотока и его прибрежной зоны;

уточняют (или выявляют) источники загрязнения, места, характер и режим сброса сточных вод, их количество и состав;

выполняют гидрометрические работы и расчеты в соответствии с практическими рекомендациями по расчету разбавления сточных вод в реках, озерах и водохранилищах и для определения створа полного смешения природных и сточных вод и зоны загрязненности водоема или водотока; с их учетом определяют (или уточняют) расположение створов, вертикалей, горизонтов в пункте;

отбирают пробы воды и определяют в них гидрохимические и биологические показатели с целью выявления характерных для данного пункта загрязняющих веществ и биотопов.

При проведении визуального осмотра обращают внимание на явления, характеризующие состояние водоема или водотока (цвет, прозрачность, запах воды, наличие мутных струй, взвешенных веществ, плавающих примесей, посторонней окраски, пены, нефтяных или масляных пленок на поверхности воды), а также на возможность подъезда к водному объекту для проведения работ и организации пункта наблюдений. Проверяют имеющиеся сведения об источниках загрязнения: в случае отсутствия сведений выявляют такие источники на месте. Делают уточнения на карте-схеме участка. Отбор проб воды для анализа рекомендуется проводить во время максимальной загрязненности воды в суточном цикле.

Выбор пунктов наблюдений и створов осуществляется по тем же правилам, что и в случае режимных наблюдений: при наличии ор-

ганизованного сброса сточных вод устанавливают один — выше первого источника, остальные — ниже последнего в створе достаточно полного (не менее 80 %) смешения сточных вод с водами водотока или в ближайшем пункте водопользования (не более 0,5 км от места сброса сточных вод в водотоках, используемых для нужд рыбного хозяйства); при отсутствии организованного сброса сточных вод достаточно установить один створ.

Обследование водоема предусматривает выделение характерных участков, различающихся по глубине, проточности и конфигурации берегов. При наличии организованного сброса сточных вод намечают ряд радиальных створов от места сброса.

Принцип расположения вертикалей и горизонтов при проведении обследований такой же, как при проведении режимных наблюдений. Обследования следует проводить в сроки, связанные с основными фазами водного режима для условий минимального и максимального расходов: на водотоках — в половодье, зимнюю и летнюю межени; на водоемах с умеренным и замедленным водообменом — в летнее время или осенью до начала дождей; на водоемах с интенсивным водообменом — весной в период максимального притока и в летне-осенний период при минимальных уровнях; на водоемах также при наиболее низких уровнях во время ледостава.

В отобранных во время обследования пробах воды определяют все гидрохимические и биологические показатели из перечня программы. В соответствии с результатами анализа проб воды проверяют правильность расчета створов смешения природных и сточных вод и зон загрязненности воды; с учетом максимально удаленного створа достаточно полного (не менее 80 %) смешения и максимальных размеров зоны загрязненности уточняют расположение створов, вертикалей и горизонтов в пункте. В соответствии с принципами, разработанными для пунктов режимных наблюдений, и с учетом загрязненности воды, выявленной во время обследований, определяют категорию пункта наблюдений. Затем выбирают характерные для пунктов загрязняющие вещества (концентрации которых в воде превышают ПДК) и составляют перечень веществ для режимных наблюдений. После этого составляют программу работ в пункте, устанавливающую перечень определяемых показателей, периодичность и сроки проведения наблюдений.

Если появляются новые источники загрязнения, изменяются мощность, состав и условия сброса сточных вод существующих источников, а также другие сложившиеся условия, то категория пункта, периодичность проведения наблюдений и перечень определяемых показателей могут быть изменены в соответствии с установленным порядком.

13.2. Изучение баланса химических веществ

В основе баланса химических веществ в воде находятся объективно существующие в природе соотношения между приходом и расходом воды и веществ, на водосборной площади или в водном объекте. Количественные характеристики прихода и расхода химических веществ позволяют установить закономерности формирования состава воды водных объектов. В свою очередь это дает возможность решать ряд практических задач, к которым относятся:

выяснение степени антропогенного воздействия на естественный гидрохимический режим отдельных водоемов и водотоков;

разработка научных основ управления водным и гидрохимическим режимом водоемов и водотоков на водосборе;

прогнозирование возможных последствий влияния водохозяйственных мероприятий (осуществляемых и проектируемых) на гидрохимический и гидрологический режимы водных объектов и ряд других проблем.

Источниками поступления (прихода — Π) растворенных химических веществ на территорию *речного бассейна* являются $\Pi_{\text{почв}}$ — почвенный раствор и сухие соли почв, $\Pi_{\text{пор}}$ — осадочные и изверженные породы, $\Pi_{\text{атм}}$ — атмосферные осадки, $\Pi_{\text{зол}}$ — взвешенные вещества, переносимые ветром (эоловым путем), $\Pi_{\text{орг}}$ — продукты распада или гумификации остатков организмов; грунтовые и подземные воды. Одновременно происходит убыль (расход P) растворенных химических веществ в результате $P_{\text{и}}$ — выноса речными водами, $P_{\text{зол}}$ — выноса с поверхности почв ветром, $P_{\text{раст}}$ — извлечение растениями.

Если не рассматривать поступление и убыль растворенных химических веществ, зависящих от подземных вод и фильтрации в нижележащие слои, еще не поддающихся оценке и обусловленных местными гидрогеологическими условиями, то уравнение баланса растворенных веществ речного водосбора будет иметь вид

$$\Pi_{\text{почв}} + \Pi_{\text{пор}} + \Pi_{\text{атм}} + \Pi_{\text{зол}} + \Pi_{\text{орг}} = P_{\text{и}} + P_{\text{зол}} + P_{\text{раст}} \pm X, \quad (13.4)$$

где X — увеличение или убыль растворенных веществ на территории бассейна.

Несколько преобразуя это уравнение, получаем

$$\Pi_{\text{почв}} + \Pi_{\text{пор}} + \Pi_{\text{атм}} + (\Pi_{\text{зол}} - P_{\text{зол}}) + (\Pi_{\text{орг}} - P_{\text{раст}}) = P_{\text{и}} \pm X. \quad (13.5)$$

Значения членов этого уравнения для разных речных бассейнов и интенсивность их воздействия зависят от ряда факторов, из которых наиболее существенны климат, рельеф, гидрогеологические условия и растительность.

Баланс химических веществ *водохранилищ* представляет равенство, в котором учтены количественные характеристики прихода (ΣP), расхода (ΣR) и изменения запасов (ΣA) химических веществ за определенный промежуток времени (год, сезон, месяц). При составлении баланса химического вещества водоемов учитывают запас этого вещества в водоеме на начальное число балансового периода, все статьи прихода вещества за балансовый период, все статьи его расхода за этот период, запас вещества на конечное число периода и невязку баланса, по которой судят о точности баланса и о полноте учета всех статей его прихода и расхода.

В общем виде уравнение баланса химических веществ можно записать следующим образом:

$$\Sigma P - \Sigma R = \Sigma A \pm H, \quad (13.6)$$

где H — невязка баланса.

Количество веществ в водохранилище за период, для которого составляется баланс (год, сезон, месяц), будет определяться разностью приходных и расходных компонентов за этот период по следующему уравнению:

$$\begin{aligned} M_n + M_p + M_{б.п} + M_{атм} + M_{гр} + M_{ггс} + M_{л.т} + M_{с.в} + \\ + M_{с.дх} + M_{дн} + M_{бер} + M_{о.ж} + M_{отм} + M_{лес} - M_{з.г} - M_{заб} - \\ - M_{ф} - M_{л.о} - M_{отл} - M_{трсф} - M_{гвз} - M_k = \pm A_{общ} \pm H, \end{aligned} \quad (13.7)$$

где M_n — количество вещества в водохранилище в начале балансового периода времени; M_k — запас вещества в конце балансового периода. *Приход вещества*: M_p — с водой основной реки или через входные гидротехнические сооружения на ней, если водохранилище находится в каскаде; $M_{б.п}$ — с водой боковых притоков и с межбассейновых площадей; $M_{атм}$ — с атмосферными осадками, выпадающими в жидком и твердом виде на водную поверхность; $M_{гр}$ — с грунтовыми, подземными водами и водами, поступающими из бортов и дна водохранилища при его сработке; $M_{ггс}$ — с водой, поступающей через гидротехнические сооружения (сооружения ГЭС, судходные шлюзы, плотины, оросительные системы и т. д.), исключая сооружения на основных реках, поступление по которым учитывается величиной M_p ; $M_{л.т}$ — при таянии плавающего и осевшего на берегах льда и снега; $M_{с.в}$ — с промышленными, хозяйственно-бытовыми и сельскохозяйственными сточными водами; $M_{с.дх}$ — со сточными водами, сбрасываемыми с судов; $M_{дн}$ — из донных отложений; $M_{бер}$ — в результате размыва берегов; $M_{о.ж}$ — из живых организмов; $M_{отм}$ — из отмерших организмов; $M_{лес}$ — при лесосплаве. *Расход вещества*: $M_{з.г}$ — со стоком через сооружения замыкающего

гидроузла; $M_{\text{заб}}$ — при заборе воды из водохранилища на орошение, водоснабжение, в судоходные каналы и на другие нужды; $M_{\text{ф}}$ — при фильтрации через борта и ложе с отводом воды за пределы водосбора водохранилища; $M_{\text{л.о}}$ — при образовании льда, плавающего и осевшего на берегах в результате сработки водохранилища; $M_{\text{отл}}$ — при его переходе из воды в донные отложения; $M_{\text{трсф}}$ — в результате процессов трансформации; $M_{\text{газ}}$ — при выделении газов из водной толщи и испарения с зеркала водохранилища.

Результирующими элементами баланса химических веществ обычно считают аккумуляцию ($A_{\text{общ}}$), которая выражается в накоплении (+ A) или расходовании ($-A$) запаса вещества в чаше водохранилища, что позволяет судить о качественном и количественном изменении вещества в результате химических и биологических процессов, протекающих непосредственно в водохранилище, и антропогенного влияния.

Удельный вес отдельных статей в общем балансе химических веществ различен. Некоторые из них из-за недостатка сведений, к сожалению, приходится не учитывать, например, золотой перенос химических веществ, поступление CO_2 , O_2 (в случае недонасыщения ими воды) из атмосферы и в атмосферу и др. Отдельные статьи прихода и расхода веществ оказываются иногда настолько незначительными, что при расчете баланса веществ ими можно пренебречь.

Объем сведений, необходимых для составления баланса веществ, в каждом конкретном случае определяется условиями задачи, для которой используется баланс, а также спецификой водохранилища (морфометрическими особенностями, наличием или отсутствием проточности, наличием и толщиной ледяного покрова и пр.). Применительно к конкретному водохранилищу и рассчитываемому веществу устанавливают количество членов в уравнении, все слагаемые которого должны быть определены на основании гидрометрических и гидрохимических исследований или путем расчета при отсутствии фактических данных о некоторых второстепенных компонентах баланса.

13.3. Изучение процессов эвтрофирования

К числу глобальных процессов, резкое возрастание скорости которых отмечено в последнее десятилетие, относится процесс антропогенного эвтрофирования, охватывающий многие водные объекты мира и вызвавший серьезные проблемы с качеством поверхностных вод. Многочисленные гидробиологические исследования (фитопланктона, перифитона, зоопланктона, микро- и макрозообентоса и др.) показывают, что под влиянием загрязнения водных объектов

отходами производственной деятельности, происходит резкое обеднение видов биоты (имеющее тенденцию перехода к монокультуре) при увеличении численности отдельных видов и общей биомассы, часто возрастающей за счет этих видов. Так, например, среди водорослей исчезают или сокращаются зеленые при возрастании сине-зеленых до доминирующего положения, увеличивается численность альфа- и ксено-альфа-сапробов. В макробентосе отмечается уменьшение числа видов вплоть до полного выпадения видов — показателей чистой воды (ручейников, поденок, веснянок) при сокращении общей биомассы и особенно численности моллюсков, часто исчезающих полностью.

В современных условиях одной из основных причин процесса евтрофирования является накопление в водной среде биогенных веществ; характер развития фитопланктонного сообщества в водном объекте рассматривается как следствие евтрофирования. К числу наиболее наглядных проявлений последствий фитопланктонного евтрофирования водных объектов относится „цветение” воды, возникающее как результат нарушения процессов саморегуляции в экосистеме и выхода на доминирующее положение в биоценозе одного или нескольких видов водорослей. Таким образом, цветение воды является приспособительной реакцией водного объекта, новым этапом его существования в изменившихся условиях среды. Цветение воды может рассматриваться как косвенный показатель ухудшения общего санитарного состояния водного объекта, как источник его биологического загрязнения со всеми вытекающими последствиями.

Исследования последних лет, проведенные как в нашей стране, так и за рубежом, показали, что попытки воздействовать на процесс евтрофирования непосредственно в самих водоемах, как правило, положительных результатов не дают. Необходимо управлять потоками биогенных веществ на водосборах путем их нормирования. Для этого следует организовать контроль этих веществ на „входе” и „выходе” водоема, чтобы можно было рассчитывать баланс биогенных элементов.

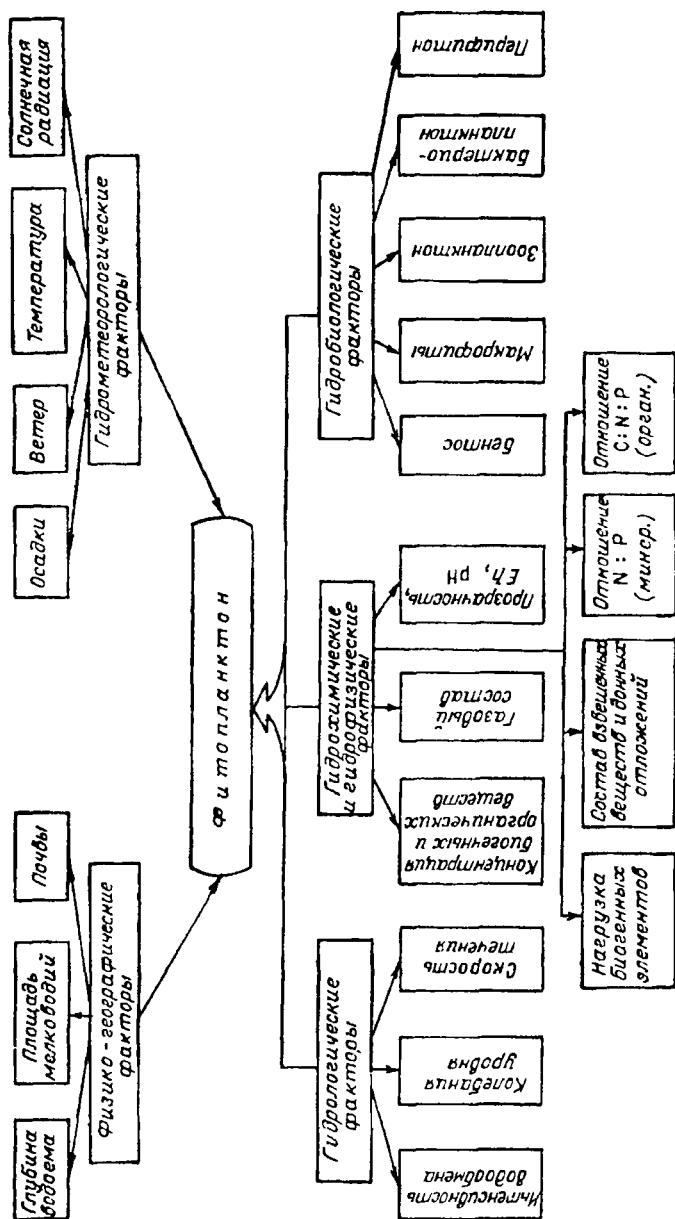
Оценка последствий антропогенного евтрофирования и выявление его масштабов на фоне естественной изменчивости могут быть определены на базе результатов режимных наблюдений за особенностями функционирования отдельных сообществ водных организмов пресноводных экосистем. Отсутствие длинных рядов наблюдений гидробиологической сети, не всегда достаточное число пунктов контроля на водном объекте и набор определяемых биологических показателей не позволяли решить указанную задачу на должном уровне. Поэтому в рамках ГСН был создан еще один вид специальных режимных наблюдений мониторинга состояния поверхностных

вод суши — за антропогенным евтрофированием. В качестве основы количественной оценки уровня антропогенного евтрофирования были приняты прежде всего приоритетные показатели природных модификаций структурной организации фитопланктонных сообществ.

Как видно из рис. 13.1, на развитие фитопланктона воздействуют многие факторы, однако степень их влияния неодинакова. Поэтому при организации системы гидрологических, гидрохимических и гидробиологических наблюдений необходимо обеспечить в первую очередь контроль за теми факторами и процессами, которые являются определяющими и играют наибольшую роль в возникновении антропогенного евтрофирования водного объекта. Выбор пунктов наблюдений должен проводиться на основе оценки гидролого-экологического состояния водных объектов по результатам их рекогносцировочного обследования, а также анализа данных длинных рядов наблюдений на действующих пунктах по комплексу гидрологических, гидрохимических и гидробиологических показателей.

При рекогносцировочном обследовании водные объекты изучаются на всем их протяжении с целью выявления пространственных неоднородностей распределения величин, характеризующих функционирование экосистемы в целом и ее отдельных биотопов. Учитывая высокую пространственно-временную неоднородность и изменчивость показателей экологического состояния водных объектов вопрос синхронного отбора репрезентативных проб имеет особое значение. При рекогносцировочном обследовании необходимо провести отбор проб по всей акватории за время, много меньшее того, за которое могут произойти значительные изменения в распределении фитопланктона, и с таким пространственным интервалом, который исключал бы пропуск характерных аномалий водного объекта. Принципиально этот вопрос можно решить, используя методику экспрессной съемки водного объекта с помощью воздушной станции наблюдений (вертолет, самолет). На рис. 13.2 представлена карта распределения органических азота и углерода, построенная по данным вертолетной съемки, проведенной в течение одних суток.

При выборе пунктов режимных наблюдений предпочтение отдается участкам водных объектов, на которых наиболее ярко проявляются различия в структурно-функциональной организации сообществ водных организмов (то есть наглядно отражаются последствия антропогенного воздействия) и которые находятся под влиянием как существующих, так и проектируемых источников поступления веществ — потенциальных факторов возможного усиления процессов евтрофирования.



При наличии на водном объекте режимных наблюдений ГСН предпочтение отдается действующим пунктам контроля, если это не расходится с результатами рекогносцировочного обследования.

Программа наблюдений за антропогенным евтрофированием должна обеспечивать комплексную (по набору показателей) и интегральную (по пространственным координатам) оценку экологического состояния пресноводных экосистем. При наблюдениях целесообразно предусматривать проведение согласованного гидрохимического и гидробиологического контроля воды, взвешенных веществ и донных отложений по ряду приоритетных показателей, в том числе биогенных элементов, а также показателей, характеризующих состав органического вещества и соотношение в нем углерода,

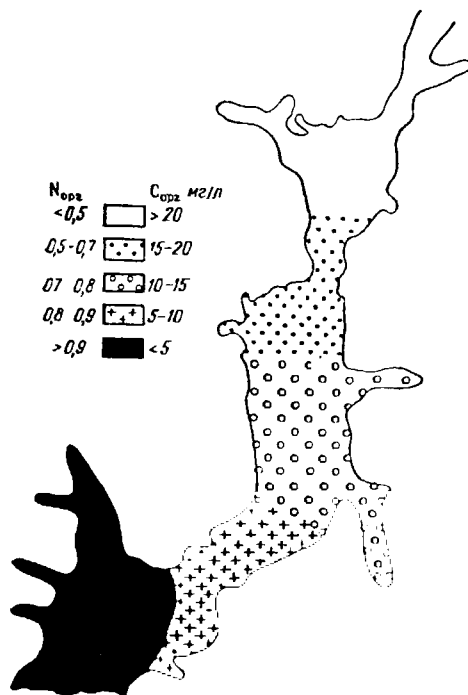


Рис. 13.2. Распределение (мг/л) органических азота и углерода в поверхностном слое воды Цимлянского водохранилища, июль 1986 г. (по В. А. Брызгалю, А. А. Гительсону)

азота и фосфора. В число обязательных показателей при наблюдениях за антропогенным евтрофированием должны быть включены те, которые отражают изменения гидрохимического и гидробиологического режимов.

Гидрохимические показатели:

уровень насыщения воды кислородом и нарастание дефицита кислорода в придонных слоях;

концентрации минерального азота и общего фосфора;

уровни содержания органического вещества в водной толще и донных отложениях.

Гидробиологические показатели:

численность и биомасса гетеротрофных организмов;

изменение качественных и количественных показателей развития фитопланктона, проявляющееся в многократном увеличении

максимальных и средних значений численности и биомассы фитопланктона и в изменении состава ведущих и доминирующих видов;

изменение соотношения продукционно-деструкционных процессов;

изменение качественного состава и количественных показателей развития макрозообентоса.

При определении частоты и сроков отбора проб необходимо исходить из того, что система наблюдений должна а) быть „биологически эквивалентной”, то есть учитывать естественную периодичность развития водных сообществ, определяемую региональными особенностями водного объекта, причем сроки наблюдений должны быть приурочены к периодам достаточного количественного развития биоты; б) учитывать степень стабильности экосистемы, определяемую по данным многолетних исследований; в) учитывать условия и сроки поступления в водную среду веществ, стимулирующих процессы евтрофирования.

Частота и сроки отбора проб в пунктах режимных наблюдений ГСН должны быть скорректированы с учетом физиологической стадии развития сообществ водных организмов, вошедших в состав контролируемых параметров, региональной спецификации и степени евтрофирования водных объектов, а также требований оперативности получения информации.

В начальный период организации наблюдений за антропогенным евтрофированием целесообразно проводить наблюдения не реже одного раза в месяц в вегетационный период, захватывая при этом пики весеннего половодья и летние паводки. При наличии ряда данных режимных наблюдений, позволяющего установить цикличность развития биологических компонентов системы, возможно снижение частоты контроля за счет его проведения в наиболее характерные сроки проявления процесса евтрофирования.

13.4. Проведение гидрохимических работ

Отбор проб и их консервирование. Проблема отбора проб весьма сложна и многообразна. Проба должна представлять водоем или его часть и характеризовать состояние воды за определенный промежуток времени. Степень репрезентативности единичной малой пробы воды зависит от ряда факторов, в числе которых: однородность отбираемой водной массы, число точек пробоотбора, размеры отдельных проб и способ их отбора.

Отбор репрезентативных проб должен проводиться с учетом особенностей водоема (морфологии, гидрологии, характера водосбора и т. д.) и состояния, в котором находятся определяемые вещества (растворенное, взвешенное, коллоидное, пленочное). Не следует

брать пробы воды на химический анализ в пунктах, подверженных непосредственному влиянию вод притоков, вблизи населенных пунктов, около предприятий, а также на участках слабого водообмена: в затонах, на мелководье и в рукавах у самого берега.

Существует два вида отбора проб: разовый (нерегулярный) и серийный (регулярный). Разовый отбор проб применяют для периодического определения состава воды на ранее исследованных объектах или в случае, когда необходимо получить общие представления о качестве воды. При серийном отборе проб каждую пробу отбирают в определенной (временной или пространственной) последовательности, что обеспечивает наиболее надежную информацию о состоянии водоема.

Способ взятия проб воды из водоема зависит от глубины, с которой надо брать пробу. При отсутствии специальных приборов батометров пробу воды с поверхности можно осторожно зачерпнуть каким-либо большим сосудом (ведром), при этом глубина погружения не должна превышать 0,5 м. Для взятия глубинных проб используют только батометры различных систем.

Природная вода является нестабильной системой, поэтому анализ пробы должен быть проведен как можно скорее после отбора. Если это невозможно в день взятия пробы, то для сохранения определяемых компонентов и свойств воды применяется консервирование и/или охлаждение (табл. 13.8). Не существует универсального способа консервации воды, одинаково пригодного по отношению ко всем ингредиентам химического состава воды, поэтому отдельные пробы воды приходится консервировать разными способами. Например, для определения ионов аммония, нитритов, нитратов, ортофосфатов и общего фосфора на длительное время применяют способ замораживания при минус 20 °С. Однако следует иметь в виду, что ни один из способов консервации не гарантирует 100 %-ного сохранения свойств пробы.

Порядок и последовательность работ у водного объекта. При проведении гидрохимических работ непосредственно у изучаемого водного объекта (реки, озера, водохранилища, пруда) рекомендуются придерживаться определенной последовательности. До взятия пробы с поверхности определяют прозрачность по диску, цвет и температуру воды.

1. Отбирают пробу воды объемом примерно 5 л; для этого используют батометр или эмалированное ведро, покрытое белой эмалью, ополоснутое предварительно несколько раз водой.

2. Отбирают и фиксируют пробу на O_2 , заполняют склянки для определения CO_2 , H_2S .

3. Определяют pH, CO_2 карбонаты, фиксируют или консервируют пробу для определения H_2S .

Таблица 13.8

Способы консервирования и условия хранения проб поверхностных вод, предназначенных для проведения химического анализа

Исследуемый компонент	Подготовка пробы, консервация	Сроки и условия хранения	Используемая посуда
Цветность	Фильтрование через мембранный фильтр 0,45 мкм	Не более 6 ч после отбора	Полиэтиленовая (П)
Водородный показатель pH	Только в свежее отобранных пробах	Хранению не подлежат	Полиэтиленовая или стеклянная (С)
Растворенный кислород	Фиксация раствором хлористого марганца и раствором смеси иоди-стого калия и гидроксида калия сразу после отбора	Не более 1 сут после отбора и фиксации	С
Сероводород и сульфиды	Фиксация раствором диметилпарафенилендиамина и хлорного железа сразу после отбора или консервация растворами уксусной кислоты (или цинка) и щелочи	Не более 2—3 сут после отбора и фиксации, при консервации 7—14 сут	С
Натрий, калий, хлориды	Фильтрование через мембранный фильтр 0,45 мкм	Пробы могут храниться длительное время	П
Жесткость, кальций, магний	То же	7 сут	С или П
Сульфаты	Фильтрование через мембранный фильтр 0,45 мкм, консервация 2—4 мл хлороформа на 1 л воды	Пробы могут храниться после консервации длительное время	С или П
Гидрокарбонаты	Фильтрование через мембранный фильтр 0,45 мкм	Не более 1 сут	П
Нитраты	Охлаждение до 2—5 °С	Желательно проводить анализ в день отбора, максимальное время хранения 1 сут	П или С

Нитриты	или добавление 2—4 мл хлороформа на 1 л пробы и охлаждение до 2—5 °С	Максимальное время хранения 3 сут	П или С
Азот общий и органический	Охлаждение до 2—5 °С То же	Максимальное время хранения 1 сут То же	П или С П или С
Фосфаты	или добавление 0,5—0,6 мл раствора серной кислоты на 1 л пробы Охлаждение до 2—5 °С	Максимальное время хранения 5 сут	П или С
	или добавление 2—4 мл хлороформа на 1 л пробы и охлаждение до 2—5 °С	Максимальное время хранения 1 сут	П или С
Общий фосфор	Добавление 2—4 мл хлороформа на 1 л пробы	Максимальное время хранения 3 сут	П или С
Биохимическое потребление кислорода	Заполнение склянок для инкубации и фиксация кислорода сразу после отбора	Желательно проводить анализ в течение 1 сут после отбора, максимальное время хранения до 5 сут	П или С
Химическое потребление кислорода	Охлаждение до 2—5 °С, хранение в темном месте	Определение кислорода в зафиксированных пробах в течение суток	П или С
Синтетические поверхностно-активные вещества (СПАВ)	или добавление 2 мл серной кислоты (1 : 2) на 100 мл пробы Консервация: 2—4 мл хлороформа на 1 л воды	Максимальное время хранения 1 сут То же	П или С П или С
		Анализ в течение 6 ч после отбора, при консервации возможно хранение 2—3 сут при температуре 3—5 °С	П или С

Окончание табл. 13.8

Исследуемый компонент	Подготовка пробы, консервация	Сроки и условия хранения	Используемая посуда
Пестициды			
хлорорганические	Охлаждение до 5—7 °С	Максимальное время хранения 7 сут	С
фосфорорганические	То же	Максимальное время хранения 1 сут	С
триазиновые	"	То же	С
тиокарбаматы	"	"	С
Тяжелые металлы	Фильтрование через мембранный фильтр 0,45 мкм; консервация соляной или азотной кислотой	После консервации пробы могут храниться длительное время	С
Цианиды	Консервация гидроксидом натрия до pH 11	Анализ как можно быстрее после отбора, температура 3—4 °С	С
Амины	Фильтрование через мембранный фильтр 0,45 мкм; консервация раствором соляной кислоты до pH 1—2	При консервации возможно хранение в течение 3—5 сут, в выпаренном состоянии соли аминов могут храниться значительное время над силикагелем	С
Органические кислоты	Фильтрование через мембранный фильтр 0,45 мкм	Анализ не позднее 1 сут после отбора, температура 2—4 °С	С
Углеводы	Фильтрование через мембранный фильтр 0,45 мкм, температура 3—5 °С	Анализ не позднее 1 сут после отбора, температура 3—5 °С	С

4. Наполняют водой бутылки в соответствии с программой наблюдений. Пробы для определения нефтепродуктов, пестицидов, СПАВ, тяжелых металлов и некоторых других ингредиентов отбирают в отдельные склянки.

5. Отобранные пробы фильтруют, если необходимо, консервируют для определения главных ионов, биогенных элементов и других компонентов, отмечают в талоне, чем законсервирована проба, и плотно закрывают пробку.

6. Определяют вкус и запах воды.

7. Все результаты определений записывают в талоне (на этикетке).

Подробное описание гидрохимических работ у водного объекта приводится в специальных руководствах и указаниях по химическому анализу поверхностных вод.

Определение физических свойств воды. *Температура* является важнейшей характеристикой, определяющей скорость, а иногда и направление изменений качества воды. Температуру определяют по термометру, опускаемому на глубину взятия пробы воды. При определении температуры поверхностного слоя воды рекомендуется пользоваться поверхностным термометром с делениями через 0,2 °С. Термометр опускают на шнуре так, чтобы резервуар со ртутью находился на глубине 0,2 м. Выдержав 10 мин, термометр вынимают и производят отсчет с точностью до 0,1 °С. Температуру воды глубинных слоев измеряют либо обычным ртутным термометром, укрепленным в пробоотборнике, либо глубоководным опрокидывающимся термометром.

Прозрачность воды обусловлена ее цветом и мутностью, то есть содержанием в ней различных окрашенных и взвешенных органических и минеральных веществ. Для количественной оценки прозрачности можно использовать белый диск, опускаемый в воду на шнуре с теневой стороны судна или лодки. Результатом определения является измеренная в сантиметрах глубина, на которой диск перестает быть видимым. Прозрачность может быть определена также по высоте столба анализируемой воды в специальном цилиндре с краном, при которой становится неразличимым стандартный типографский шрифт, находящийся под дном цилиндра.

Цвет и цветность воды обусловлены присутствием в ней окрашенных примесей, главным образом гумусовых веществ и соединений железа. Цвет воды является качественной характеристикой и описывается словесно, например: бесцветная, светло-желтая, зеленовато-желтая. Цветность воды измеряется количественно и выражается в градусах цветности. Определяют цветность визуально по специальной шкале или фотометрически.

Вкус воды определяют при отсутствии подозрений на ее загрязненность токсичными веществами. Для определения вкуса воду подогревают примерно до 20—25 °С, набирают в рот 15—20 мл и держат во рту несколько секунд (проглатывать воду не следует). Различают соленый, горький, кислый и сладкий вкус. Остальные виды вкусовых ощущений называют привкусами (хлорный, рыбный, металлический и т. д.). Кроме того, небольшой объем исследуемой воды (примерно 20 мл) нагревают до 60 °С и определяют вкус при этой температуре.

Запах воды вызывают летучие вещества, поступающие в нее в процессе жизнедеятельности водных организмов, при биохимическом разложении органических веществ, а также со сточными водами. Запах воды определяется после определения вкуса и характеризуется как болотистый, затхлый, гнилостный и т. п. Более детально виды запаха и его интенсивность приводятся в табл. 13.9 и 13.10. При оценке запаха воды необходимо придерживаться тех же температурных условий, что и при определении вкуса.

Определение pH, CO₂ и O₂. Определение pH воды. Потенциометрический (электрометрический) метод определения pH воды со стеклянным электродом наиболее универсален и точен. Приборы, измеряющие pH этим методом, называются pH-метрами или иономерами. Большинство серийных pH-метров (иономеров) позволяет производить измерения с точностью 0,05—0,1 единицы pH в водах с широким диапазоном минерализации и содержащих окрашенные и взвешенные вещества.

Принцип действия pH-метра основан на измерении разности потенциалов, возникающих на границах между внешней поверхностью стеклянной мембраны электрода и исследуемым раствором, с одной стороны, и внутренней поверхностью мембраны и стандартным раствором кислоты — с другой. Поскольку внутренний стандартный раствор стеклянного электрода имеет постоянную активность ионов водорода, потенциал на внутренней поверхности мембраны не изменяется и измеряемая разность потенциалов определяется потенциалом, возникающим на границе внешней поверхности электрода и исследуемого раствора.

Измерения производят относительно потенциала другого электрода, называемого электродом сравнения. В качестве электрода сравнения выбирают такой электрод, потенциал которого практически не зависит от активности ионов водорода, например, хлорсеребряный.

Общая схема измерения pH состоит из следующих операций¹. Проверяют и устанавливают так называемый механический нуль

¹ Конкретные указания по работе и работе с pH-метром изложены в специальных инструкциях и руководствах.

Таблица 13.9

Виды запаха

Сокращение	Классификация запаха	Примеры или возможные источники происхождения запаха
A	Ароматный или пряный	Камфара, гвоздика, лаванда, лимон
Ae	Огуречный	<i>Synura</i>
B	Бальзамический, или цветочный	Герань, ирис, ваниль
Bg	Гераниевый	<i>Asterionella</i>
Bn	Настурциевый	<i>Aphanizomenon</i>
Bs	Сладковатый	<i>Coelosphaerium</i>
Bv	Фиалковый	<i>Mallomonas</i>
C	Химический	Промышленные сточные воды или химическая обработка
Co	Хлорный	Свободный хлор
Ch	Углеводородный	Стоки нефтеочистительных заводов
Cm	Лекарственный	Фенолы и иодоформ
Cs	Сернистый	Сероводород
D	Неприятный или сильно выраженный неприятный	Нет аналогов
Df	Рыбный	<i>Uroglenopsis</i> и <i>Dinobryon</i>
Dp	Навозный	<i>Anabaena</i>
Ds	Гнилостный	Застоявшиеся сточные воды
E	Землистый	Сырая земля
G	Торфяной	Торф
Gt	Травянистый	Лежалая трава
M	Затхлый	Преющая солома
Mm	Плесневой	Сырой подвал
V	Овощной	Корни овощей

Примечание. Курсивом набраны названия водорослей.

прибора перед его включением. Включают рН-метр; после прогрева и установки „электрического нуля” проверяют и корректируют шкалу по двум-трем буферным растворам. Для этого в стакан с буферным раствором помещают стеклянный и хлорсеребряный электроды. Затем в стакан опускают термометр с ценой деления 0,1—0,5 °С. К измерению приступают, убедившись, что на поверхности шарика стеклянного электрода нет пузырьков воздуха. Измерив рН буферного раствора, записывают его значение, и спустя 2—3 мин повторяют измерение. Если значения рН совпадают, потенциал электрода считают установившимся и по инструкции к прибору

Таблица 13.10

Шкала интенсивности запаха воды

Оценка, балл	Интенсивность запаха	Характеристика запаха
0	Запах отсутствует	—
I	Очень слабый	Запах, не замечаемый потребителем, но обнаруживаемый специалистом
II	Слабый	Запах, обнаруживаемый потребителем, если обратить на это внимание
III	Заметный	Запах, легко обнаруживаемый; может быть причиной того, что вода неприятна для питья
IV	Отчетливый	Запах, обращающий на себя внимание; может заставить воздержаться от питья
V	Очень сильный	Запах настолько сильный, что делает воду непригодной для питья

проводят коррекцию шкалы. Затем аналогичные операции проводят со вторым и третьим буферными растворами.

Проверив и откорректировав шкалу прибора, стакан, электроды и термометр тщательно ополаскивают дистиллированной, а затем исследуемой водой. После этого исследуемую воду наливают в стакан и измеряют рН таким же способом, как и в случае буферных растворов. Измерения повторяют 2—3 раза или больше с интервалами 2—3 мин. Последние два показания прибора должны быть одинаковыми.

Определение диоксида углерода (CO_2). Анализ выполняют сразу после отбора пробы воды путем титрования определенного объема воды точным раствором Na_2CO_3 в присутствии индикатора фенолфталеина. Для этого мерную колбу вместимостью 200—250 мл с притертой пробкой ополаскивают исследуемой водой и наполняют до метки с помощью сифона. В наполненную склянку приливают 2 мл раствора фенолфталеина, закрывают пробкой и перемешивают содержимое. Если вода приняла ярко-розовую или малиновую окраску, отмечают, что диоксид углерода отсутствует, и обязателен анализ для определения содержания карбонатных ионов (CO_3^{2-}). Если цвет воды не изменился, следует приступить к определению диоксида углерода.

Перед титрованием пробы подбирают бюретку и наполняют ее точным раствором карбоната натрия. Установив уровень жидкости в бюретке на нулевое деление, к исследуемой пробе в колбе начи-

нают осторожно по каплям добавлять раствор Na_2CO_3 , постоянно перемешивая колбу. Появившаяся розовая окраска вначале быстро исчезает. При последующем добавлении раствора Na_2CO_3 скорость ее исчезновения замедляется, и в конце определения появляется устойчивая светло-розовая окраска, сохраняющаяся в течение продолжительного времени. Конец титрования определяют путем сравнения исследуемой пробы с рабочим минеральным стандартом. Титрование заканчивают, когда интенсивность окраски оттитрованной пробы делается одинаковой со стандартом и не будет изменяться в течение 5 мин.

После окончания титрования отмечают показания на бюретке и определение повторяют с той лишь разницей, что сразу приливают почти весь необходимый объем раствора Na_2CO_3 (на 0,1—0,2 мл меньше) и затем пробу дотитровывают.

Расчет концентрации диоксида углерода проводят по формуле

$$X = 44 nC \cdot 1000/V, \quad (13.8)$$

где X — концентрация CO_2 , мг/л; n — объем раствора Na_2CO_3 для титрования пробы, мл; C — молярная концентрация эквивалента; V — объем исследуемой пробы воды, мл.

Если при определении CO_2 раствор в склянке после добавления 0,1 %-ного фенолфталеина сразу становится розовым, то это означает, что в воде CO_2 отсутствует, а присутствует CO_3^{2-} .

Определение растворенного кислорода (O_2). Метод определения кислорода состоит из двух частей: фиксации и определения кислорода иодометрическим методом. Для фиксации кислорода применяют склянки с притертыми пробками вместимостью 100—150 мл, которые были откалиброваны в лаборатории. Их на месте отбора два-три раза ополаскивают исследуемой водой, ставят на эмалированный или керамический поднос и наполняют до краев при помощи сифона с только что отобранной пробой воды. Сразу же (не закрывая склянку пробкой) добавляют 1 мл раствора хлористого марганца (MnCl_2), осторожно вводят 1 мл щелочного раствора иодистого калия ($\text{KI} + \text{NaOH}$) и закрывают притертой пробкой так, чтобы в склянке не осталось воздуха.

Содержимое склянки тщательно перемешивают, записывают номер, объем склянки и номер пробы. После того как жидкость над осадком в склянке станет прозрачной (но не более чем через 1 сут), приступают к определению кислорода. Для этого склянку ставят на поднос, открывают пробку и приливают в склянку, не взмучивая осадка, 5 мл раствора соляной кислоты (HCl 2 : 1). Склянку закрывают пробкой и тщательно взбалтывают до полного растворения осадка. В результате выделения иода жидкость окрашивается в желтый цвет.

Заполняют бюретку, приготовленную для титрования, раствором тиосульфата, доводят уровень жидкости в ней до нулевого деления, переливают содержимое склянки в колбу вместимостью 250—300 мл и начинают быстро по каплям приливать из бюретки раствор тиосульфата, непрерывно перемешивая жидкость в колбе. При этом окраска раствора меняется от темно-желтой до светло-желтой. Когда цвет станет соломенно-желтым, приливают 1 мл раствора крахмала, в результате чего жидкость синее. Далее тиосульфат приливают осторожно по каплям до полного исчезновения синей окраски от одной прибавленной капли. Затем небольшим количеством оттитрованной пробы ополаскивают склянку, в которой фиксировался кислород, и выливают раствор обратно в колбу. Выждав 30 с, производят отсчет по бюретке.

Расчет растворенного в воде кислорода (в мг/л) производят по формуле

$$X = 8nC \cdot 1000 / (V - 2), \quad (13.9)$$

где C — молярная концентрация эквивалента раствора тиосульфата; n — количество раствора тиосульфата для титрования пробы, мл; V — вместимость склянки, мл; 2 — объем воды, вылившейся при введении реактивов, мл.

В день определения кислорода необходимо проверить молярную концентрацию эквивалента раствора тиосульфата, которым титруют пробу.

Для экспрессного определения кислорода в отобранной пробе или непосредственно в водном объекте используют специальные анализаторы, называемые оксиметрами. Определение кислорода с их помощью основано на измерении потенциала мембранного электрода, зависящего от концентрации растворенного кислорода.

Техника безопасности при выполнении гидрохимических работ. При выполнении гидрохимических работ возможны порезы рук стеклом, ожоги горячими предметами, кислотами, щелочами, попадание едких реактивов в полость рта. Поэтому каждый гидрохимик должен знать и соблюдать правила техники безопасности, уметь обращаться с нагревательными приборами, стеклянной посудой, реактивами и растворами, быть внимательным и аккуратным во время работы.

Глава 14

**ОБОБЩЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ ГИДРОХИМИЧЕСКИХ
НАБЛЮДЕНИЙ****14.1. Оценка состояния поверхностных вод суши**

Важным элементом системы мониторинга водных объектов является оценка их состояния, включающая этапы выбора показателей (характеристик) и их измерение. Под состоянием водной экосистемы понимается характеристика этой экосистемы по совокупности количественных и качественных биогенных, абиогенных и антропогенных показателей применительно к видам водопользования. Исходя из этого определения, для характеристики состояния водной экосистемы необходимы оценки, дающие полную всестороннюю информацию не только о составе и свойствах воды, но и о протекающих в водном объекте процессах, которые создают среду обитания для гидробионтов, способствующих самоочищению воды и формированию ее качества. Однако на данном этапе такое комплексное оценивание невозможно ввиду отсутствия экологических нормативов (предельно допустимых экологических нагрузок), разработка которых является весьма трудной задачей из-за слабой изученности всех взаимодействующих факторов, процессов, явлений, ответственных за состояние водной экосистемы и ее отклик на антропогенное воздействие. Поэтому на практике применяется упрощенный подход, при котором составляющие экосистему биотическая и абиотическая компоненты, а также характеризующие их показатели рассматриваются и оцениваются отдельно и совокупно с использованием существующих критериев (предельно допустимых концентраций загрязняющих веществ — ПДК) и классификаций для различных видов водопользования.

К настоящему времени сформировались два основных способа оценки качества вод водных объектов — гидробиологический и гидрохимический. В ряде случаев используются такие способы оценки, как термодинамический и биохимический.

14.1.1. Оценка по гидрохимическим показателям

В гидрохимических методах, с помощью которых оценивается качество поверхностных вод, в зависимости от состава и количества аналитических данных выделяется несколько основных видов оценки: единичные, косвенные и комплексные.

Первые два вида используются давно и стали традиционными. Появление нового вида оценок — комплексных — было связано с

необходимостью иметь четкое представление о степени и характере загрязненности вод, обусловленной антропогенным воздействием.

Единичные оценки получают, как правило, путем сопоставления данных по химическому составу вод с существующими нормативами (ПДК). *Косвенные оценки* объединяют такие характеристики, как степень метаморфизации органического вещества, стойкость органического вещества к окислению, удельная окисляемость и др. *Комплексные оценки* включают различные коэффициенты, индексы и классификации загрязненности поверхностных вод.

Коэффициенты загрязненности воды представляют собой наиболее абстрактные показатели, чаще всего учитывающие небольшое число элементов сложного объекта комплексного оценивания. Применяются коэффициенты загрязненности воды, комплексной загрязненности воды, модульный коэффициент выноса загрязняющих веществ, показатели относительной продолжительности и относительных объемов загрязненного и чистого водного стока и др.

Индекс качества воды — это обобщенная числовая оценка качества воды по совокупности основных показателей и видам водопользования. Как правило, индексы — это формализованные показатели загрязненности воды, объединяющие более широкие группы натуральных показателей, с большей степенью объективности учитывающие особенности водного объекта и имеющие в связи с этим более сложную структуру. Такие формализованные показатели обеспечивают более разностороннюю и адекватную оценку качества воды. К ним относятся индекс качества воды, комбинаторный индекс загрязненности воды, общесанитарный индекс качества воды, гидрохимический индекс качества воды, комплексная оценка степени загрязнения водоемов токсичными веществами и др.

Систематизация качества поверхностных вод на основе определенных критериев приводит к необходимости разработки различных классификаций загрязненности или качества воды водных объектов. Чаще всего при классификации качества поверхностных вод производят сопоставление рассчитанных определенным образом концентраций веществ с соответствующими нормативными или интервальными значениями, установленными для каждого класса качества. В других случаях классификацию качества поверхностных вод осуществляют по значениям индексов, рассчитанных по различным схемам, например, классификация по значениям общесанитарного индекса качества воды и индекса загрязненности или классификация по значениям комбинаторного индекса загрязненности и т. д. Как правило, классификация качества поверхностных вод включает 5—6 классов, позволяющих ранжировать качество воды от чистой или очень чистой до грязной или очень грязной.

Методы комплексной оценки загрязненности поверхностных вод различаются по целям использования, принципам разработки,

критериям оценки, объему и характеру имеющейся информации, а также способу формализации данных. В последнее десятилетие в системе Росгидромета наибольшее практическое применение получили индексы загрязненности воды (ИЗВ) и удельный комбинаторный индекс загрязненности воды (УКИЗВ). Последний представляет собой комплексный относительный показатель степени загрязненности поверхностных вод. Он условно оценивает (в виде безразмерного числа) долю загрязняющего эффекта, вносимую в среднем одним из ингредиентов состава (показателей качества) воды, в общую загрязненность воды, обусловленную одновременным присутствием ряда загрязняющих веществ.

В настоящее время еще нет единого, общепринятого метода комплексной оценки загрязненности поверхностных вод. Поэтому из всего имеющегося разнообразия методов должен применяться тот, который больше других соответствует поставленным задачам исследований, обеспечен необходимой информацией и который дает наиболее адекватную оценку степени загрязненности воды рассматриваемого участка водного объекта. В табл. 14.1 приводится характеристика предложенных разными авторами комплексных оценок.

14.1.2. Оценка по гидробиологическим показателям

Водные ценозы реагируют на поступление в среду обитания загрязняющих веществ множеством протекающих на организменном, популяционном и биоценотическом уровнях реакций. Каждая из них может быть основой объективного метода оценки антропогенного воздействия. На основе таких реакций разрабатывают показатели, отражающие состояние биоты и ее отклик на загрязнение среды. Набор загрязняющих веществ, поступающих в водные объекты, очень разнообразен, и их воздействие на организмы может вызывать как токсические (повышение смертности, угнетение физиологических процессов, замедление роста и т. д.), так и евтрофирующие (ускорение роста и размножения) эффекты. Таким образом, между состоянием водных ценозов и качеством воды существует тесная связь, что и легло в основу создания оценок качества воды по гидробиологическим показателям.

При определении загрязненности применяются различные системы оценок, основанные на определении бактериологических показателей качества воды, продукционных характеристик сообществ, выделении индикаторных организмов, использовании комплекса структурных и функциональных параметров состояния биоты. По степени разработанности, унификации, стандартизации и возможности интерпретации результатов гидробиологические методы оценки состояния водных объектов отстают от гидрохимических. Однако в отличие от гидрохимических методов, позволяющих судить преимущественно об интенсивности антропогенного

Характеристика методов комплексной

№ п/п	Авторы метода	Показатели, на основе которых разработан метод	Общее количество используемых показателей	Критерий оценки
1	А. А. Былинкина, С. М. Драчев, А. И. Ицкова	Химические, бактериологические, гидробиологические и физические	17 (группа токсичных веществ). Выделено 5 главных показателей	Интервалы значений показателей, установленные на основании литературных данных и личного опыта авторов
2	Организации и страны — члены СЭВ	Химические, биологические	49	Нормативы качества воды, установленные на основании опыта специалистов водного хозяйства стран — членов СЭВ и национальных стандартов
3	Х. А. Вельнер, А. К. Каск, А. Э. Саава, К. Т. Даубарас, П. Мицкене	Химические, микробиологические	Не менее 11	Интервалы значений, установленные в результате анализа региональных данных. Базовое значение соответствует действующим нормативам
4	В. И. Гурарий, А. С. Шайн	То же	12	Интервалы значений показателей, установленные на основании использования методов экспертных оценок. Базовое значение соответствует ПДК для воды хозяйственно-бытового назначения

Таблица 14.1

оценки загрязненности поверхностных вод

Способ формализации данных	Необходимый объем информации	Вид используемой информации	Классификация
Качество воды определяется условной величиной, полученной как среднее арифметическое из баллов, назначенных по каждому из учитываемых ингредиентов в соответствии с их абсолютными концентрациями Сопоставление достоверных значений с нормативами. Установление класса качества воды по показателю, относящему воду к наихудшему классу	Строго ограничен перечень учитываемых ингредиентов; количество информации не устанавливается Качественный состав зависит от цели исследований; количество данных — не менее 24 результатов анализа	Средние значения для периода наиболее критического состояния водоема Достоверные значения показателей при определенной степени вероятности Концентрации, соответствующие маловодным условиям водотока	Шесть классов качества: 1 — очень чистая, 2 — чистая, 3 — умеренно чистая, 4 — загрязненная, 5 — грязная, 6 — очень грязная Шесть классов качества: 1 — очень чистая, 2 — чистая, 3 — очень незначительно загрязненная, 4 — незначительно загрязненная, 5 — сильно загрязненная, 6 — очень загрязненная Пять классов качества: 1 — чистая, 2 — слабо загрязненная, 3 — умеренно загрязненная, 4 — загрязненная, 5 — сильно загрязненная Пять классов качества: 1 — очень чистая, 2 — чистая, 3 — умеренно загрязненная, 4 — загрязненная, 5 — грязная

$$I_{\text{о.с}} = \left[\sum_{i=1}^n \gamma_i \cdot w_i \right] \times$$

$$\times \prod_{i=1}^n (w_i, \gamma_i);$$

I_s — индекс специфических загрязняющих веществ:

$$I_s = q_{\text{нм}} \frac{\sqrt[n]{\prod_{i=1}^n q_i}}{5^n} \quad (2)$$

№ п/п	Авторы метода	Показатели, на основе которых разработан метод	Общее количество используемых показателей	Критерий оценки
5	Ж. П. Амбразене	Микробиологические, гидробиологические и химические	16	Интервалы значений показателей, установленные с использованием регрессионного анализа
6	А. В. Караушев, Б. Г. Скакальский, А. Я. Шварцман, Л. И. Фаустова	Гидрохимические	Не ограничено	Нормативы, предъявляющие наиболее жесткие требования к воде
7	В. Н. Жукин-ский, О. П. Оксик, Г. Н. Олейник, С. И. Кошелева	Химические, гидробиологические, бактериологические, физические	20 (из них 16 относятся к обязательным)	Интервалы значений показателей, установленные на основании литературных данных и личного опыта авторов
8	С. М. Марголина, Г. М. Рохлин	Химические для веществ, нормируемых по токсикологическому лимитирующему показателю вредности (ЛПВ)	Не ограничено	Нормативы рыбохозяйственного водопользования

Продолжение табл. 14.1

Способ формализации данных	Необходимый объем информации	Вид используемой информации	Классификация
Сопоставление содержания отдельных показателей с установленными интервалами концентраций для каждого класса качества	Качественный состав показателей строго лимитирован; количество информации не устанавливается	Оценка производится по средним концентрациям, полученным из нескольких результатов анализа	Пять классов качества: 1 — чистая, 2 — слабо загрязненная, 2 — 3 — умеренно загрязненная, 3 — сильно загрязненная, 4 — очень сильно загрязненная
а) Показатели относительной продолжительности стока загрязненной ($\tau_{\text{заг}}$) и чистой ($\tau_{\text{ч}}$) воды: $\tau_{\text{заг}} = t_{\text{заг}}/t_{\text{год}}; \quad (3)$ $\tau_{\text{ч}} = 1 - \tau_{\text{заг}} \quad (4)$ б) Показатели относительных объемов загрязненного ($\alpha_{\text{заг}}$) и чистого ($\alpha_{\text{ч}}$) стоков: $\alpha_{\text{заг}} = V_{\text{заг}}/V_{\text{год}}; \quad (5)$ $\alpha_{\text{ч}} = 1 - \alpha_{\text{заг}} \quad (6)$ в) Условный показатель внешнего водообмена $T_{\text{усл}}$: $T_{\text{усл}} = W_{\text{оз}}/V_{\text{в}} \quad (7)$	Для выполнения расчетов необходимы данные гидрохимических наблюдений и гидрограф стока; гидрохимические наблюдения должны освещать все фазы гидрологического режима	Результаты химического анализа проб воды за определенный период наблюдений	Отсутствует
Сопоставление содержания отдельных показателей с интервалами концентраций, установленными для каждого класса качества	Качественный состав показателей лимитирован предлагаемой классификацией; количество информации не устанавливается	Оценка производится по экстремальным и средним концентрациям за определенный временной интервал	Пять классов качества: 1 — предельно чистая, 2 — чистая, 3 — удовлетворительной чистоты, 4 — загрязненная, 5 — грязная и 9 разрядов
Комплексная оценка загрязненности природных вод токсичными веществами определяется по конечной формуле: $F^{(P, t)} = \text{ПДК}_N \times$	Качественный состав показателей не лимитирован; количество информации не устанавливается	Единичные результаты анализа	Отсутствует

№ п/п	Авторы метода	Показатели, на основе которых разработан метод	Общее количество используемых показателей	Критерий оценки
9	В. П. Белогуров, В. Р. Лозанский, А. Песина, А. И. Семьян	Гидрохимические	Не ограничено	Нормативы, предъявляющие наиболее жесткие требования к воде
10	В. П. Емельянова, Г. Н. Данилова, Т. Х. Колесникова	Гидрохимические	Не ограничено	То же

Продолжение табл. 14.1

Способ формализации данных	Необходимый объем информации	Вид используемой информации	Классификация
$\times \sqrt{\left(\frac{c_1}{\text{ПДК}_1}\right)^{2\mu_N/\mu_1} + \dots + \left(\frac{c_N}{\text{ПДК}_N}\right)^{2\mu_N/\mu_N}} \quad (8)$ Комплексная оценка загрязненности природных вод определяется по формуле: $\text{КЗ} = \frac{1}{I} \times \sum_{i=1}^I \left(\frac{1}{N_i} \sum_{j=1}^J \gamma_{ijn} \right) \quad (9)$ При учете одновременно присутствия нескольких веществ с одинаковым ЛПВ — по формуле: $\text{КЗ}' = \frac{1}{L} \times \sum_{l=1}^L \left(\frac{1}{N_l} \sum_{j=1}^J \sum_{n=1}^{N_{lj}} \gamma_{ljp} \right) \quad (10)$ Алгоритм получения удельного комбинаторного индекса загрязненности воды (УКИЗВ) основан на переходе реальных значений концентрации ингредиентов к условным единицам через использование двух родов классификации: по устойчивости и по уровню загрязненности. Обобщенный оценочный балл равен произведению оценок по указанным классификациям. В целом качество воды определяется значением комбинаторного индекса загрязненности, полу-	Объем необходимой информации не ограничен ни количественными, ни качественными характеристиками. Однако при расчетах коэффициента загрязненности необходимо обращать внимание на систематичность контроля вод Качественный и количественный состав информации не лимитирован. Однако при расчетах комбинаторного индекса загрязненности необходимо принимать материалы равной представительности (по количеству результатов анализа, их полноты, распределения в течение рассматриваемого периода и т. д.)	Единичные результаты анализа На основе фактических концентраций загрязняющих веществ рассчитывают значения: $H_i = N \times \text{ПДК} / N_i \quad (11)$ и $K_i = c_i / \text{ПДК}_i \quad (12)$	Отсутствует Пять классов качества: 1 — слабо загрязненная, 2 — загрязненная, 3 — грязная, 4 — очень грязная, 5 — чрезвычайно грязная. Третий и четвертый классы качества разбиты соответственно на 2 и 4 разряда

№ п/п	Авторы метода	Показатели, на основе которых разработан метод	Общее количество используемых показателей	Критерий оценки
11	В. П. Емельянова, Г. Н. Данилова, И. Д. Родзиллер	Гидрохимические	Не более 9	Нормативы рыбохозяйственного и хозяйственно-бытового водопользования и водопотребления
12	Г. Н. Красовский, А. И. Борисов, Л. Я. Васюкович, Н. А. Егорова	Физико-химические, химические, бактериологические	Не менее 6, верхний предел не ограничен	Нормативы хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования и водопотребления
13	И. П. Плотникова, А. М. Сологуб	То же	Не менее 8, верхний предел не ограничен	Интервалы значений показателей (кроме токсичных веществ), установленные на основании анализа их содержания в водоемах Сибири и Дальнего Востока. Для токсичных веществ нормативы хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования и водопотребления
14	Ю. В. Новиков, С. И. Плитман, К. О. Ласточкина, Р. М. Хвастунов	Химические, бактериологические	Не устанавливается	Нормативы хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования и водопотребления

Продолжение табл. 14.1

Способ формализации данных	Необходимый объем информации	Вид используемой информации	Классификация
ценным сложением обобщенных оценочных баллов всех учитываемых показателей Основан на общесанитарном индексе Гуария — Шайна с введением в него поправки на концентрацию, рассчитываемую по формуле: $\Delta j_i = \frac{(W_p - W_i)}{\sum_{i=1}^n W_i} \quad (13)$	Качественный состав показателей ограничен перечнем, учитываемым при расчетах общесанитарного индекса; количество информации не устанавливается	Единичные, средние, экстремальные и другие концентрации	Пять классов качества: 1 — очень чистая, 2 — чистая, 3 — умеренно загрязненная, 4 — загрязненная, 5 — грязная
Индекс загрязнения определяется по таблице на основании абсолютных концентраций одних показателей и степени превышения ПДК других. Санитарное состояние водоема определяется индексом загрязненности, определяемым по тому показателю, который изменен в наибольшей степени	Лимитированы показатели, характеризующие санитарный режим водоемов, и бактериологические показатели. Остальные показатели не лимитированы. Количество информации не устанавливается	Вид используемой информации не уточняется	Четыре степени загрязнения: 1 — допустимое, 2 — умеренное, 3 — высокое, 4 — чрезвычайно высокое
Качество воды определяется через общий индекс загрязненности, полученный суммированием числовых значений условных коэффициентов с последующим делением на количество использованных показателей	Качественной состав лимитируется 7 показателями; перечень токсичных веществ не ограничен. Используются данные за последние 3 года наблюдений (не менее 12 результатов)	Осредненные данные за анализируемый период наблюдений	Пять классов качества: 1 — чистая, 2 — относительно чистая, 3 — слабо загрязненная, 4 — загрязненная, 5 — грязная
Рассчитывается комплексная оценка уровня загрязнения по каждому лимитирующему признаку вредности по формуле: $W = \frac{1}{n} \sum (\delta_i - 1) + 1 \quad (14)$	Перечень показателей и количество необходимой информации не устанавливается	Фактические концентрации загрязняющих веществ	Четыре уровня загрязненности: 1 — допустимый, 2 — умеренный, 3 — высокий, 4 — чрезвычайно высокий

№ п/п	Авторы метода	Показатели, на основе которых разработан метод	Общее количество используемых показателей	Критерий оценки
15	В. В. Бoleев	Химические	6	Нормативные
16	Г. Т. Фрумин и др.	Гидрохимические	Не устанавливается	Нормативы рыбохозяйственного водопользования

Примечание. В формуле (1): γ_i — относительный вес выбранных показателей; w_i — оценка качества воды по i -му показателю ($i = 1, 2, \dots, n$), баллы; n — число показателей; φ_i — показатель, вычисленный по формуле

$$\varphi_i = \begin{cases} (\gamma_i / \gamma_k) (\sqrt{w_i} / 2 + (1 - (\gamma_i / \gamma_k))) & \text{при } w_i \leq 3; \\ 1 & \text{при } w_i > 3; \end{cases}$$

здесь γ_k — относительный вес коли-титра, максимальный из всех;

в формуле (2): $q_{\min}$ — минимальная оценка качества воды из числа входящих в индекс ингредиентов, баллы; q_i — оценка качества воды i -го ингредиента, нормируемого по одному показателю вредности; n — число учтенных ингредиентов;

в формулах (3), (4): $t_{\text{заг}}$ — время, в течение которого средняя концентрация веществ в потоке превышает ПДК или не удовлетворяет условию, изложенному в п. 2.1 „Правил охраны поверхностных вод от загрязнения сточными водами“; $t_{\text{год}}$ — число суток в году;

в формулах (5), (6): $V_{\text{заг}}$ — сток загрязненной воды через заданный створ за год, м^3 ; $V_{\text{год}}$ — годовой сток реки, м^3 ;

в формуле (7): $W_{\text{оз}}$ — средний многолетний объем водоема, м^3 ; $V_{\text{в}}$ — объем стока реки, вытекающей из водоема, за заданный интервал времени (год, месяц, сут), $\text{м}^3/\text{год}$;

в формуле (8): $F^{(p,n)}$ — комплексная оценка степени загрязнения водоема в точке (p, t) ; μ_i — коэффициент запаса; c_i — равноопасная концентрация i -го загрязняющего ингредиента; $i = 1$; n — набор концентраций равной опасности; c_N — равноопасная

Окончание табл. 14.1

Способ формализации данных	Необходимый объем информации	Вид используемой информации	Классификация
$\text{ИЗВ} = \frac{\sum_{i=1}^6 \frac{C_i}{\text{ПДК}_i}}{6} \quad (15)$		Фактические концентрации загрязняющих веществ	Семь классов качества: 1 — очень чистая, 2 — чистая, 3 — умеренно-грязная, 4 — загрязненная, 5 — грязная, 6 — очень грязная, 7 — чрезвычайно грязная
Показатель качества воды находится путем преобразования измеренных значений, характеризующих состав и свойства воды, в некоторые безразмерные параметры с использованием шкалы желательности, которая служит для установления соответствия между параметрами исследуемых проб воды и желательностью их значения	Обычно использовалось 7 показателей состава и свойств воды, причем таких, которые минимизируют величину обобщенной функции желательности	Единичные результаты анализа	Шесть классов качества: 1 — очень чистая, 2 — чистая, 3 — умеренно-загрязненная, 4 — загрязненная, 5 — грязная, 6 — очень грязная

концентрация нормирующего вещества; N — номер фиксированного нормирующего вещества; p — точка водоема, в которой производится отбор проб; t — момент времени, в который рассматривается загрязнение;

в формуле (9): i, I — порядковый номер и общее количество контролируемых показателей; j, J — порядковый номер и общее количество пунктов контроля; n, N_{ij} — порядковый номер и общее количество измерений i -го показателя в j -м пункте за анализируемый период времени (квартал, год и др.); N_{ij} — общее количество измерений i -го показателя во всех пунктах контроля; γ_{ijn} — кратность превышения ПДК при n -м измерении i -го показателя в j -м пункте контроля;

в формуле (10): l, L — номера групп с одинаковым ЛПВ и число контролируемых групп, N_{lj} — общее число измерений l -й группы во всех пунктах контроля; остальные обозначения те же, что в формуле (9);

в формуле (11): N_i — повторяемость случаев превышения ПДК по i -му ингредиенту; $N_{\text{ПДК}}$ — число результатов анализа, в которых содержание i -го ингредиента превышает его ПДК; N_i — общее число результатов анализа по i -му ингредиенту;

в формуле (12): K_i — кратность превышения ПДК по i -му ингредиенту; c_i — концентрация i -го ингредиента в воде водного объекта;

в формуле (13) Δi — поправка на концентрацию i -го ингредиента; W_p — равноценная оценка качества воды по i -му ингредиенту при имеющемся распределении концентраций учитываемых показателей, баллы; W_i — оценка качества воды по i -му ингредиенту, баллы; n — число учитываемых ингредиентов;

в формуле (14): W — комплексная оценка уровня загрязнения воды по данному ЛПВ; n — число показателей, использованных в расчете; δ_i — нормированная по ПДК концентрация i -го единичного показателя.

воздействия на водные объекты по концентрациям отдельных загрязняющих веществ, гидробиологические методы дают возможность оценивать ответную реакцию биоты на весь комплекс антропогенного воздействия. Результаты, полученные этими двумя методами, органично дополняют друг друга.

Все многообразие существующих биологических методов анализа соответствует двум основным направлениям: биоиндикации и биотестированию. Первое направление, использующее гидробиологические показатели, дает возможность производить оценку состояния биоты, испытывающей вредное влияние загрязнения, в то время как второе, использующее показатели водной токсикологии, позволяет оценить воздействие на биоту экспериментально, с лабораторными тест-объектами.

Оценка степени загрязненности по показательным (индикаторным) организмам. Среди систем биологической индикации качества поверхностных вод видное место принадлежит методам оценки степени загрязненности воды по показательным организмам — так называемому сапробиологическому анализу. Под влиянием загрязняющих веществ происходят изменения в качественном и количественном составе биоценозов, что связано прежде всего с различной чувствительностью гидробионтов к воздействию внешней среды. Одни, более чувствительные виды исчезают, другие, наоборот, получают массовое развитие. Впервые это свойство водных биоценозов было использовано для оценки качества воды Кольквитцем и Марссоном, создавшими известную во всем мире систему биологического анализа качества вод по показательным организмам. Оценку проводят с использованием заранее разработанных систем индикаторных организмов, с помощью которых по присутствию или отсутствию индикаторных видов или групп и их относительному количеству относят участок водного объекта или объект в целом к определенному классу чистоты природных вод.

Главная трудность практического использования метода индикаторных организмов состоит в недостаточной разработанности таксономии водной фауны и флоры. Сложности возникают и при интерпретации результатов, поскольку нужно принимать во внимание многие условия и особенности биологии видов.

Оценка степени загрязненности по видовому разнообразию. Теоретическая посылка использования индексов видового разнообразия базируется на положении современной экологии об обязательном высоком видовом разнообразии как условии благополучия экосистемы. Начиная с середины прошлого столетия индексы видового разнообразия все чаще используют для оценки устойчивости водных экосистем применительно к любым видам загрязняющих веществ. С их помощью можно проводить анализ структу-

ры сообщества, однако при этом следует учитывать, что видовое разнообразие меняется не только в присутствии токсичных веществ, но и при любом изменении среды обитания (например, при изменении условий минерального питания). Ряд отечественных и зарубежных ученых подвергают сомнению корректность применения индексов разнообразия для целей биологической оценки качества воды, поскольку есть еще много неопределенного и условного в теории вопроса.

Смешанные системы оценок, основанные на показательных организмах и видовом разнообразии. Смешанные системы биологического анализа качества воды объединяют принципы оценки по индикаторным организмам и по уменьшению видового разнообразия в условиях загрязнения воды. Наиболее широкое распространение в нашей стране получила система Вудивисса.

Создание надежной системы оценки качества воды по состоянию биоценозов возможно только при условии широких исследований по систематике и экологии индикаторных организмов и водных сообществ применительно к разным водным объектам и физико-географическим условиям.

Существующие многочисленные системы биологического анализа качества поверхностных вод и способов оценки степени загрязненности, базирующиеся на показательных организмах, их видовом разнообразии или сочетании обоих подходов, отражают лишь статическое состояние экосистемы и не учитывают ее функциональные особенности.

Показатели функционального состояния биоценоза. Состояние экосистемы в каждый момент времени определяется самыми разнообразными процессами, составляющими биотический круговорот вещества, и балансом энергии. Количественное выражение этих процессов через функциональные показатели и динамику сообществ открывает единственно возможный путь к прогнозу характера воздействия загрязняющих веществ на водную экосистему.

Изменения, возникающие в экосистеме при воздействии загрязняющих веществ, весьма многообразны, если рассматривать их с точки зрения внешних эффектов, и довольно однозначны, если подходить к ним с наиболее существенным критерием — балансом вещества и энергии в экосистеме. Последний определяется по уровню „метаболизма экосистемы”, обобщенным отражением которого может служить соотношение первичной продукции, или фотосинтеза (Φ) и деструкции (D). Система сбалансирована, если $\Phi = D$, или $\Phi/D = 1$. Если $\Phi/D > 1$, то система развивается в направлении повышения продуктивности. При $\Phi/D < 1$ идет деградация системы, при $\Phi/D = 0$ прекращается ее функционирование.

Отношение дыхания R к биомассе B (R/B), или интенсивность обмена, определяется мерой термодинамической упорядоченности, которая может характеризовать реакцию экосистемы на внешнее воздействие. Чаще используется не отношение R/B , а отношение P/B , которое является выражением прироста продукции на единицу начальной или средней массы, и B/P — коэффициент оборачиваемости биомассы.

Отношение продукции биоценоза P к дыханию R на обмен всеми составляющими его животными (P/R) можно рассматривать как показатель изменения количества энергии, рассеиваемой биоценозом. Применительно к сообществам донных животных установлена связь между отношением P/R , степенью загрязненности ряда рек и биотическим индексом Вудивисса.

Обладая высокой чувствительностью, функциональные показатели очень быстро реагируют на антропогенные воздействия; они первыми сигнализируют о неблагополучии экосистемы. Однако высокая динамичность этих показателей в результате даже естественных сезонных колебаний численности и функциональной активности отдельных компонентов экосистемы существенно затрудняет интерпретацию результатов.

Микробиологические показатели качества воды. В ряде современных систем оценки качества природных вод микробиологические показатели применяются весьма скупно. Сладечек использует два показателя — колититр и количество гетеротрофов. Классификация водных объектов, предложенная С. М. Драчевым, включает колититр, общее количество микроорганизмов и количество сапрофитов, являющихся очень чувствительными и тонкими индикаторами загрязнения воды. Однако эти показатели характеризуют качество воды лишь непосредственно в момент взятия пробы и могут дать представление только о санитарном состоянии водного объекта. Характеризовать водный объект как экосистему можно с использованием функциональных характеристик бактериопланктона. На этом основании экосистемная классификация поверхностных вод В. Н. Жукинского включает наряду с общей численностью и биомассой бактерий функциональные показатели бактериопланктона: продукцию P , дыхание R , ассимилированную пищу A и коэффициент P/B за сезон.

Несмотря на то что микробиологические показатели давно используют для оценки состояния водных объектов, данные о диапазоне значений отдельных показателей, соответствующих определенному качеству воды, весьма разноречивы.

14.1.3. Оценка по показателям трюфности

Одной из первых систем комплексной оценки евтрофирования поверхностных вод по гидрохимическим, бактериологическим и гидробиологическим показателям является экосистемная класси-

фикация В. Н. Жукинского, которая позволяет оценивать качество воды водоемов разной трофности. Введенные в систему структурные гидробиологические показатели (биомасса фитопланктона и нитчатых водорослей), как считают авторы, содержат обширную информацию о трофности водных объектов, реальной ситуации или потенциальной возможности ухудшения качества воды в результате биологического самозагрязнения.

В основу метода экологических модификаций В. А. Абакумова положено наблюдение за перестройкой структуры и метаболизма биоценозов, являющихся наиболее существенными индикаторами изменения состояния пресноводных экосистем под влиянием антропогенных факторов. Этот метод используется в настоящее время в гидробиологическом мониторинге.

На основе анализа многолетних рядов наблюдений гидробиологической сети ГСН В. А. Брызгало и Л. В. Ломакиной разработаны методы оценки загрязненности водных экосистем по показателям развития фитопланктона (I) и зоопланктона (II). Первый из указанных методов основан на использовании критериев, позволяющих количественно характеризовать возможные модификации фитопланктонного сообщества при различной антропогенной нагрузке и предусматривает статистическую обработку информации. В этом методе используются такие статистические характеристики оценки меры антропогенного воздействия, как плотность вариационного ряда или распределения (Π_0), наиболее часто встречающийся вариант в данном вариационном ряду — моду (M_0) и другие показатели. Оценка загрязненности воды проводится в два этапа с применением двух классификаций загрязненных водных экосистем: 1) по эффекту антропогенного воздействия; 2) по показателям развития фитопланктонных сообществ. В последней классификации использованы оценки экологического состояния по В. А. Абакумову (табл. 14.2 и 14.3).

Таблица 14.2

Классификация водных экосистем по эффекту антропогенного воздействия

Эффект антропогенного воздействия	Статистические характеристики численности фитопланктона	
	M_0 тыс. кл/мл	Π_0
Экологический регресс	Менее 0,5	100—300
Элементы экологического регресса	0,5—1,5	50—100
Антропогенное напряжение с элементами экологического регресса	1,5—2,0	20—60
Антропогенное напряжение	2,0—10,0	50—100
Антропогенное евтрофирование	Более 10,0	2—30

Таблица 14.3
Классификация загрязненности водных экосистем по показателям развития фитопланктонных сообществ

Степень загрязненности водных экосистем (уровень, тип отклика)	Экологическое состояние (по В. А. Абакумову)	Статистические характеристики							W %
		M ₀ тыс. кл/мл	α, число раз		β, число раз	M _{от}	M _{от} %	M _{ср-з}	
			высоких значений	низких значений					
Низкая ев-трофирующая Средняя ев-трофирующая	Антропогенное напряжение	2,0—10,0	10—40	—	5—50	20—30	До 5	30—50	—
	Экологический регресс донных биоценозов	2,0—20,0	10—40	—	50—200	10—20	30—50	50—100	30—70
Высокая ев-трофирующая	Элементы экологического регресса планктонных сообществ	1,0—10,0	20—50	5—50	10—300	10—25	40—60	20—70	50—60
Низкая токсичная Средняя токсичная	Антропогенное напряжение	0,5—2,0	10—40	—	0—200	—	—	15—20	—
	Элементы экологического регресса	0,3—1,5	0—10	—	0—50	10—30	—	20—30	—
Высокая токсичная	Экологический регресс	0—0,3	0	—	0	3—15	—	20—30	—

Примечания: 1) M_0 — мода по наиболее часто встречающимся (НЧВ) значениям общей численности; 2) α — частота обнаружения высоких и низких значений общей численности; 3) β — кратность превышения аномально высоких значений общей численности; 4) $M_{\text{от}}$ — мода по НЧВ значениям общего числа видов; 5) $M_{\text{от.з}}$ — мода по НЧВ значениям относительной численности доминирующего вида; 6) $M_{\text{ср.з}}$ — мода по НЧВ значениям относительной численности синезеленых водорослей в весеннем фито-планктоне; 7) W — частота обнаружения синезеленых водорослей в весеннем фитопланктоне.

Второй метод оценки загрязненности водных объектов основан на адаптационных свойствах зоопланктонного сообщества к изменениям состояния водной среды. В качестве критерия механизма адаптации предложено изменение соотношения общей численности и общего числа видов. Выбор зоопланктона в качестве индикатора загрязненности позволяет оценивать конечный результат воздействия среды на планктонную составляющую водной экосистемы.

Графический способ обобщения информации (в декартовых координатах) позволяет выделять на графике зоны, соответствующие как прогрессивному, так и регрессивному развитию экосистемы (по местоположению выделенных зон параметров и углу наклона векторов).

14.1.4. Оценка токсикологического состояния водного объекта

В отличие от методов оценки по различным гидробиологическим показателям, основанных на биоиндикации качества вод, данный метод базируется на биотестировании воды для оценки токсикологического состояния водного объекта. Биотестирование является интегральной оценкой качества воды, то есть оценкой свойства воды оказывать на гидробионтов токсическое действие, связанное с присутствием комплекса загрязняющих веществ.

Методы, предназначенные для биотестирования природных вод (А. М. Никаноров, Т. А. Хоружая и др., 2000 г.), основаны на определении изменений тест-реакций (показателей токсичности) гидробионтов при их экспозиции в воде, отобранной в зоне влияния источника загрязнения, по сравнению с тест-реакциями гидробионтов при экспозиции в воде условно чистого участка водного объекта (Р 52.24.566—94). Для биотестирования используются лабораторные культуры гидробионтов и природные популяции (не менее трех групп гидробионтов, например ракообразные, водоросли и рыбы). Для режимных наблюдений используются биотесты на ракообразных, водорослях, инфузориях, коловратках и рыбах.

Токсическое действие (острое, подострое, хроническое) устанавливается по изменению различных показателей: выживаемости, плодовитости, коэффициенту прироста численности клеток водорослей и др.

Оценка токсичности воды проводится на экспертной основе с использованием критериев табл. 14.4.

Методы токсикологической оценки загрязнения пресноводных экосистем включены в состав режимных и оперативных работ сети ГСН.

Таблица 14.4

Оценка токсикологического состояния водного объекта (участка)

Токсикологическое состояние водной экосистемы	Оценка токсикологических параметров по данным биотестирования
Благополучное	Хроническое токсическое действие не обнаружено ни в одной из съемок в течение режимных наблюдений
Неблагополучное	Хроническое токсическое действие обнаружено в одной из съемок в течение режимных наблюдений
Крайне неблагоприятное	Хроническое токсическое действие обнаружено в двух и более съемках в течение режимных наблюдений, или в одной съемке обнаружено острое токсическое действие, которое устраняется при разбавлении пробы в 2 раза
Чрезвычайная экологическая ситуация	Обнаружено острое токсическое действие воды, которое устраняется при разбавлении пробы в 50—100 раз (одна съемка)
Экологическое бедствие	Обнаружено острое токсическое действие воды, которое устраняется при разбавлении пробы в 100 раз и более (одна съемка)

14.2. Форма представления материалов гидрохимических наблюдений

Материалы, подготавливаемые на основе информации о состоянии водных объектов, можно подразделить на четыре вида:

- 1) оперативная (штормовая экстренная) информация;
- 2) режимная (систематическая) информация;
- 3) обзорная (обобщенная) информация;
- 4) информация по запросам потребителей.

Оперативная (штормовая, экстренная) информация об экстремально высоком загрязнении (ЭВЗ) или высоком загрязнении (ВЗ) водного объекта, массовой гибели гидробионтов, аварийных выбросах (сбросах) загрязняющих веществ и других явлениях представляется немедленно с пунктов наблюдений всеми видами имеющейся связи в лаборатории мониторинга загрязнения УГМС, подразделения Госкомэкологии, органы МЧС городов (районов); в свою очередь УГМС передают указанную информацию телеграфом в органы исполнительной власти субъектов РФ, центры госсанэпиднадзора, подразделения министерств (в том числе МЧС) и ведомств, предприятиям (возможным источникам ЭВЗ).

Режимная (систематическая), текущая информация представляется в виде:

- 1) ежегодных данных концентраций загрязняющих веществ (ЕДК) в поверхностных водах суши (материалы сети наблюдений УГМС);

2) таблиц первичных данных о фоновом состоянии поверхностных вод суши;

3) справок о случаях высокого и экстремально высокого загрязнения на водных объектах.

Обзорная (обобщенная) информация представляется в виде:

1) справок (квартальных, полугодовых, годовых) по отдельным водным объектам, бассейнам, регионам;

2) годовых обзоров о состоянии поверхностных вод России, в том числе: „Ежегодников качества поверхностных вод суши РФ”, „Ежеднеков состояния экосистем поверхностных вод по гидробиологическим показателям”, самостоятельных разделов в составе „Ежеднеков фонового состояния окружающей среды в РФ”, „Ежеднеков по содержанию остаточных количеств пестицидов в объектах окружающей среды”, „Обзоров состояния окружающей среды РФ”, годовых справок о состоянии окружающей среды РФ для органов управления, а также „Обзоров фонового состояния окружающей природной среды на территории стран СНГ” и других материалов.

Информация по запросам потребителей выдается в виде справок (первичных данных по результатам анализа проб воды и др.) государственным, административным, хозяйственным органам, научным учреждениям, проектным организациям.

Данные о результатах наблюдений сети ГСН за состоянием поверхностных вод (в том числе за их загрязненностью) подготавливаются УГМС на технических носителях (магнитных лентах, дисках, журналах записи первичных данных) и передаются в территориальные и региональные центры обработки гидрометеорологической информации Росгидромета (ТГМЦ и РГМЦ) и в Гидрохимический институт.

ЕДК и информация на технических носителях за год представляют собой сводку результатов наблюдений за качеством воды отдельных водных объектов, бассейнов, регионов и являются основными исходными материалами для составления ежегодников и годовых обзоров о состоянии поверхностных вод РФ. ЕДК содержат перечень пунктов и створов наблюдений, схематические карты размещения пунктов и створов наблюдений на территории УГМС, таблицы критериев оценки загрязненности воды, в которой перечисляются определяемые ингредиенты и приводятся предельно допустимые концентрации загрязняющих веществ для водоемов санитарно-бытового, рыбохозяйственного водопользования по лимитирующему показателю вредности, таблицу результатов химического анализа поверхностных вод и краткую характеристику качества вод. В таблице результатов анализа приводятся также сведения о месте и времени отбора пробы, расходе воды, ее температуре, прозрачности, цветности, содержании взвешенных веществ, вели-

чине pH, содержании растворенного кислорода, главных ионов, биогенных элементов, тяжелых металлов, фенолов, нефтепродуктов и др.

В „Ежегодниках качества поверхностных вод суши РФ” обобщается вся гидрохимическая информация за год, приводится анализ состояния водных объектов, бассейнов рек, гидрографических районов, дается сравнение с предыдущими годами наблюдений, оцениваются изменения качества вод по основным экономическим районам.

Информация по запросам потребителей составляется в произвольной форме, обычно в виде справок с приложением в случае необходимости табличного материала. Она может содержать сведения о характере поступления загрязняющих веществ в водный объект, динамике изменения их концентраций, последствиях влияния антропогенных факторов на качество воды и на состояние объекта в целом.

14.3. Государственный учет вод и государственный водный кадастр

Все водные ресурсы каждой страны находятся на государственном учете. Согласно Водному кодексу РФ, государственный учет вод представляет собой систематическое определение и фиксацию количества и качества ресурсов поверхностных и подземных вод на данной территории. Это позволяет наиболее эффективно использовать эти ресурсы в народном хозяйстве, вести строгий учет количества вод, отводимых для мелиорации земель, промышленного и коммунального водоснабжения, выработки электроэнергии и других целей. Государственный учет вод способствует разработке научно обоснованных мероприятий по охране вод от загрязнения и истощения, обеспечивает данными, необходимыми для разработки текущих и перспективных планов использования вод, развития и размещения производительных сил, для оперативного управления водохозяйственными системами и др. В 1975 и 1977 гг. Советом Министров СССР были приняты постановления о государственном учете вод и их использовании (ГУВ) и государственном водном кадастре (ГВК). Осуществление практической реализации указанных постановлений и внедрение системы ГВК и ГУВ было поручено Государственному комитету СССР по гидрометеорологии совместно с Министерством мелиорации и водного хозяйства СССР (по разделу „Использование вод”) и Министерством геологии СССР (по разделу „Подземные воды”). В настоящее время эти функции выполняются Федеральной службой России по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды, Министерством природных ресурсов России.

Государственному учету и включению в государственный водный кадастр подлежат все воды единого государственного фонда страны, а именно:

воды рек, озер, водохранилищ и других поверхностных водоемов и водных источников, в том числе каналов и прудов;

ледники и подземные воды;

внутренние моря и другие внутренние морские воды;

территориальные воды (территориальное море).

Государственный учет вод и учет использования вод проводятся по единой системе. Осуществляется измерение и учет количества и качества поверхностных и подземных вод (водных объектов), регистрация водопользования, измерение и первичный учет количества забираемых из водных объектов вод, количества и качества сбрасываемых в них вод, а также предоставление потребителям в оперативном порядке данных первичного учета.

Учет ресурсов поверхностных вод как важного звена системы ГУВ реализуется на основе информации, получаемой с основной и специальной гидрологической сети Росгидромета, а также с постов различных министерств и ведомств. Помимо этого привлекаются дополнительные сведения, поступающие с космических и авиационных средств наблюдений, из экспедиций и т. д. Учет поверхностных вод суши по качественным показателям осуществляется в рамках ГСН. Основными требованиями к гидрохимической сети применительно к государственному учету вод являются следующие:

строгая увязка сети пунктов (створов) гидрохимических наблюдений с размещением на них водопользователей, особенно с водоемкими производствами;

достаточный пространственный охват водных объектов сетью наблюдений, обеспечивающих получение соответствующей информации о качестве забираемых водопользователями поверхностных вод, а также данных об изменении качества воды в результате водопользования;

достаточная частота наблюдений во времени;

строгая увязка перечня определяемых загрязняющих веществ и показателей загрязнения в воде водоема или водотока со специфической состава сточных вод, сбрасываемых в них основными водопользователями.

Наблюдения за качеством воды и изменением уровня загрязнения в результате водопользования применительно к государственному учету вод проводятся в первую очередь в ограничивающих створах, расположенных выше и ниже:

промышленных городов, крупных рабочих поселков;

сбросов загрязненных сточных вод крупными промышленными объектами (заводами, шахтами, рудниками, нефтепромыслами и др.);

государственных границ с сопредельными государствами;

сбросов подогретых вод от ТЭЦ, ГРЭС, АЭС;

сбросов коллекторных вод с оросительных систем, животноводческих комплексов и др.

Одной из форм обобщения данных ГВБ является баланс химических веществ (БХВ), составляемый для участка реки, подверженного активному антропогенному воздействию. БХВ позволяет определять суммарно степень общего антропогенного влияния на качество воды рек в пределах контролируемого участка; выявлять количественно роль каждого водопользователя в загрязнении воды этого участка. Баланс химических веществ составляется также для контроля и оценки надежности данных ГВБ.

Государственный водный кадастр — это систематизированный, постоянно пополняемый свод сведений о водах (водных объектах), составляющих единый государственный водный фонд. Государственный водный кадастр включает данные учета вод по количественным и качественным показателям, сведения о водопользователях, а также данные учета использования вод. Основной задачей ГВК является обеспечение народного хозяйства необходимыми данными о водных ресурсах, их режиме, качестве вод, об использовании вод и др. Для ведения ГВК созданы автоматизированная информационная система (АИС ГВК) и специальные вычислительные центры.

Данные ГВК подразделяются на архивные материалы, данные на долговременных технических носителях и публикуемые материалы. К публикуемой части ГВК относятся издания, содержащие наиболее часто используемые различными организациями и учреждениями данные для решения государственных, административных и хозяйственных задач. Публикуемая часть ГВК состоит из трех разделов: поверхностные воды, подземные воды, использование вод. Каждый из разделов подразделяется на несколько серий. Предусмотрена публикация объединенных изданий, содержащих анализ состояния и оценку изменений качества водных ресурсов, водных балансов и использования вод.

Примером объединенного издания ГВК является межведомственный ежегодник „Ресурсы поверхностных и подземных вод, их использование и качество”. Целью данного издания является оперативная подготовка обобщенных сведений о количественном и качественном составе поверхностных и подземных водных ресурсов в истекшем году для федеральных органов власти и органов власти субъектов РФ, а также для различных организаций.

14.4. Прогнозирование изменений химического состава поверхностных вод

Прогноз — это вероятностное суждение о состоянии объекта (процесса или явления) в определенный момент времени в будущем, а *прогнозирование* — это разработка прогнозов изменения состояния объекта (процесса или явления) на основе анализа тенденций его развития с целью активного воздействия на ход предстоящего изменения. По заблаговременности в соответствии с темпами развития прогнозируемых явлений и народнохозяйственным планированием прогнозы подразделяются на *оперативные* — до 3 месяцев, *краткосрочные* — до 1 года, *среднесрочные* — на 1—5 лет, *долгосрочные* — на 5—20 лет, *сверхдолгосрочные* — более чем на 20 лет.

В основе прогнозирования химического состава поверхностных вод суши лежат результаты многолетних систематических гидрохимических и гидрологических наблюдений сети ГСН, а также информация различных ведомств об источниках загрязнения и сточных водах, сбрасываемых в водные объекты. Наибольшее практическое применение получили методы оперативного и долгосрочного прогнозирования изменений химического состава воды.

14.4.1. Оперативное прогнозирование

Оперативное прогнозирование изменений химического состава поверхностных вод отличается небольшой заблаговременностью составления прогнозов (сутки, несколько суток, месяц, сезон) и предназначено для выявления и прогноза неблагоприятного состояния качества воды при изменении гидрометеорологических условий и при аварийных сбросах сточных вод. Прогнозы составляют для конкретных створов рек, расположенных ниже наиболее опасного источника загрязнения либо группы таких источников. На малых и средних реках к таким створам относят в первую очередь створ практически полного смешения речных и сточных вод и ближайший створ водопользования, расположенный на участке существенного влияния сточных вод на качество речной воды. На больших реках прогноз составляют для ближайшего створа водопользования ниже сброса сточных вод.

Для оперативного прогнозирования химического состава поверхностных вод в зависимости от объема исходной информации используются модели трех видов.

Первый вид. Уравнения баланса вещества применяют для прогноза возможного неблагоприятного изменения химического состава воды водотоков с заданной заблаговременностью: а) в случае ввода в действие новых мощных выпусков неочищенных или недостаточно очищенных сточных вод; б) при явной угрозе аварийного

сброса сточных вод; в) при состоявшемся аварийном сбросе сточных вод.

При использовании уравнений баланса вещества за основу берутся известные для рассматриваемых условий значения параметров и эмпирических коэффициентов:

$$C_x = C_\phi \eta_\phi \epsilon_\phi + \sum_{i=1}^{n_i} C_i n_i \epsilon_i, \quad (14.1)$$

где C_x — ожидаемая по прогнозу концентрация вещества в заданном x -м створе; C_ϕ — фоновая концентрация этого вещества; C_i — концентрация вещества в i -х водовыпусках и притоках; η_ϕ , η_i — коэффициенты, учитывающие разбавление соответствующих концентраций веществ в x -м створе; n_i — число i -х водовыпусков и притоков; ϵ_ϕ , ϵ_i — коэффициенты неконсервативности рассматриваемого вещества, используемые соответственно для концентрации вещества, полученной в фоновом створе реки, и концентрации, зафиксированной в i -м водовыпуске или притоке.

Коэффициенты ϵ_i , ϵ_ϕ вычисляют по формулам¹:

$$\epsilon_i = \exp(-K_i \tau_i); \quad (14.2)$$

$$\epsilon_\phi = \exp(-K_\phi \tau_\phi), \quad (14.3)$$

где K_i — суммарный коэффициент скорости самоочищения загрязняющего вещества, поступающего с водами притоков и через водовыпуски, сут⁻¹; K_ϕ — суммарный коэффициент скорости самоочищения того же вещества, обнаруживаемого в фоновом створе, сут⁻¹; для незагрязненных речных вод принимают $K_\phi=0$; τ_i — время добегания загрязненной речной воды от створа реки, где происходит поступление вод i -го притока или водовыпуска, до контрольного створа, сут; τ_ϕ — время добегания речной воды от фонового до контрольного створа, сут.

Время добегания τ (сут) между створами наблюдения определяют по формуле:

$$\tau = l / 86400 v_{cp}, \quad (14.4)$$

где l — расстояние по фарватеру реки между створами наблюдений, м; v_{cp} — средняя скорость течения воды на участке реки между створами наблюдений, м/с; 86400 — число секунд в сутках.

¹ При использовании автоматизированных систем гидрохимических наблюдений для комплексного изучения процессов самоочищения речных вод возможны и другие способы математического описания процессов, обуславливающих изменение коэффициента ϵ .

Методы расчета коэффициента η приводятся в учебных пособиях, изданных Государственным гидрологическим институтом.

Второй вид. Статистические связи между концентрацией загрязняющих веществ и гидрометеорологическими параметрами применяют для оперативного прогноза уровня загрязненности речной воды во всех случаях, когда имеются достаточно длинные ряды наблюдений за загрязненностью водного объекта и за режимом сброса сточных вод. Обработка исходной гидрохимической информации методами математической статистики позволяет прогнозировать содержание веществ в речной воде с использованием статистических связей. В общем виде эти связи можно представить следующим образом:

а) для рек

$$C_x = f(Q, T, G, C_\phi), \quad (14.5)$$

$$C_{x,p} = f(Q, T), \quad (14.6)$$

$$C_x = f(t); \quad (14.7)$$

б) для водоемов

$$C_x = f(G, v_{cp}, H_{cp}, C_\phi, T), \quad (14.8)$$

$$t_{крит} = f(G, H_{cp}, v_{cp}, T, C_\phi). \quad (14.8)$$

Здесь $C_{x,p}$ — ожидаемая по прогнозу концентрация вещества в створе x заданной обеспеченности p ; $t_{крит}$ — время, в течение которого заданная зона водоема в районе сброса сточных вод будет заполнена водными массами с концентрацией вещества выше установленного критического уровня; Q и T — соответственно расход и температура речной воды; G — количество вещества, поступающего в водный объект со сточной водой в единицу времени; t — время в пределах рассматриваемого периода наблюдений; H_{cp} и v_{cp} — соответственно глубина и средняя скорость течения воды на рассматриваемом участке водоема или водотока. Оценку достоверности найденной корреляционной связи и возможности ее использования для оперативного прогнозирования проводят по соответствующим критериям.

Третий вид. В основе комбинированного способа оперативного прогноза лежит использование уравнений баланса вещества, отдельные параметры которых определяют по результатам систематических наблюдений на водных объектах с привлечением математической статистики. Помимо выбора расчетного уравнения баланса, главное внимание в данном варианте уделяют определению в естественных условиях суммарных коэффициентов скорости самоочищения загрязняющих веществ (K) и установлению зависимостей этих коэффициентов от расхода и температуры речной воды типа

$K = f(Q)$, $K = f(t)$, $K = f(Q, t)$. Этот вид прогнозирования позволяет составлять прогнозы не только для створа, где проводились наблюдения, но и для створов на участках, расположенных выше и ниже этого створа.

Использование формул баланса вещества для прогноза качества воды при кратковременном аварийном сбросе сточных вод позволяет получить ориентировочные значения концентрации вещества. С целью повышения точности прогноза концентрации вещества, а также расчета продолжительности опасной ситуации в заданном створе в формулы баланса следует вводить поправочные коэффициенты, учитывающие процессы дисперсии загрязняющих веществ. Например, для малых рек при $\tau_{u,x} \leq \frac{v_{cp}^2 \tau_0^2}{100 D_x}$ формула будет иметь вид

$$C_{\max x} = \frac{G \theta_p}{Q + q} \cdot \exp \left[- \frac{K(\tau_{u,x} - 0,5\tau_0)}{86400} \right], \quad (14.10)$$

где

$$\theta_p = \frac{\pi}{1 + kz}; \quad z = \frac{10,02 \sqrt{D_x \tau_{u,x}}}{v_{cp} \tau_0}; \quad (14.11)$$

при $z \geq \pi$ коэффициент $k = 1$; если $z < \pi$, то $\lg(k) = 0,319 - 0,679 \lg(z)$. В приведенных выражениях $C_{\max x}$ — максимальная концентрация вещества в заданном створе x ; $\tau_{u,x}$ — время перемещения центра зоны опасно загрязненных масс воды от места сброса до заданного створа; τ_0 — продолжительность аварийного сброса сточных вод; D_x — коэффициент продольной дисперсии вещества в речном потоке; θ_p — безразмерный коэффициент, учитывающий влияние продольной дисперсии на уменьшение максимальной концентрации загрязняющих веществ; K — коэффициент скорости самоочищения речной воды; Q — расход речной воды выше выпуска сточных вод; q — максимальный расход сточной воды; $\pi = 3,14$.

Расчет D_x проводится по зависимости $D_x = 2138 H_{cp} u_{cp} (v_{cp}/u_{cp})^{-1,63}$.

Здесь H_{cp} — средняя глубина на выделенном по морфометрическим характеристикам участке реки, м; u_{cp} — средняя на выделенном участке реки динамическая скорость, определяемая по формуле

$$u_{cp} = \frac{v_{cp} \sqrt{g}}{c_{cp}}, \quad (14.11)$$

где g — ускорение свободного падения, равное $9,8 \text{ м/с}^2$; v_{cp} — скорость, м/с; c_{cp} — среднее для этого участка значение коэффициента Шези.

14.4.2. Долгосрочное прогнозирование изменений химического состава воды

Долгосрочное прогнозирование изменения химического состава поверхностных вод в связи с развитием народного хозяйства— это сложный, комплексный процесс, включающий большое число отдельных прогнозов и состоящий из следующих основных этапов: 1) анализ современного состояния качества поверхностных вод, 2) прогноз или установление расчетного расхода воды (для рек) или объема (для озер и водохранилищ), 3) прогноз поступления загрязняющих веществ в водные объекты от различных отраслей народного хозяйства, 4) прогноз концентраций веществ в водоемах и водотоках, 5) выдача рекомендаций по рациональному использованию и охране вод. Указанным этапам предшествует предварительный этап, когда в соответствии с целями и задачами прогноза устанавливаются период заблаговременности, водные объекты (участки, створы), выбирают прогнозируемые показатели качества воды и определяют варианты прогноза. Важным вопросом на предварительном этапе долгосрочного прогнозирования является установление уровня прогноза, который для химического состава поверхностных вод определяется характером объекта прогноза (бассейн реки, участок реки, створ); чаще всего применяют бассейновую схему составления долгосрочных прогнозов.

В бассейне реки прогноз следует вести по выделенным на сети пунктов наблюдений участкам и створам, что делает результаты прогноза более конкретными и применимыми для практических целей. В состав выделенных участков и створов должны входить:

наиболее загрязненные в настоящее время участки, в которых концентрация ингредиентов и показателей качества воды превышает 10 ПДК;

наименее загрязненные участки, характеризующие фоновые концентрации веществ;

загрязненные участки и створы на водных объектах, имеющих большое народнохозяйственное значение;

участки и створы в районах крупных населенных пунктов и важных строок;

створы, замыкающие крупные речные бассейны, и трансграничные створы;

створы, в которых измеряются расходы воды и для которых составляются водные балансы.

Прогнозируемые показатели выбирают на основе общих и специфических требований водопотребителей и водопользователей в настоящее время и в перспективе. К ним относятся вещества, подвергающиеся в основном физическим превращениям и биохимическому окислению (взвешенные вещества, минерализация, содержа-

ние растворенного кислорода, БПК), и специфические вещества, подвергающиеся сложным химическим превращениям (фенолы, СПАВ, нефтепродукты, пестициды).

Выбор прогнозируемых конкретных веществ или показателей определяется их наличием в значительных концентрациях в воде на рассматриваемых участках и в створах водного объекта, поступлением со сточными водами в перспективе, требованиями водопользователей и водопотребителей и т. п. Вариантность прогноза устанавливается исходя из принятой расчетной водности, мощности предприятий, освоения средств на водоохранные мероприятия.

Используемая при прогнозировании информация основывается на современных перспективных водохозяйственных балансах и планах экономического и социального развития территорий района, в пределах которого находится водный объект (или его участок), и включает следующие сведения:

- по оценке возможных изменений в народном хозяйстве, сделанной различными научными организациями с учетом долгосрочных тенденций развития отраслей;

- о химическом составе поверхностных вод и факторах, определяющих его в прошлом;

- об источниках загрязнения на текущий период и на перспективу;

- тенденциях развития способов очистки сточных вод и охране водных ресурсов и др.

Достоверность и эффективность прогноза изменения химического состава воды в значительной степени зависят от примененного метода, при выборе которого должны учитываться гидродинамические и химико-биологические процессы, протекающие в водотоках и водоемах. Для примера рассмотрим прогнозирование химического состава воды рек.

В настоящее время для прогноза концентраций веществ в воде рек существуют методы, основанные на расчете смешения и разбавления сточных вод с учетом процессов самоочищения. В зависимости от устойчивости веществ в воде при расчете изменения их концентраций применяют различные методы. Выбор метода определяется поставленной задачей, степенью точности, типом водного объекта, имеющейся информацией.

Прогнозирование химического состава речной воды на участках и в створах связано с установлением суммарной концентрации по каждому показателю, обусловленной поступлением загрязняющих веществ со сточными водами предприятий различных отраслей:

$$C_{\text{макс}} = C_{\phi} + \frac{G_i - C_{\phi} W_i \exp(-K\tau_i)}{\gamma_i W_{\phi} + W_i}, \quad (4.12)$$

где $C_{\text{макс}}$ — средняя за расчетный период (год, сезон или календарный месяц) концентрация загрязняющего вещества в максимально загрязненной струе в заданном для долгосрочного прогноза замыкающем участке реки створе, мг/дм^3 ; C_{ϕ} — средняя за расчетный период концентрация загрязняющего вещества в начальном (фоновом) створе рассматриваемого участка реки, мг/дм^3 ; G_i — суммарное количество загрязняющего вещества, поступающего в реку со сточными водами i -го населенного пункта, промышленного комплекса или загрязненного притока за расчетный период, г; W_{ϕ} — водный сток 95 %-ной обеспеченности в начальном (фоновом) створе реки за расчетный период, м^3 ; W_i — водный сток i -го источника загрязнения за расчетный период, м^3 ; γ_i — коэффициент смешения сточных и речных вод, определяемый по специальным формулам (при приближенных расчетах, когда рассматриваются участки рек протяженностью более 20 км, можно принять: для малых рек $\gamma = 1$, для средних $\gamma = 0,8$, для больших $\gamma = 0,6$); K — коэффициент скорости самоочищения речной воды от загрязняющего вещества, сут^{-1} , τ_i — время добегания воды от i -го источника загрязнения до расчетного створа, сут .

При отсутствии сведений о поступлении суммы минеральных веществ в речные воды для прогноза минерализации воды на перспективу (10—15 лет), предлагается использовать статистические связи между минерализацией и расходом речной воды, установленные по многолетним рядам наблюдений (30—45 лет). Прогноз поступления какого-либо вещества в водные объекты складывается из отдельных прогнозов поступления этого вещества со сточными водами предприятий различных отраслей.

В качестве примера рассмотрим прогноз поступления загрязняющих веществ с промышленными сточными водами. В зависимости от уровня прогноза (для речного бассейна, участка реки, отдельного пункта) расчет поступления загрязняющих веществ с промышленными сточными водами производят как по отраслям промышленности в целом, так и по отдельным предприятиям. При прогнозе учитывают следующие факторы: 1) развитие и размещение промышленных предприятий и расположение выпусков сточных вод, 2) объем водоотведения с указанием количества очищенных и неочищенных сточных вод, 3) химический состав очищенных и неочищенных сточных вод, 4) эффективность очистки.

Поступление загрязняющих веществ G (г) по отдельным показателям от различных отраслей промышленности определяют по формуле

$$G = \sum_{k=1} C_k W_k (1 - pj)t, \quad (14.13)$$

где C_k — концентрация вещества в неочищенных сточных водах предприятий k -й отрасли промышленности, мг/дм³; W_k — количество сточных вод от предприятий k -й отрасли промышленности за расчетный период, м³:

$$W_k = q_i u_i, \quad (14.14)$$

где q_i — количество сточных вод на единицу продукции, м³ (определяется по укрупненным нормам расхода воды и количеству сточных вод на единицу продукции); u_i — мощность предприятия (количество продукции за сутки); p — эффективность метода очистки сточных вод на расчетную перспективу в долях единицы; j — доля сточных вод, подвергшихся очистке; t — время, сут.

Прогноз эффективности очистки может быть получен путем экспертной оценки научно-технической и патентной информации.

При направлении сточных вод предприятий на дополнительную очистку на городские очистные сооружения количество загрязняющих веществ, поступающих в водные объекты (G'), определяют по формуле:

$$G' = G(1 - p_{\text{доп}}), \quad (14.15)$$

где $p_{\text{доп}}$ — эффективность дополнительной очистки на городских очистных сооружениях.

Глава 15

КОНТРОЛЬ ЗА ЗАГРЯЗНЕНИЕМ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ И ОХРАНА ВОД ОТ ЗАГРЯЗНЕНИЯ

Среди различного вида антропогенных воздействий на водные объекты загрязнение вод отходами промышленности, городов, сельскохозяйственного производства приобрело доминирующий характер, обострив экологическую ситуацию на всех уровнях. Увеличивающийся дефицит чистой воды, обусловленный в основном ухудшением качества воды вследствие загрязнения, в определенной степени становится сдерживающим фактором развития экономики, а также сокращает возможности удовлетворения водой потребностей общества. Сейчас даже появилось понятие „водный голод”, а проблема чистой пресной воды поставлена ООН на первое место в числе 15 главных проблем глобальной экологии.

В России водные ресурсы распределены по регионам крайне неравномерно, и проблема чистой воды стоит очень остро. Основой водных ресурсов РФ является речной сток, 90 % которого приходится на бассейны Северного Ледовитого и Тихого океанов. Средний годовой многолетний сток рек России составляет 4300 км^3 — около 10 % мирового стока рек и почти 90 % стока рек бывшего СССР. Из общего стока на европейскую часть приходится около 1000 км^3 , на Сибирь и Дальний Восток — 3300 км^3 .

На бассейны Каспийского и Азовского морей, где проживает свыше 80 % населения РФ, приходится менее 8 % общего годового объема речного стока.

Россия обладает большими запасами подземных вод, потенциальные ресурсы подземных вод оцениваются в $229,3 \text{ км}^3$ в год, из них 60 % приходится на территорию европейской части, 25 % на Западную Сибирь, 15 % на Восточную Сибирь и Дальний Восток.

Суммарный забор воды из водоисточников составляет около 3 % общих водных ресурсов, однако в ряде бассейнов он достигает более 50 %. В период 1991—1995 гг. суммарный годовой водозабор составил около 100 км^3 . К 1998 г. он снизился до 88 км^3 в связи со спадом производства и уменьшением площадей орошения.

На большей части водных объектов, по данным наблюдений сети ГСН, качество воды не отвечает нормативным требованиям. Основные реки: Волга, Дон, Кубань, Обь, Енисей, Лена, Печора — согласно классификации, оцениваются как загрязненные, их крупные притоки Ока, Кама, Томь, Иртыш, Тобол, Миасс, Исеть, Тура — как сильно загрязненные. Вода рек и водоемов России в ряде случаев оказывает на гидробионтов токсическое воздействие, то есть является ядовитой.

15.1. Источники поступления загрязняющих веществ в водные объекты

Главным источником поступления в природные воды токсичных веществ как в РФ, так и в других странах является *промышленность*, отрасли которой могут быть ранжированы по количеству сбрасываемых сточных вод и степени их загрязнения в следующий ряд: целлюлозно-бумажная > химическая > цветная металлургия > черная металлургия > угольная > машиностроение > нефтедобывающая > нефтехимическая > электроэнергетика. Объем и состав промышленных стоков зависят от мощности каждого предприятия, технологии производства и степени очистки сточных вод. Несмотря на то что на строительство очистных сооружений расходуются огромные средства, сточные воды ряда предприятий еще содержат некоторое количество тяжелых металлов, детергентов, нефтепродуктов и других ингредиентов. Эти вещества отсутствуют в незагрязненных природных водах или содержатся в них в гораздо меньших концентрациях.

Большой вред водоемам и рекам приносят *сточные воды с сельскохозяйственных территорий*, особенно коллекторные и дренажные воды орошаемых площадей. Сток с сельскохозяйственных территорий может быть поверхностным и почвенным. Эти же территории нередко загрязняют грунтовые воды и верховодку. С коллекторными и дренажными водами в водные объекты поступают минеральные и органические вещества, а также пестициды.

Состав минеральных солей, вымываемых из почв, зависит от степени и характера засоленности почв, условий полива, состояния коллекторно-дренажной сети и других условий. Наибольшее количество солей поступает в водные объекты с орошаемых массивов засушливых зон. В связи с широким использованием различных (азотных, минеральных, калийных) удобрений значительная доля общего состава минеральных компонентов, выносимых с сельскохозяйственным стоком, приходится на азот и фосфор. Условия выноса пестицидов определяются устойчивостью препаратов в природной среде и факторов, указанных выше. Наиболее устойчивыми являются хлорорганические пестициды (ДДТ, хлордан, гексахлорциклогексан и др.), которые могут сохраняться в почве до 15 лет. По степени персистентности они относятся к очень стойким. Значительно менее устойчивыми являются фосфорорганические соединения (хлорофос, карбофос и др.), которые полностью исчезают из почвы в течение 45—60 сут.

Анализ данных наблюдений Росгидромета за период 1984—1996 гг. показал, что ни один из хлорорганических пестицидов не закрепляется в пахотном горизонте почвы, а мигрирует на разную

глубину: ДДТ и ГХЦГ — до 120 см, ДДЭ и трефлан — до 200 см, фозалон — до 180 см. В отдельных регионах загрязненные воды с поверхности (в зонах орошения) могут проникать на глубину 100 м и более.

Загрязнение водного объекта, вызывая изменения состава и свойств воды, приводит к нарушению экологического баланса системы, изменению состояния флоры и фауны. Примеры таких изменений приведены на рис. 15.1.

Увеличение эрозии почв при распашке сельскохозяйственных угодий и особенно при поливе способствует выносу большого количества минеральных и взвешенных веществ, что приводит не только к загрязнению водных объектов, но и к усилению темпов их евтрофирования.

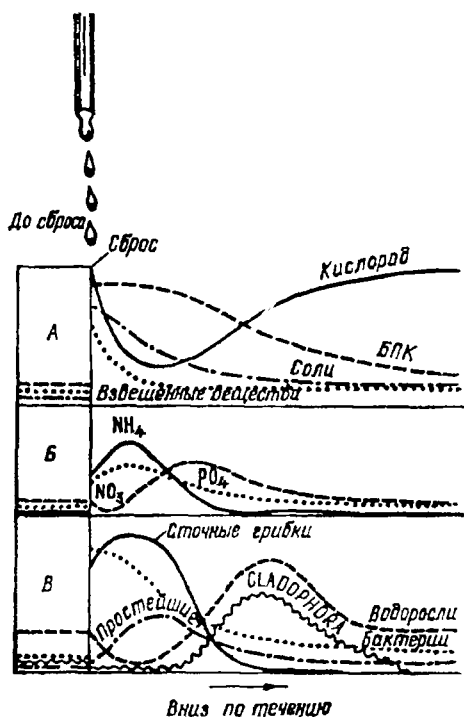


Рис. 15.1. Постепенное уменьшение концентрации отравляющих веществ в реке и соответствующие изменения в ней количества водорослей и числа видов животных (по Д. Эренфельду)

А, Б, В — группы показателей

Значительную долю в загрязнение водных ресурсов вносят стоки животноводческих комплексов.

Существенным источником загрязнения водоемов и водотоков являются *хозяйственно-бытовые* (в том числе *фекальные*) *сточные воды*, спускаемые через канализационную сеть. Бытовые сточные воды содержат физиологические выделения людей, отходы от мытья посуды, стирки белья, а также плотные отбросы (тряпье, бумагу, очистки и пр.). Эти воды, как правило насыщены яйцами гельминтов и бактериальной флорой, значительную долю которой составляют болезнетворные формы.

Возрастающее загрязнение воздушного бассейна также вызывает ухудшение качества поверхностных вод. Из *воздуха* в гидросферу поступают минеральные, органические и взвешенные вещества и прежде всего соединения серы, углерода, некоторые тяжелые ме-

таллы и другие вещества. Особенно сильно загрязнен воздух в крупных городах, где основным источником загрязнения является автомобильный транспорт. Один легковой автомобиль в течение суток может выбрасывать до 1 кг выхлопных газов, в составе которых содержится около 3 % угарного газа, 0,6 % оксида азота, 0,5 % углеводородов, 0,006 % оксида серы, 0,004 % альдегидов. В автомобильном топливе содержатся соединения свинца (тетраэтилсвинец), которые попадают в воздух, а затем и в водные объекты.

Значительное загрязнение водоемов вызывают *кислотные дожди*, образующиеся в результате соединения в атмосфере диоксида серы с парами воды. По некоторым данным (Ю. А. Израэль), ущерб от закисления почв в северо-западной части территории СНГ (в том числе за счет трансграничного переноса) достигал 100 млн. руб./год, для раскисления почв здесь вносилось до 1,5 млн. т извести. Предприятия Западной Европы ежегодно выбрасывают в атмосферу более 4,5 млн. т диоксида серы, который переносится ветрами в район Скандинавского полуострова и выпадает на территории Норвегии, Швеции, Дании и других стран в виде серной кислоты в количестве до 0,8—1,2 г на каждый метр площади. В канадской провинции Онтарио за счет кислотных дождей, приносимых с территории США, началась деградация 148 озер, еще 2—4 тысячи озер Канады ожидает подобная участь.

На гидрохимический и гидробиологический режим водных объектов в значительной мере влияют тепловые и атомные электростанции. Такое *тепловое загрязнение* нарушает естественные гидрохимические процессы, часто вызывает евтрофирование водоемов, изменяет в них биотический круговорот. Действие сброса горячих вод в реку, загрязненную органическими веществами, показано на рис. 15.2.

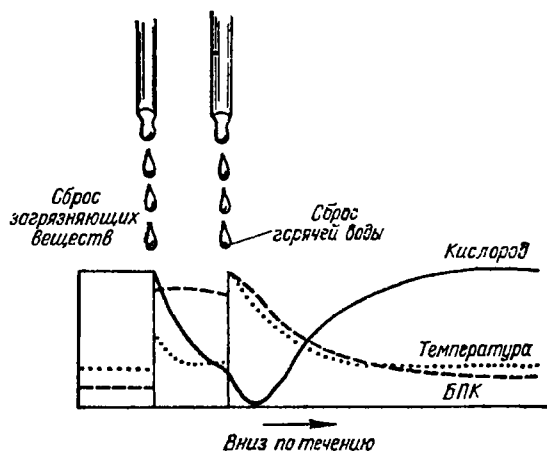


Рис. 15.2. Действие сброса горячих вод в реку, загрязненную органическими веществами (по Д. Эренфельду)

Исследования, проведенные в странах Европы, показали, что в летний период температура воды озер и водохранилищ влияет на биоценоз следующим образом:

при температуре до 26°C не наблюдается вредного воздействия;
температура $26\text{—}30^{\circ}\text{C}$ приводит к угнетению жизнедеятельности рыб и беспозвоночных (степень угнетения зависит от лимнологических условий водоема);

при температуре $30\text{—}34^{\circ}\text{C}$ наблюдается вредное воздействие на биоценоз (степень воздействия зависит от лимнологических характеристик водоема);

температура выше 34°C приводит к гибели рыб и некоторых других организмов.

В нашей стране установлены предельные нормы повышения температуры водоемов в результате сброса теплых вод. Эта температура не должна повышаться более чем на 3°C по сравнению с максимальной температурой водоема в летнее время для водоемов питьевого и культурно-бытового водопользования и более чем на 3°C в летний и 5°C в зимний периоды для водоемов рыбохозяйственного значения.

Кроме названных основных источников поступления загрязняющих веществ в водные объекты, следует указать такие, как городские ливневые стоки, лесосплав, утечки и потери нефтепродуктов и химикатов при транспортировке, шахтные и рудничные воды и др.

Особо следует выделить *радиоактивное загрязнение* водных объектов. Радиоактивное излучение является следствием внутриядерных процессов, оно не зависит от природных физических и химических условий и пока не устраняется на очистных сооружениях.

Радиоактивное загрязнение может быть вызвано наличием в водной среде радиоактивных элементов естественного или искусственного происхождения. Наибольшую опасность представляют осколки деления тяжелых ядер, образующиеся при ядерных взрывах и в атомных реакторах. При расщеплении тяжелых ядер (^{235}U , ^{233}U , ^{239}Pu и др.) образуется до 200 изотопов различных радиоактивных и нерадиоактивных элементов. Наиболее опасными являются долгоживущие изотопы, такие как ^{90}Sr и ^{137}Cs с периодами полураспада соответственно 29 лет и 33 года.

По данным Ю. А. Израэля, вследствие аварии на Чернобыльской АЭС в апреле 1986 г. произошло радиоактивное загрязнение воды в результате выпадения аэрозолей из мощной „радиоактивной струи“, распространявшейся из зоны АЭС. Радиоактивные продукты осаждались на поверхность водоемов в основном в первые дни после аварии, а в последующий период они смывались дождевыми

осадками с загрязненных водосборов. В табл. 15.1 представлены данные по составу гамма-излучателей в основных реках, впадающих в Киевское водохранилище, и в р. Десне за период с 3 по 11 июня 1986 г. При наблюдениях за динамикой концентраций радионуклидов в р. Припять было обнаружено резкое падение концентраций по окончании аэрозольного периода загрязнения.

Таблица 15.1

Содержание изотопов ряда элементов в воде рек после аварии
Чернобыльской АЭС, Бк/л (по Ю. А. Изразлю)

Река	^{131}I	^{137}Cs	^{134}Cs	^{108}Ru
Днепр (с. Теремцы)	$8,9 \pm 0,9$	$4,4 \pm 0,7$		$5,2 \pm 0,6$
Десна, устье		$15,2 \pm 11,5$		$5,9 \pm 1,3$
Ирпень (с. Козаровичи)	$8,1 \pm 2,5$	$8,9 \pm 2,8$	$6,3 \pm 1,1$	$3,70 \pm 0,7$
Тетерев	$15,5 \pm 5,6$	$8,1 \pm 4,1$		$3,0 \pm 0,6$
Припять	$15,9 \pm 4,1$	$18,1 \pm 2,6$	$8,5 \pm 1,9$	$8,9 \pm 3,0$
Уж	$23,3 \pm 3,0$	$13,0 \pm 5,6$	$8,1 \pm 3,7$	$7,0 \pm 0,4$

В период 14—20 мая 1986 г. было изучено содержание ^{90}Sr в Днепровском каскаде водохранилищ. Результаты представлены на рис. 15.3. В Киевском водохранилище наблюдались наиболее высокие концентрации ^{90}Sr . Вниз по каскаду они уменьшались и в конце Кременчугского водохранилища составляли около $18,5 \cdot 10^{-2}$ Бк/л.

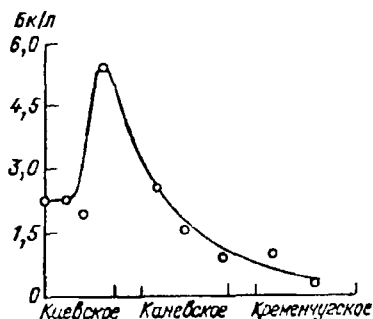


Рис. 15.3. Концентрация ^{90}Sr в водохранилищах Днепровского каскада 16—20 мая 1986 г. (по Ю. А. Изразлю и др.)

Природная радиоактивность воды объясняется наличием в основном рассеянных элементов — радия, урана, тория, радона и продуктов их распада, а также изотопом ^{40}K , который содержится в естественном калии в количестве 0,0119 %.

Радиоактивные элементы имеют способность адсорбироваться находящимися в воде взвешенными веществами, которые, оседая, вызывают радиоактивное загрязнение донных отложений. Повы-

шенной радиоактивностью характеризуются также поверхностная пленка в застойных местах, пена, образующаяся при ветровых волнениях или перепаде воды через плотины, некоторые биологические объекты. Поэтому в случае возможного радиоактивного загрязнения водоемов для исследования нужно отбирать пробы не только воды, но и донных отложений, поверхностной пленки и пены, водной растительности и животных.

Атомы радиоактивных элементов испускают три вида излучений: альфа-, бета- и гамма-лучи. Наибольшую опасность представляет плотное альфа-излучение, вызывающее нарушение важных жизненных функций организма. Радиоактивное загрязнение изучается с помощью радиометрических методов, большинство которых основано на принципе измерения ионизации газа под действием излучения. Радиоактивность природных вод может изучаться в стационарных лабораториях и полевых условиях. В экспедициях используются специальные приборы, называемые рентгенометрами-радиометрами. Различные варианты этих приборов предназначены для маршрутных (пеших, автомобильных), а также самолетных исследований.

15.2. Охрана вод от загрязнения

Водные объекты являются природным ресурсом, имеющим первостепенное значение для развития экономики страны и удовлетворения разнообразных потребностей человеческого общества. Охрана водных ресурсов от загрязнения, засорения и истощения представляет собой очень сложную комплексную проблему. Задача состоит в том, чтобы добиться такого состояния водных объектов, при котором не наносится вред здоровью людей и обеспечиваются нормальное функционирование и устойчивость природных экосистем. Проблема охраны природных вод включает различные аспекты. Рассмотрим некоторые из них.

Законодательная база. Право граждан Российской Федерации на благоприятную окружающую среду обосновано и закреплено в Конституции РФ (1993 г.) и Законом об охране окружающей природной среды (1991 г.). Водные и другие природные ресурсы используются и охраняются в нашей стране как основа жизни и деятельности проживающих на ее территории народов.

Основополагающие принципы и нормы регулирования экологических отношений в РФ установлены Законом об охране окружающей природной среды. Конкретное выражение и развитие этого закона в части природных вод воплощено в Водном законодательстве, включающем Водный кодекс РФ (ВК РФ, 1995 г.), а также принимаемые в соответствии с ним законы и различные правовые нормативные акты РФ и ее субъектов. Водное законодательство РФ регу-

лирует обеспечение прав граждан на чистую воду и благоприятную водную среду, поддержание оптимальных условий водопользования, качества поверхностных и подземных вод в состоянии, отвечающем санитарным и экологическим требованиям.

Общие требования ВК РФ к охране природных вод предусматривают обязательность принятия органами государственной власти РФ и ее субъектов мер по сохранению водных объектов, предотвращению их загрязнения, засорения и истощения, а также по ликвидации отрицательных последствий таких явлений. В ВК РФ отрегулированы вопросы охраны водных объектов, а также водосборных площадей от загрязнения из источников, находящихся на суше, от загрязнения, вызываемого производимыми на дне работами, от загрязнения ядохимикатами, радиоактивными и токсичными веществами. Жесткие требования по охране водных объектов предъявляются при проектировании, строительстве, реконструкции и вводе в эксплуатацию промышленных, сельскохозяйственных и других объектов, которые могут повлиять на состояние водных объектов (в частности животноводческих ферм, городских свалок, мест захоронения отходов и др.)

К особо охраняемым водным объектам относятся природные водные экосистемы, имеющие уникальное природоохранное, научное, эстетическое, рекреационное и оздоровительное значение (например, зоны охраны истока реки или устья, места нереста ценных пород рыб). Такие объекты по решению органов исполнительной власти изымаются (полностью или частично, постоянно или временно) из хозяйственной деятельности. К числу особо охраняемых водных объектов международного значения относятся трансграничные (пограничные) водные объекты, водно-болотные угодья, участки внутренних морей и другие, которые определяются международными договорами и законодательством РФ.

В Российской Федерации осуществляются работы по совершенствованию экологического, в том числе водного законодательства; нового федерального закона, связанного с внесением дополнений и изменений в Водный кодекс; концепции государственной политики устойчивого водопользования и др.

Организационные основы. Основные принципы государственного управления и контроля. *Государственное управление* в области использования и охраны водных ресурсов осуществляют Правительство РФ и специально уполномоченный государственный орган управления использованием и охраной водного фонда (СУГОУИОФ).

Определяя государственную политику в области использования и охраны вод, правительство обеспечивает владение, пользование и распоряжение водными ресурсами, отнесенными к федеральной

собственности, и управление водным фондом; разработку и принятие соответствующих федеральных законов и нормативных актов, а также контроль за их соблюдением; установление порядка использования водных объектов, выдачи лицензий и лимитов на водопользование для субъектов РФ в целом; определение порядка ведения государственного мониторинга состояния водных объектов, государственного учета вод, государственного водного кадастра; установление порядка государственного контроля за использованием вод и др. Функции управления водным фондом, а также специального уполномоченного государственного органа в области охраны природных (водных) ресурсов возложены на Министерство природных ресурсов РФ (Минприрода РФ). Это Министерство совместно с федеральными органами исполнительной власти субъектов федерации организует государственный учет водных ресурсов, использование, охрану, воспроизводство и восстановление водных объектов, нормативно-правовое и организационное обеспечение водопользования, создание и функционирование единых информационных систем водопользования и ведения государственного мониторинга состояния поверхностных вод суши в рамках государственной службы наблюдений за состоянием окружающей природной среды (ГСН). Представление об общей схеме управления в области использования и охраны вод дает рис. 15.4.



Рис. 15.4 Схема взаимодействия Министерства природных ресурсов РФ с федеральными органами государственной власти

Минприрода РФ взаимодействует с федеральными органами государственной власти по широкому кругу вопросов: ведения государственного учета вод, водного кадастра (поверхностные воды); соблюдения требований по всем видам работ в области гидрометеорологии и мониторинга состояния поверхностных вод суши и

морских вод; стандартизации в области качества питьевой воды; совершенствования экономического и правового механизма управления водопользованием; решения конкретных задач в области управления государственным водным фондом, например, по разработке водохозяйственных балансов и схем комплексного использования и охраны водных ресурсов, организации эксплуатации крупных водохранилищ и водохозяйственных систем; разработке целевых программ водообеспечения населения и народного хозяйства и др.

По действующему законодательству СУГОУИОВФ являются бассейновые и территориальные подразделения — водохозяйственные управления. Например, в бассейне р. Дон таким органом является Донское бассейновое водохозяйственное управление, которое осуществляет оперативное руководство водными ресурсами на территории шести субъектов РФ (Белгородская, Воронежская, Курская, Липецкая, Ростовская, Тамбовская области) и через другие управления координирует водохозяйственную деятельность в бассейне Дона по всей площади водосбора. Отдельные полномочия по управлению водными объектами на территории субъектов РФ переданы территориальным комитетам водного хозяйства.

Органы исполнительной власти (РФ и ее субъектов), осуществляющие государственное управление в области использования и охраны водных объектов, образуют единую систему по реализации государственной политики в этой области.

Государственный контроль за использованием и охраной водных объектов в соответствии с ВК РФ в нашей стране осуществляется органами исполнительной власти субъектов РФ, специально уполномоченными государственными органами в области охраны окружающей природной среды и другими органами в пределах их компетенции.

Важнейшим показателем достоверности данных по объемам забираемой из водных объектов и сбрасываемой в них воды служит первичный учет, результаты которого отражаются в соответствующих журналах и формах (например, данные о категориях сточных вод: очищенные, недостаточно очищенные, неочищенные; данные о концентрациях загрязняющих веществ в сточных водах, данные о сбросе сточных вод, сбросе загрязняющих веществ со сточными водами для каждого водопользователя и в целом для бассейна).

Экономические аспекты. Среди существующих систем государственного регулирования использования и охраны водных ресурсов ключевую роль играют экономические механизмы, с помощью которых осуществляются планирование и финансирование мероприятий по охране водных объектов, установление лимитов на водопользование и размеров платы за него, предоставление предприятий, учреждениям и организациям налоговых, кредитных и дру-

гих льгот на внедрение ими малоотходных, ресурсосберегающих технологий и других водоохранных мероприятий. Планирование мероприятий по охране вод предусматривается в составе программ социально-экономического развития с учетом ресурсного потенциала региона. Финансирование мероприятий производится за счет федерального бюджета, бюджета субъектов федерации, местных экологических фондов, средств предприятий и других источников.

Лимиты водопользования (водопотребления и водоотведения), устанавливаемые СУГОУИОВФ, представляют собой предельно допустимые объемы изъятия водных ресурсов или сброса сточных вод нормативного качества. Нормы водопотребления (лимиты) и водоотведения (предельно допустимый сброс — ПДС) утверждают бассейновые управления. Значения ПДС устанавливаются с учетом ПДК веществ, ассимилирующей способности водного объекта и оптимального распределения массы сбрасываемых веществ между водопользователями.

Условия выпуска (сброса) сточных вод в водоемы и водотоки регламентируются „Правилами охраны поверхностных вод от загрязнения” (1991 г.). Нормирование качества вод состоит в установлении совокупности допустимых показателей состава и свойств воды водных объектов, в пределах которых надежно обеспечиваются здоровье населения, благоприятные условия водопользования и экологическое благополучие водного объекта. Нормы качества вод установлены в „Перечне ПДК и ОБУВ вредных веществ для воды рыбохозяйственных водоемов и „Санитарных правилах и нормах охраны поверхностных вод от загрязнения” для водоемов хозяйственно-питьевого и коммунально-бытового водопользования.

Водные объекты могут использоваться для следующих целей: питьевого и хозяйственно-бытового водоснабжения, здравоохранения, промышленности, энергетики, сельского и лесного хозяйства, рекреации, транспорта, строительства, рыбного и охотничьего хозяйства, добычи полезных ископаемых и иных целей. Порядок платного водопользования введен в нашей стране с 1998 г. согласно федеральному закону „О плате за пользование водными объектами”.

Технологические аспекты. Основные направления технологического обеспечения охраны природных вод от загрязнения:

- уменьшение объема сточных вод за счет совершенствования технологии производства;

- очистка сточных вод;

- извлечение из сточных вод и утилизация ценных веществ;

- внедрение оборотного водоснабжения (повторного использования вод);

- замена водяного охлаждения воздушным.

Снижение общего объема сточных вод, сбрасываемых предприятием, достигается путем нормирования расхода воды на единицу выпускаемой продукции, а также использованием в системе оборотного водоснабжения ранее очищенных сточных вод. Уменьшения концентрации загрязняющих веществ, находящихся в сточных водах, можно добиться при строгом соблюдении технологического режима и повышении степени очистки сточных вод, а также за счет разработки и внедрения локальных методов очистки, позволяющих извлечь из сточных вод и утилизировать ценные продукты.

Для уменьшения загрязнения поверхностных вод речным и морским транспортом все суда оборудуются системами очистки подсланевых вод, запрещается заправка судов топливом в пунктах, где отсутствуют специальные приспособления, исключающие угрозу утечки горючего. В результате этих мероприятий за последние годы снизилось содержание нефтепродуктов в замыкающих створах крупных судоходных рек.

В ряде мест, особенно в густонаселенных промышленных районах, наблюдается загрязнение подземных вод. Поскольку подземные воды — зоны активного водообмена (грунтовые, верховодка) — нередко находятся в прямой гидравлической связи с поверхностными, качество подземных вод, степень и интенсивность их загрязнения в значительной мере определяются загрязненностью поверхностных вод. Кроме того, загрязняющие вещества попадают в подземные водоносные горизонты при фильтрации сточных вод из накопителей, при их закачке в глубокие подземные горизонты с целью захоронения, в результате утечки при добыче полезных ископаемых и т. д. Повышенная уязвимость подземных вод в отношении загрязнения требует обязательного гидрогеологического обоснования при проектировании крупных промышленных объектов, тщательных разведочных и проектно-изыскательских исследований при решении вопросов захоронения промышленных стоков, закачки ядовитых и высокоминерализованных стоков в глубокие водоносные горизонты. Важную роль в охране подземных вод от загрязнения играют строительство нефилтрующих накопителей сточных вод, экранирование поверхностей неэксплуатируемых полей фильтрации и шламонакопителей с целью предупреждения вымывания атмосферными осадками токсичных компонентов, ликвидации утечек через обсадные трубы, создание защитных отсечных дренажей.

Научные и социальные аспекты. Успешное решение практических задач по охране водных ресурсов невозможно без проведения крупномасштабных исследований теоретического и прикладного характера. Такие исследования выполняются научно-исследовательскими и проектными институтами: Институтом водных про-

блем РАН (Москва), Институтом прикладной геофизики (Москва), Гидрохимическим институтом (Ростов-на-Дону), Государственным океанографическим институтом (Москва), рядом институтов Российской Академии наук, министерств и ведомств.

Теоретические исследования в области охраны природных вод от загрязнения ведутся по следующим основным направлениям: разработка научно-технических основ и комплекса мероприятий по улучшению использования природных ресурсов и охраны вод, разработка комплекса научно-технических мероприятий по максимальному предотвращению отрицательного воздействия хозяйственной деятельности на окружающую среду, разработка методов прогнозирования последствий влияния антропогенных факторов на качество природных вод и др. В области прикладных исследований, направленных на защиту природных вод от загрязнения, основными являются: совершенствование существующих методов очистки сточных вод, создание и усовершенствование газоочистных устройств для существующих технологических процессов; разработка технологических процессов, обеспечивающих максимальное использование и обезвреживание промышленных отходов предприятий; разработка рекомендаций по повышению иммунитета главных сельскохозяйственных культур к вредителям и болезням, селекция новых сортов и гибридов сельскохозяйственных культур, устойчивых к вредителям и болезням (это позволит уменьшить или совсем прекратить применение пестицидов и других высокотоксичных ядохимикатов).

Социальный характер деятельности по охране природной среды, в частности водных ресурсов, в Российской Федерации находит отражение в широком участии общественности в выполнении водоохранных мероприятий. Наше государство опирается на инициативу, энтузиазм и помощь членов обществ по охране природы. На промышленных предприятиях функционируют общественные посты, которые помогают выявлять причины загрязнения водоемов, содействуют эффективной эксплуатации очистных сооружений, своевременному выполнению необходимых водоохранных мероприятий.

Положительно зарекомендовали себя межобластные комитеты по охране и рациональному использованию водных ресурсов некоторых крупных рек — Дона, Волги и др. В работе этих комитетов принимают участие руководители министерств и ведомств, крупных промышленных объединений и предприятий, ученые и общественные деятели.

Большую роль в воспитании бережного отношения к природе у подрастающего поколения играют школьные экологические центры, работающие под руководством специалистов по водному хо-

зяйству. Успех проводимой в нашей стране водоохранной политики во многом зависит от воспитания и подготовки кадров в этой области. Таких специалистов готовят высшие и средние учебные заведения страны.

15.3. Гидрохимия на службе охраны вод

Важную роль в охране водных ресурсов от загрязнения призвана сыграть гидрохимия. Развитие гидрохимии на современном этапе должно идти в двух основных направлениях:

углубление и развитие фундаментальных теорий, описывающих основные процессы, протекающие в гидросфере Земли в сложившихся экологических условиях;

повышение эффективности прикладных гидрохимических исследований как основы для совершенствования государственной и ведомственных систем мониторинга состояния поверхностных вод суши.

Успех первого направления будет определяться возможностями осуществления на качественно новом уровне работ в области исследования состояния водных объектов и качества их вод, закономерностей его формирования и изменений во времени и пространстве под воздействием естественных и антропогенных факторов. Совершенствованию системы мониторинга, лежащему в основе второго направления, должно предшествовать прежде всего восстановление параметров функционирования всех государственных и ведомственных служб наблюдений за состоянием объектов окружающей природной среды до уровня, предшествующего периоду распада СССР, когда выполняемые сетью работы в значительной мере были свернуты и приостановлены из-за сокращения финансового обеспечения. Поэтому указанный этап в части, касающейся сети наблюдений за состоянием поверхностных вод суши ГСН, должен прежде всего включать расконсервирование пунктов и возобновление на них режимных и оперативных наблюдений.

В рамках второго направления актуальными остаются задачи повышения надежности, точности и представительности получаемой информации, а также обеспечения оперативности и доведения до потребителя этой информации, особенно в экстремальных ситуациях. Подробнее об этом говорится в разделах 15.3.2 и 15.3.3.

Говоря о задачах гидрохимических исследований на современном этапе, следует подчеркнуть, что совершенствование системы наблюдения за качеством вод требует:

оптимизации системы ГСН (в части размещения пунктов контроля) и уточнения программ наблюдения (по срокам, частоте, представительности и перечню показателей);

совершенствования химико-аналитического и биологического обеспечения системы контроля (разработки новых и совершенствование существующих методов анализа вод и оценки их качества по химическим и биологическим показателям, унификации и стандартизации методов анализа вод);

разработки и широкого использования автоматизированных и дистанционных методов получения, обработки и передачи гидрохимической информации (разделы 15.3.2 и 15.3.3);

совершенствования методов обработки информации на основе банка гидрохимических данных, информационного обеспечения этого банка (АИС „Гидрохимия”);

построения математических моделей процессов, протекающих в водных объектах;

совершенствования методов обобщения гидрохимических данных и подготовки сводных информационных материалов;

создания новых и совершенствования существующих методов прогнозирования (оперативного, средне- и долгосрочного);

изучения внутриводоемных процессов (физических, химических и биологических) для оптимального размещения пунктов наблюдения за качеством вод и определения частоты отбора проб воды (см. раздел 15.3.1), а также донных отложений в связи с накоплением в них загрязняющих веществ и возможным вторичным загрязнением водной толщи.

Предстоящее совершенствование и преобразование государственных систем мониторинга должно быть осуществлено на основе отечественных и зарубежных достижений многих научных дисциплин теоретического и прикладного характера, введенных в действие законов и нормативно-методических документов в области охраны вод с учетом новых экологических концепций (устойчивого развития, экологического благополучия и неблагополучия, экологической безопасности и др.), а также современных тенденций эволюции биосферы на глобальном уровне в условиях нарастающего загрязнения окружающей природной среды, техногенных катастроф и стихийных бедствий.

Решение экологических проблем разного масштаба возможно лишь на базе экологического мониторинга, включающего долгосрочные наблюдения, оценку и прогноз состояния окружающей природной среды и ее загрязнения, определение степени антропогенного воздействия, выявление факторов и источников этого воздействия. Рассмотрим важнейшие итоги научно-прикладных раз-

работок, наиболее значимых как для совершенствования мониторинга состояния поверхностных вод суши, так и для решения проблем экологии и охраны вод.

15.3.1 Изучение внутриводоемных процессов

Одной из фундаментальных проблем гидрохимии является изучение внутриводоемных процессов. Исследования в этом направлении необходимы для развития работ по созданию теории буферной емкости водных объектов и разработки экологических ПДК.

Глубокое и всестороннее изучение внутриводоемных процессов должно стать важнейшим резервом совершенствования системы мониторинга поверхностных вод суши, повышения эффективности ее работы и достоверности получаемой информации о состоянии водных объектов. Имея развернутую количественную информацию по всем основным механизмам внутриводоемных процессов, можно обеспечить проведение репрезентативных наблюдений в условиях ограниченного (многими факторами) пространственно-временного разрешения сети, организовать адекватную обработку результатов наблюдений (фильтрацию исходных данных, восстановление пропущенных значений), избежать погрешностей при построении математических моделей, описывающих состояние водных экосистем, обусловленных влиянием антропогенных факторов, и решать другие научно-прикладные вопросы.

Исследование внутриводоемных процессов является задачей чрезвычайной сложности, требующей учета большого числа взаимосвязанных факторов, поэтому используется подход, основанный на органичном сочетании современных методов обработки и формализации данных с методами физического моделирования (воспроизводства) исследуемых процессов (явлений). При таком подходе основные требования теории подобия обеспечиваются с помощью методов *натурного моделирования*, в которых моделью является некоторая часть исследуемой водной системы, сохраняющая высокое сходство со всей системой.

В Гидрохимическом институте разработана методология исследования двух основных групп внутриводоемных процессов: гидродинамических и химико-биологических — в условиях *натурного моделирования* (А. М. Никаноров, Н. М. Трунов, 1999 г.).

Основой *натурного моделирования гидродинамических процессов* являются прямые трассерные эксперименты, проводимые непосредственно на водном объекте. Идея эксперимента состоит в том, что в исследуемую гидродинамическую систему вводят в заданном режиме определенное количество легко обнаруживаемого в воде консервативного вещества-индикатора (трассера). Движение *трасс-*

сера в водном объекте соответствует пространственно-временным эволюциям меченных им водных масс. Наблюдая в определенном режиме за распределением трассера в водном объекте, судят о параметрах, характеризующих изучаемую гидродинамическую систему или процесс. При этом физической моделью исследуемого гидродинамического процесса является сам процесс, наблюдение за которым становится доступным благодаря внедрению в движущуюся жидкую фазу меток — трассеров. Схема и режим инъекции трассера в водный объект, а также схема отбора проб для определения его содержания в водном объекте определяются конкретными целями эксперимента. В большинстве случаев инъекцию осуществляют двумя путями — стационарно и импульсно (мгновенно).

Несмотря на методологическую простоту и эффективность физического моделирования гидродинамических процессов сдерживание широкого применения этого метода было связано с проблемой наличия трассеров. До недавнего времени отсутствовали дешевые, доступные, устойчивые к действию различных физических, химических и биологических факторов среды и безопасные в санитарно-гигиеническом и экологическом отношении трассеры-маркеры, пригодные для работы в широком диапазоне концентраций. Разработке принципиально нового типа трассеров, удовлетворяющих вышеуказанным требованиям, а также нового способа проведения исследований динамических процессов в водных объектах предшествовали специальные многолетние исследования массопереноса жидкой фазы и взвешенных твердых частиц в турбулентных потоках, подбор и опробование различных исходных материалов. Трассеры нового типа представляют собой твердые сферические микроскопические частицы, изготовленные из ярко флуоресцирующих инертных (полимерных) материалов, имеющих заданную плотность. Применение новых многоцветных трассеров характеризуется экологической и санитарно-гигиенической безопасностью и высокой чувствительностью метода обнаружения.

Метод количественного учета трассера-маркера основан на фильтрации определенного объема воды через мембранный фильтр, размеры пор которого меньше, чем размеры частиц трассера, и последующем просмотре (и просчитывании частиц) поверхности фильтра в люминесцентном микроскопе. Метод позволяет обнаруживать трассер при очень больших разбавлениях — в 10^{13} раз и более. Кроме того, разработан способ количественного определения новых трассеров в водном объекте без отбора проб — при помощи лазерного лидара, установленного на борту воздушного судна (самолета или вертолета).

Новые возможности трассеров на основе полимерных материалов позволили разработать методы и технические средства натурно-

го моделирования гидродинамических процессов, предназначенных для определения в одном трассерном эксперименте всех наиболее часто используемых в водоохранной практике гидродинамических показателей: расхода воды в водотоке, времени добегания водных масс, кратности разбавления, расстояния до створа практически полного смешения, коэффициента смешения, коэффициентов продольной и поперечной дисперсии.

Трассерные эксперименты на реках Северский Донец, Томь, Белая, оз. Ладожском, в Невской губе Финского залива, в Таганрогском заливе Азовского моря показали их высокую результативность и возможность расширения сферы применения не только для оперативного и режимного мониторинга в рамках ГСН, но и при решении многих вопросов, связанных с охраной поверхностных и подземных вод, освоением месторождений пресных вод, нефти, газа и т. д.

Работа, проведенная на р. Северский Донец, позволила установить все основные гидрометрические характеристики реки, время добегания переднего фронта волны загрязнения и пика концентраций, эволюцию волны загрязнения между створами (рис. 15.5) и распределение трассера в поперечных сечениях реки (рис. 15.6).

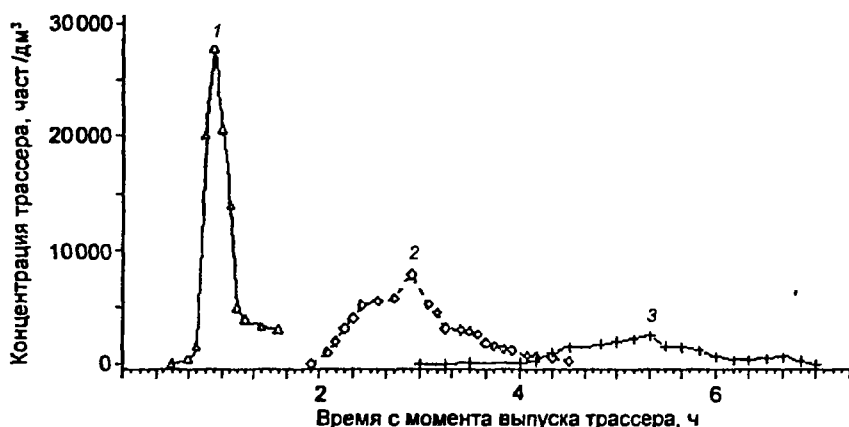
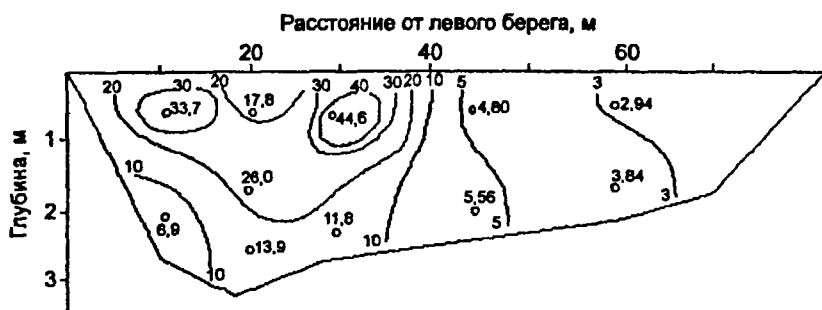


Рис. 15.5. Эволюция волны загрязнения между створами 1, 2 и 3 на р. Северский Донец

Физическое моделирование химико-биологических процессов в водных экосистемах до недавнего времени осуществлялось главным образом в лабораторном варианте (в аквариумах), который давал результаты, практически не применимые к объектам реальной гидросферы. Но достоверные данные можно получить лишь при условии адекватности физической модели ее оригиналу (моделируемой природной системе), то есть путем создания пространственно изо-

лированных подсистем — экспериментальных микрэкосистем. В состав такой микрэкосистемы должен входить определенный объем исследуемой воды вместе с населяющими ее сообществами живых организмов, соответствующая площадь донных отложений, а иногда и часть береговой линии. Такие искусственным образом изолированные микрэкосистемы (мезокосмы) имеют достаточное сходство с изучаемой материнской экосистемой по многим важнейшим характеристикам, а исследования на мезокосмах являются переходным этапом от лабораторных экспериментов в аквариумах к природному водному объекту. Для широкого использования натурного химико-биологического моделирования при помощи мезокосмов необходимы количественные критерии подобия модельной и моделируемой систем.

а)



б)

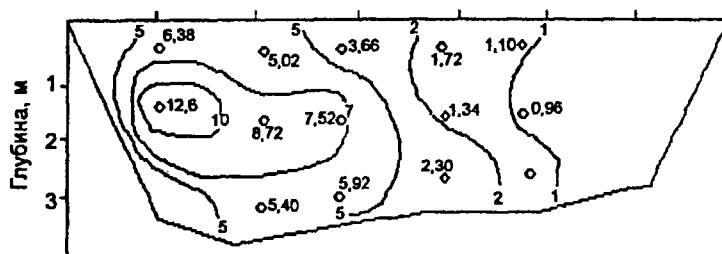


Рис. 15.6. Распределение трассера в поперечном сечении р. Северский Донец в двух створах на расстоянии 500 м (а) и 2000 м (б) ниже сброса сточных вод

Цифры — частицы трассера

Разработанные в Гидрохимическом институте новые методы и технические средства *натурного физического моделирования химико-биологических процессов* в водных объектах при помощи мезокосмов позволяют соблюсти условия подобия сравниваемых систем. На основе экспериментальных исследований в мезокосмах разработаны и апробированы методы биологической оценки уровня загрязнения вод (в том числе экспресс-методы): оценки фитопланк-

тонного сообщества, метод биологического тестирования на основе фильтрационной активности гидробионтов-фильтраторов (способ автоматического определения острой токсичности водной среды).

С помощью мезокосмов можно исследовать поведение в природных условиях различных химических соединений, изучать самоочищение водных объектов, динамику токсичности и химического состава загрязняющих веществ в ходе самоочищения водной среды, определять константы скорости распада. Приведенные методы и технические средства уже внедряются и открывают широкие перспективы для совершенствования системы мониторинга в части: оптимизации отбора проб для современных видов анализа, разработки принципиально новой системы мониторинга, создания автоматических станций контроля качества природных вод нового поколения и др.

15.3.2 Создание методологии и разработка технических средств оперативного контроля качества поверхностных вод суши

Методология контроля качества вод — одно из важнейших в гидрохимии научных направлений. Оно основывается на современных достижениях аналитической химии, микропроцессорной техники, теории управления и математического моделирования.

Регулирование качества поверхностных вод суши является конечным результатом взаимодействия человека с водными ресурсами. Оно возможно при условии функционирования системы, состоящей из двух взаимосвязанных блоков: оперативного контроля и управления качеством воды водных объектов. Взаимосвязь между этими блоками обусловлена тем, что управление основывается на информации, получаемой в процессе контроля, а программа контроля должна быть гибкой и учитывать возможные пожелания органов управления в части изменения этой программы. Принятая в рамках ГСН методология проведения режимных гидрохимических наблюдений на базе традиционных методов отбора проб и их анализа лишена оперативности (с момента отбора пробы до полного окончания анализа для определения нескольких десятков ингредиентов требуется значительное время — от нескольких суток до 1 мес) и потому не может обеспечить решение задачи оперативного контроля.

Созданию автоматизированной системы контроля загрязненности поверхностных вод суши в качестве оперативного звена ГСН предшествовала разработка общей методологии оперативного контроля, новых автоматизированных методов анализа, комплекса технических средств, а также математических моделей для оценки текущего состояния и ожидаемых изменений качества воды. Специалистами Гидрохимического института и организаций Минпри-

бора и Минвуза были созданы и введены в эксплуатацию первые автоматические станции контроля качества воды, определяющие непосредственно на водном объекте семь показателей и повышающие оперативность контроля в несколько десятков раз. Эти станции являются составной частью системы АНКос-ВГ (автоматизированные наблюдения и контроль окружающей среды — вода, головная), которые были сооружены на участках ряда рек (Дон, Кура, Москва, Нева, Томь). В 1990-х годах они были законсервированы.

Основные задачи, которые позволяет решать система АНКос-ВГ:

- оперативные измерения, сбор и обработка данных, оценка уровня загрязненности водных объектов, регистрация, хранение и выдача потребителям информации о текущем состоянии контролируемого водного объекта;

- своевременное обнаружение начала залповых и аварийных сбросов сточных вод;

- оперативное краткосрочное прогнозирование (от нескольких часов до 1 сут) состояния контролируемого водного объекта;

- оповещение водопользователей о наблюдаемых и прогнозируемых опасных и особо опасных (ВЗ и ЭВЗ) уровнях загрязненности воды;

- выдача информации контролирующим органам для проведения эффективных мероприятий по предотвращению (уменьшению) ущерба, наносимого водному объекту.

В системе АНКос-ВГ технические средства созданы на базе универсальных программно-перестраиваемых автоматических анализаторов. Одним из основных звеньев системы является новый тип автоматических станций — автоматические станции контроля загрязненности поверхностных вод (АСКЗВ), определяющие в настоящее время на водном объекте 12—17 показателей качества воды, число которых может возрастать до 30 в зависимости от потребностей контроля. Система оснащена также комплексом лабораторных и переносных приборов, входящих в состав стационарных и передвижных гидрохимических и гидробиологических лабораторий (СГХБЛ и ПГХБЛ). Управление системой осуществляется с помощью специально разработанного математического обеспечения в виде пакета прикладных программ, предназначенного для передачи команд с диспетчерского пункта на станции контроля, а также неавтоматизированным звеньям ПГХБЛ и СГХБЛ для сбора и обработки гидрохимической и гидробиологической информации от всех звеньев системы. Схема автоматизированной системы контроля представлена на рис 15.7.

Структура системы АНКос-ВГ построена по иерархическому принципу и подразделяется на ряд уровней. *Первый уровень системы* — АСКЗВ. Основной задачей первого уровня является круглосуточный автоматический сбор, обработка и передача данных о



Рис. 15.7. Схема автоматизированной системы контроля качества поверхностных вод АНКОС-ВГ

состоянии поверхностных вод (физических свойствах и химическом составе) на диспетчерский пункт. Структурная схема АСКЗВ представлена на рис. 15.8. Измерение показателей загрязненности водного объекта АСКЗВ осуществляется с заданной периодичностью (от 1 до 6 ч) под управлением микроЭВМ, входящей в комплекс управления, сбора и первичной обработки информации на станции.

Второй уровень системы — стационарные гидрохимические и гидробиологические лаборатории. Их основной задачей является получение гидрохимической и гидробиологической информации о состоянии водного объекта, которую автоматические станции выдавать не могут. В состав системы включены также неавтоматизированные звенья — передвижные гидрохимические и гидробиологические лаборатории, которые получают дополнительную информацию на водном объекте и, кроме того, доставляют пробы для детального анализа в стационарные лаборатории.

Третий уровень системы — центр обработки информации, поступающей от автоматических станций, передвижных и стационарных лабораторий. В состав центра входят диспетчерский пункт с узлом связи, вычислительный комплекс, лаборатория по ремонту, наладке оборудования и метрологическому обеспечению. Задачами этого уровня являются сбор, проверка на достоверность, обработка, хранение и выдача потребителям различных видов информации,

в том числе оперативного краткосрочного прогноза состояния водного объекта.

Системы типа АНКОС-ВГ способны контролировать с помощью всех своих звеньев при минимальных затратах ручного труда около 50 показателей и ингредиентов (табл. 15.2). При этом 18 показателей измеряются автоматически с помощью автоматических станций типа АМА-201. В ближайшей перспективе количество определяемых показателей с помощью автоматических станций контроля может быть увеличено до 26—30. С помощью передвижных гидрохимических и гидробиологических лабораторий непосредственно на водном объекте можно определять до 25 показателей и ингредиентов с высокой (60 % и выше) степенью автоматизации. Частота наблюдений, выполняемых различными звеньями системы АНКОС-ВГ, может колебаться в широких пределах: от 1—4 раз в месяц до 12 раз в сутки в соответствии с заданной программой.

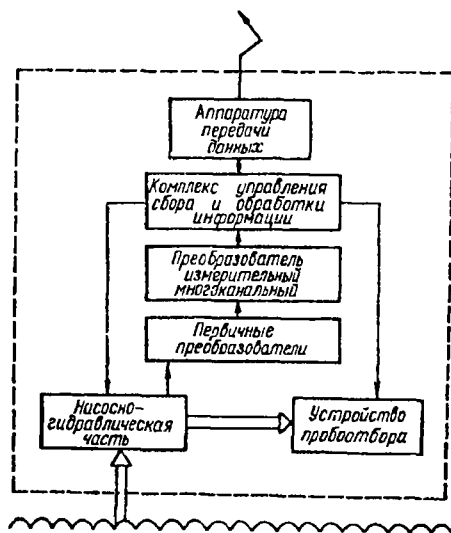


Рис. 15.8. Блок-схема автоматической станции контроля загрязнения поверхностных вод

Система АНКОС-ВГ способна давать оперативный краткосрочный прогноз (от нескольких часов до 1 сут) с оправдываемостью его на сутки не хуже 85 %. Прогнозирование осуществляется по методу условного математического ожидания. Вероятность обнаружения залповых сбросов сточных вод, длящихся более 1 ч в створах, где установлены автоматические станции контроля, может достигать 85—90 %.

Для оперативного контроля большого числа нормируемых по ПДК ингредиентов и решения задачи прогноза необходима разработка типового ряда базовых моделей универсальных лабораторных автоанализаторов, переносных приборов и автоматических станций, которые могут настраиваться на конкретные методы анализа вод с применением микропроцессорной техники. На их основе следует осуществлять автоматизацию существующих методик анали-

Таблица 15.2

**Примерный перечень физических и химических показателей,
контролируемых звеньями системы АНКос-ВГ**

№ п/п	Показатели	АСК	П	С	ПП	№ п/п	Показатели	АСК	П	С	ПП
1	h (глубина отбора пробы)	о				23	NH_4^+	•	о	о	•
2	T °C	о	о		о	24	$\text{Fe}_{\text{общ}}$	о	о	о	
3	Мутность воды	о	о		о	25	Cu^{2+}	о	о	о	•
4	x	о	о		о	26	Zn^{2+}		о	о	•
5	pH	о	о		о	27	$\text{Cr}^{(3+, 6+)}$	•	о	о	
6	Eh	о	о		о	28	Sr^{2+}			о	
7	O_2	о	о	о	о	29	Cd^{2+}	•		о	•
8	Cl^-	о	о	о	о	30	Hg^{2+}	•		о	•
9	SO_4^{2-}			о		31	Pb^{2+}	•		о	•
10	NO_3^-	о	о	о		32	$\text{Mn}_{\text{общ}}$			о	
11	NO_2^-	о	о	о		33	$\text{As}^{(3+, 5+)}$			о	
12	PO_4^{3-}	о	о	о		34	SiO_3^{2-}	о		о	
13	HCO_3^-		о	о		35	ХПК		о	о	
14	CO_3^{2-}		о	о		36	$\text{C}_{\text{орг}}$	о	•	о	
15	F^-	о	о	о		37	$\text{N}_{\text{орг}}$		•	о	
16	УФ-пропускание	о				38	Жиры			о	
17	S^{2-}			о		39	БПК ₅			о	
18	CN^-		о	о		40	СПАВ			о	•
19	Na^+	о	о	о		41	Фенолы			о	•
20	K^+	•		о		42	Нефтепродук- ты		•	о	•
21	Ca^{2+}	•		о		43	Сумма органи- ческих кислот			о	
22	Mg^{2+}			о		44	Пестициды			о	
						45	$\text{P}_{\text{орг}}$			о	

Примечание. о — существующие методы и средства, • — перспективные методы и средства. АСК — автоматизированная станция контроля; ГХЛ — гидрохимическая лаборатория; П — передвижная, С — стационарная, ПП — портативная переносная.

анализа, а разработку новых необходимо вести уже с учетом требований универсальных программно перестраиваемых измерительных технических средств.

Такой подход позволит создавать высокопроизводительные и надежные в работе приборы, измерительные блоки к автоматическим станциям с высокой степенью автоматизации всех аналитических процедур, вплоть до проверки правильности выполнения анализа и метрологической поверки. С помощью таких автоанализаторов

ров можно создавать поточные аналитические линии, что позволит в десятки раз повысить скорость определения тех или иных ингредиентов, снизить расходы дефицитных реактивов, уменьшить погрешность определений и даст возможность путем программной перестройки измерять на приборах одного типа концентрации нескольких десятков индивидуальных веществ, нормируемых по ПДК. Такие прототипы универсальных программно-перестраиваемых анализаторов уже созданы специалистами Гидрохимического института и научно-производственных объединений. Разработаны и изготовлены анализаторы типа АПВ-102, ИВА-1, КАП-105, которые позволяют определять от 6 до 25 ингредиентов с производительностью 60—240 измерений в час, в то время как квалифицированный аналитик с привлечением обычных приборов делает 8—12 измерений в час.

15.3.3. Дистанционные методы

Разработка дистанционных методов анализа природных вод — важнейшее звено оперативного мониторинга — является еще одним актуальным научным направлением гидрохимии. В условиях усиливающейся антропогенной нагрузки на природные воды возникла потребность в системе мониторинга, адекватной по своим параметрам характеру антропогенного воздействия. В первую очередь это относится ко времени получения данных измерений и к их информативности. Методология получения первичной информации и технические средства, используемые для ее сбора, должны быть рассчитаны на работу в *интерактивном режиме*, то есть в режиме принятия решения и продолжения работ по данным, получаемым в процессе выполнения этих работ. Время же принятия решений при возникновении чрезвычайной ситуации определяется часами. Современное развитие науки и техники сделало возможным создание таких оперативных методов наблюдений за состоянием водных объектов, как дистанционные, в том числе аэрокосмические. Эти методы незаменимы при изучении больших акваторий, при необходимости выполнения работ в сжатые сроки, при возникновении чрезвычайной ситуации на водных объектах, находящихся в отдаленных и труднодоступных местах. Несмотря на то что они еще недостаточно разработаны, за ними большое будущее.

При возникновении (или обнаружении) чрезвычайной ситуации на водном объекте скорость выполнения работ и принятия решений должна быть выше, чем в штатной ситуации при проведении режимных наблюдений. Поэтому весь процесс выполнения оперативных работ должен быть до предела автоматизирован, а сотрудники, выполняющие работы по обследованию района чрезвычайной ситуации, должны действовать как хорошо натренированная команда.

В качестве примера приведем данные о скорости проведения оперативного обследования трех объектов группой сотрудников Гидрохимического института с применением дистанционных методов и средств наблюдений. По одному световому дню затрачено на обследование примерно 500 км² в районе пос. Кирилловка на Азовском море (ныне территория Украины), 700 км² в Темрюкском заливе Азовского моря и около 250 км по руслу реки Северский Донец от пос. Рубежный (ныне территория Украины) до г. Каменск-Шахтинский.

Чрезвычайная ситуация может быть обусловлена стихийными природными явлениями, а также залповыми сбросами контролируемого и (или) неконтролируемого характера от точечных или распределенных источников загрязнения. При возникновении чрезвычайной ситуации мониторинг *состояния экосистемы* необходимо проводить в оперативном режиме. Состав и свойства воды приблизительно в 10—50 пробах при выполнении оперативных работ невозможно определить в течение 1 сут даже по сокращенной программе, реализуемой в настоящее время на существующей сети ГСН. Информация, получаемая при дистанционном зондировании — это реакция на физические, химические и биологические процессы, происходящие в водных экосистемах, которая проявляется в излучениях электромагнитных волн. Широкие исследования, проводимые в России и за рубежом, позволили выявить связь параметров электромагнитного излучения с рядом показателей водных объектов. Биота экосистемы, особенно зоо- и фитопланктон, нормально функционирует только при сохранении определенного гидрохимического и радиационного баланса между ней и окружающей природной средой. Нарушение баланса неизбежно приводит к изменению функциональных, а затем и структурных показателей биоты. Поэтому основной задачей методического обеспечения оперативного мониторинга, в особенности мониторинга в условиях чрезвычайных ситуаций, является развитие методов экспрессного определения *интегральных показателей*, характеризующих общее состояние экосистемы, разработка алгоритмов и методик автоматизированной обработки и анализа собираемых данных и их адаптация к вычислительным комплексам, устанавливаемым на различных передвижных гидрохимических лабораториях (автомобильных, авиационных, корабельных).

Таким образом, с помощью методов дистанционного зондирования можно определить содержание в воде оптически активных компонентов (ОАК), то есть компонентов, изменяющих комплексный показатель преломления водной среды. К таким компонентам относятся растворенные органические и взвешенные минеральные вещества и пигменты фитопланктона. В случае качественной однородности этих ОАК в водном объекте точность их определения дос-

таточно высока (погрешность примерно 5—7 %). Зависимости радиационных свойств от содержания ОАК для различных водных объектов — от очень чистых вод океанов и морей до загрязненных поверхностных вод — отражены в специальной литературе. По излучению в инфракрасной области спектра определяют температуру водных объектов, по радиояркостной температуре в микроволновой области спектра (от 1 до 50 см) — минерализацию воды. Концентрацию растворенных нефтепродуктов и наличие на поверхности нефтяной пленки определяют с помощью лидаров-спектроанализаторов.

В общем виде схема проведения работ при дистанционном мониторинге состояния поверхностных вод суши должна быть трехуровневой.

Верхний уровень обеспечивается работой аппаратуры, устанавливаемой на борту спутника или высоко летящего самолета. В России для этой цели используются специализированные природоресурсные спутники „Ресурс” и „Океан”. Разрешение на местности спектральной аппаратуры видимого диапазона этих спутников изменяется от десятков метров (при полосе захвата 50 км) до сотен метров (при полосе захвата более 500 км). С этого уровня можно определять пространственные характеристики района, подвергшегося загрязнению при возникновении чрезвычайной ситуации в самых общих чертах. При хороших погодных условиях отчетливо наблюдаются поля оптически активных ингредиентов. В ряде случаев распределение и перемещение полей выполняет роль естественных трассеров. При своевременном получении информации с природоресурсного спутника район, подвергшийся загрязнению, может быть определен в течение нескольких часов. Высоко летящий самолет имеет несколько меньшую обзорность, но может работать и из-под облаков.

Средний уровень обеспечивается работой аппаратуры, устанавливаемой на борту воздушной станции наблюдений (ВСН): легкого вертолета или самолета-амфибии. На этом уровне решается задача уточнения конфигурации (или обнаружения) района, подвергшегося загрязнению, и определения интенсивности этого загрязнения. В процессе проведения съемки (в интерактивном режиме) локализуется источник загрязнения. Определяется скорость распространения загрязнения либо по спектрометрической информации, либо, более точно, с использованием трассерных методов. Оснащение воздушных станций наблюдения современными вычислительными средствами и навигационным оборудованием позволяет по спектрометрической информации в видимом диапазоне спектра определять ареал воздействия загрязнения на экосистему, а также осуществлять привязку к местности (в случае работы на крупных водных объектах) с точностью до 10 м. Этой информации в ряде случаев

может оказаться достаточно для принятия решения о начале восстановительных или аварийно-спасательных работ. Использование в качестве носителя самолета-амфибии или вертолета позволяет, кроме того, произвести отбор проб воды для анализа и по этим данным уточнить степень воздействия загрязнения на экосистему. На этом этапе возможно проведение детального химического анализа проб воды и установление химического состава загрязняющего вещества. Получение таких данных относится уже к определению качества воды и не считается оперативным. Время получения исчерпывающих данных о химическом составе всех отобранных проб воды обычно составляет несколько суток.

Методика работы и организации работ на этом уровне довольно сложна и содержит много нюансов. При известном составе загрязняющих веществ на легкий или сверхлегкий вертолет или самолет-амфибию устанавливается аппаратура, способная зарегистрировать отклик экосистемы на загрязнение — либо спектрометры видимого диапазона, либо лидар-спектроанализатор, либо инфракрасный или микроволновый радиометр. Соответствующим образом выбирается и оборудование для отбора проб на химический и (или) биологический анализ. Вес размещаемой на ВСН аппаратуры строго ограничен.

Нижний уровень — это единственный уровень, поставляющий информацию при мониторинге всех типов (не только при оперативном, но и при режимном). Главная задача при работах на нижнем уровне — это оперативный отбор проб воды на химический и биологический анализ. Работы на нижнем уровне могут выполняться при режимном мониторинге самостоятельно (по программе ГСН). Аналогичные пробы отбираются и при оперативном мониторинге, но в этом случае эффективность исследований существенно повышается, если пробы доставляются в лаборатории с помощью легкой авиации. По оценкам специалистов Гидрохимического института, эффективность работ с использованием авиации в таком варианте в 4—8 раз выше, чем при работе с судов.

Если авиация используется не только как средство доставки проб, а проводит обследования, включенные в программу среднего уровня, пробы отбираются не „вслепую”, а в зонах, выделенных с помощью дистанционных методов. Такая организация работ необходима при чрезвычайных ситуациях. Совмещение работ на среднем и нижнем уровнях является одной из перспективных задач переснащения сети ГСН.

Таким образом, трехуровневая система наблюдений за поверхностными водами в рамках оперативного мониторинга с использованием дистанционных методов позволяет при одновременном обзоре больших акваторий, высоком пространственном и временном разрешении получать с достаточной точностью данные о состоянии

водных объектов, сравнимые с теми, которые получаются при применении аналитических методов контроля. Описанный подход обеспечивает резкое снижение трудо- и ресурсозатрат на проведение мониторинга при существенном повышении его качества.

Отрицательные результаты антропогенного влияния на природные воды не являются неизбежным следствием технического прогресса. Они обусловлены в основном ошибками в технической и экологической политике, неверным представлением о том, что водные объекты могут служить приемниками загрязняющих веществ. Задача гидрохимии в настоящее время состоит не только в обеспечении надежного контроля качества природных вод и выявления источников загрязнения. Гидрохимия должна стать надежным фундаментом, на котором будет разработана стратегия управления качеством природных вод и созданы эффективные методы ликвидации вредных последствий антропогенного воздействия на окружающую среду.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. Алекин О. А. Основы гидрохимии/ Учебное пособие — Л.: Гидрометеоиздат, 1970. — 442 с.
2. Владимиров А. М., Ляхин Ю. И., Матвеев Л. Т., Орлов В. Г. Охрана окружающей среды. — Л.: Гидрометеоиздат, 1991. — 424 с.
3. Временные методические указания гидрометеорологическим станциям и постам по отбору, подготовке проб воды и грунта на химический и гидробиологический анализ и проведение анализа первого дня. — Л.: Гидрометеоиздат, 1983. — 25 с.
4. Глинка Н. Л. Общая химия/ Учебное пособие. 23-е изд. — Л.: Химия, 1983. — 702 с.
5. Киреев В. А. Краткий курс физической химии — М.: Химия, 1970. — 638 с.
6. Крайнов С. Р., Швеиц В. М. Гидрогеохимия. Учебник для вузов. — М.: Недра, 1992. — 463 с.
7. Никаноров А. М., Посохов Е. В. Гидрохимия/ Учебное пособие. — Л.: Гидрометеоиздат, 1985. — 232 с.
8. Никаноров А. М., Трунов Н. М. Внутриводоемные процессы и контроль качества природных вод. — СПб: Гидрометеоиздат, 1999. — 156 с.
9. Основы гидрогеологии. Гидрогеохимия / Под ред. С. Л. Шварцева. — Новосибирск: Наука, 1982. — 286 с.
10. Посохов Е. В., Толстихин Н. И. Минеральные воды (лечебные, промышленные, энергетические). — Л.: Недра, 1977. — 204 с.
11. Резников А. А., Муликовская Е. П., Соколова И. Ю. Методы анализа природных вод. — М.: Недра, 1970. — 488 с.
12. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши/ Под ред. А. Д. Семенова. — Л.: Гидрометеоиздат, 1977. — 542 с.
13. Руководство по гидробиологическому мониторингу пресноводных экосистем /Под ред. В. А. Абакумова. — СПб: Гидрометеоиздат, 1992. — 318 с.
14. Угай Я. А. Общая химия / Учебник. — М.: Высшая школа, 1984. — 440 с.

Дополнительная

15. Алекин О. А., Бражникова Л. В. Сток растворенных веществ с территории СССР. — М.: Наука, 1964. — 143 с.
16. Алмазов А. М. Гидрохимия устьевых областей рек. — Киев: Изд-во АН УССР, 1962. — 255 с.
17. Бабушкин В. И. Физико-химические процессы коррозии бетона и железобетона. — М.: Стройиздат, 1968. — 187 с.

18. Блох А. М. Структура воды и геологические процессы. — М.: Недра, 1969. — 216 с.
19. Валяшко М. Г., Поливанова А. И., Меттих Б. И. и др. Геохимия и генезис рассолов Иркутского амфитеатра. — М.: Наука, 1965. — 159 с.
20. Веселовский Н. В. Пруды в засушливых районах и их гидрохимия. — М.: Изд-во АН СССР, 1956. — 127 с.
21. Воронков П. П. Формирование химического состава атмосферных вод и влияние его на почвенные растворы и склоновые воды // Труды ГГИ. 1963. Вып. 102. С. 21—50.
22. Галазий Г. И. Байкал в вопросах и ответах. — М.: Мысль, 1988. — 286 с.
23. Горев Л. Н., Пелешенко В. И. Методика гидрохимических исследований. — Киев: Вища школа, 1985. — 212 с.
24. ГСМОС/ Вода. Практическое руководство. Третье издание. — ЮНЕП/ВОЗ/ЮНЕСКО, Берлингтон, Онтарио, 1992. — 324 с.
25. Драйвер Дж. Геохимия природных вод / Пер. с англ. — М.: Мир, 1985. — 440 с.
26. Емельянова В. П., Данилова Г. Н. Гидрохимические карты рек Советского Союза // Гидрохимические материалы. 1979. Т. 75. С. 3—10.
27. Зенин А. А. Гидрохимия Волги и ее водохранилищ. — Л.: Гидрометеиздат, 1965. — 259 с.
28. Зенин А. А., Белоусова Н. В. Гидрохимический словарь/Под ред. А. М. Никанорова. — Л.: Гидрометеиздат, 1988. — 240 с.
29. Климентов Г. П., Богданов Г. Я. Общая гидрогеология. — М.: Недра, 1977. — 357 с.
30. Коновалов Г. С., Коренева В. И. Вынос микроэлементов речным стоком с территории СССР в моря в современный период // Гидрохимические материалы, 1979. Т. 75. С. 11—19.
31. Костяков А. Н. Основы мелиорации. — М.: Сельхозгиз, 1951. — 731 с.
32. Крайнов С. Р., Швеи В. М. Основы геохимии подземных вод. — М.: Недра, 1980. — 286 с.
33. Красовский Г. Н., Егорова Н. А. Современные проблемы охраны водных объектов от химического загрязнения // Вестник АМН СССР. 1991. №1. С. 38.
34. Кривенцов М. И., Тарасов М. Н. Прогнозирование минерализации и содержание главных ионов в воде водохранилищ. — Л.: Гидрометеиздат, 1976. — 111 с.
35. Линник П. Н., Набиванец Б. И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. — Л.: Гидрометеиздат, 1986. — 270 с.
36. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. — М.: Химия, 1971. — 454 с.
37. Львович М. И. Вода и жизнь. — М.: Мысль, 1986. — 256 с.
38. Матвеев А. А., Башмакова О. И. Химический состав атмосферных осадков некоторых районов СССР // Гидрохимические материалы. 1966. Т. 42. С. 3—17.

39. Методические основы оценки и регламентирования антропогенного влияния на качество поверхностных вод /Под ред. А. В. Караушева. — Л.: Гидрометеиздат, 1987. — 79 с.
40. Найденова В. И. Гидрохимическая характеристика средних и больших рек европейской части СССР. — Л.: Гидрометеиздат, 1971. — 293 с.
41. Никаноров А. М. Гидрохимия: достижения и перспективы // Геохимия природных вод. Труды II Международного симпозиума по геохимии природных вод. — Л.: Гидрометеиздат, 1985. — С. 9—19.
42. Никаноров А. М., Жулидов А. В., Покаржевский А. Д. Биомониторинг тяжелых металлов в пресноводных экосистемах. — Л.: Гидрометеиздат, 1985. — 144 с.
43. Никаноров А. М., Тарасов М. Г., Федоров Ю. А. Гидрохимия и формирование подземных вод и рассолов. — Л.: Гидрометеиздат, 1983. — 244 с.
44. Никаноров А. М., Хоружая Т. А. Экология. — М.: Приор, 1999. — 304 с.
45. Никаноров А. М., Циркунов В. В. Гидрохимический режим рек СССР (анализ многолетних данных// Тез. докл. V Всесоюзного гидрологического съезда. — Л.: Гидрометеиздат, 1986. — С. 84—86.
46. Перельман А. И. Геохимия эпигенетических процессов (зона гипергенеза). — М.: Недра, 1969. — 331 с.
47. Посохов Е. В. Соляные озера Казахстана. — М.: Изд-во АН СССР, 1955. — 187 с.
48. Посохов Е. В. Формирование состава подземных вод. — Л.: Гидрометеиздат, 1969. — 332 с.
49. Посохов Е. В. Общая гидрогеохимия. — Л.: Недра, 1975. — 207 с.
50. Почвы аридной зоны как объект орошения / Под ред. В. В. Егорова, Н. Г. Минашкиной. — М.: Наука, 1968. — 222 с.
51. Россолимо Л. Л. Изменение лимнологических систем под воздействием антропогенного фактора. — М.: Наука, 1977.
52. Справочник по гидрохимии / Под ред. А. М. Никанорова. — Л.: Гидрометеиздат, 1989. — 392 с.
53. Тарасов М. Н. Гидрохимия озера Балхаш. — Л.: Изд-во АН СССР, 1961. — 226 с.
54. Тарасов М. Н., Бесчетнова Э. И. Гидрохимия Нижней Волги при регулировании стока (1935—1980 гг.)// Гидрохимические материалы. Т. 101, 1987. С. 120.
55. Толоконцев Н. А. Токсикология гидросферы. Вестник АМН СССР. 1999. № 1. С. 33—38.
56. Фрумин Г. Т. Оценка состояния водных объектов и экологическое нормирование. — СПб: Гидрометеиздат, 1998. — 95 с.
57. Химия окружающей среды/Под ред. Дж. О. М. Бокриса / Пер. с англ. — М.: Химия, 1982. — 672 с.
58. Хорн Р. Морская химия. — М.: Мир, 1972. — 400 с.
59. Чернобыль: радиоактивные загрязнения природных сред / Под ред. Ю. А. Израэля. — Л.: Гидрометеиздат, 1987. — 296 с.

60. Шварцев С. Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. М.: Недра, 1978. — 288 с.
61. Шишкина Л. А. Гидрохимия/Учебное пособие. — Л.: Гидрометеоздат, 1974. — 287 с.
62. Экологические модификации и критерии экологического нормирования. Труды международного симпозиума. СССР, Нальчик, 1990 г. — Л.: Гидрометеоздат, 1991. — 384 с.
63. Юнге Х. Химический состав и радиоактивность атмосферы / Пер. с англ. — М.: Мир, 1965. — 423 с.
64. Water quality of World River Basins, GEMS: UNEP, 1995.

Режимно-справочная литература

65. Временные методические указания по организации и проведению наблюдений за загрязнением рек стоками, отводимыми с сельскохозяйственных угодий, и оценке выноса ими солей, удобрений, пестицидов. — Л.: Гидрометеоздат, 1981. — 41 с.
66. Временные методические рекомендации по расчету выноса органических, биогенных веществ, пестицидов и микроэлементов речным стоком. — М.: Гидрометеоздат, 1983. — 32 с.
67. РД.МУ.52.24.309—92. Организация и проведение режимных наблюдений за загрязнением поверхностных вод суши на сети Роскомгидромета. — СПб: Гидрометеоздат, 1992. — 66 с.
68. Методические рекомендации по обоснованию системы наблюдений и расчету выноса с речным стоком нефтепродуктов. — Л.: Гидрометеоздат, 1990. — 19 с.
69. Методические рекомендации по дистанционным методам контроля качества поверхностных вод суши. Вып. 1: Подготовка и проведение экспрессной гидрохимической съемки. — Л.: Гидрометеоздат, 1987. — 32 с.
70. РД 52.24.508—96. Методические указания. Организация и функционирование подсистемы мониторинга состояния трансграничных поверхностных вод суши. Росгидромет. — М.: Гидрометеоздат, 1999. — 44 с.
71. РД 52.98.263—90. Положение. Охрана природы. Гидросфера. Организация и порядок проведения наблюдений за содержанием остаточных количеств пестицидов, регуляторов роста растений и основных токсичных продуктов их разложения в объектах природной среды. Госкомгидромет. — М.: НПО „Тайфун“, 1990. — 71 с.
72. Р 52.24—94. Рекомендации. Методы токсикологической оценки загрязнения пресноводных экосистем. — М.: Федеральная служба России по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды, 1999. — 129 с.
73. Р 52.24.581—97. Рекомендации. Организация и функционирование системы специальных наблюдений за состоянием природной среды в районах развития угледобывающей промышленности и сопутствующих производств / Росгидромет. — М.: Гидрометеоздат, 1999. — 53 с.
74. РД 52.24.354—94. Методические указания. Организация и функционирование системы специальных наблюдений за состоянием поверхно-

стных вод суши в районах разработки месторождений нефти, газа и газоконденсата / Росгидромет. — М.: Гидрометеиздат, 1995. — 47 с.

75. РД 52.24.564—96. Методические указания. Охрана природы. Гидросфера. Биологические методы оценки загрязненности пресноводных экосистем. Вып. 1. — М.: Федеральная служба России по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды, 1999. — 29 с.

76. РД 52.24.565—96. Методические указания. Охрана природы. Гидросфера. Метод оценки загрязненности пресноводных экосистем по показателям развития зоопланктонных сообществ. — М.: Федеральная служба России по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды, 1999. — 24 с.

77. РД. Методические указания. Охрана природы. Гидросфера. Организация и функционирование специальной подсистемы мониторинга антропогенного евтрофирования пресноводных экосистем. — М.: Федеральная служба России по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды, 1997. — 39 с.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

Глава 1

1. Место гидрохимии среди других наук. Ученые, внесшие выдающийся вклад в становление гидрохимии как науки и в ее развитие.
2. Краткие сведения об истории развития гидрохимии. Основоположники гидрохимии.
3. Вклад академика В. И. Вернадского в развитие наук о Земле и исследование природных вод.
4. Частицы, участвующие в строении атомов, и тип химических связей, возникающих при взаимодействии атомов.
5. Закон действия масс и факторы, влияющие на скорость реакции.
6. Понятие о гомогенной и гетерогенной системе. Правило фаз Гиббса. Диаграмма состояний воды (при заданных температуре и давлении).
7. Внутренняя энергия вещества и виды энергий, которые она включает.

Глава 2

1. Изотопы элементов. Изотопы водорода и кислорода. Тяжелая вода.
2. Особенности строения молекулы воды, определяющие ее аномальные физические свойства.
3. Механизм растворения солей в воде.
4. Группы веществ по их растворимости в воде. Представление о произведении растворимости, константе равновесия.
5. Электролитическая диссоциация.
6. Адсорбция, абсорбция, ионный обмен.

Глава 3

1. Природная вода как многокомпонентный раствор.
2. Сущность закона Оудло-Гаркина о распределении химических элементов в природных водах.
3. Группы (ионы, соединения, вещества и т. д.) химического состава природных вод.
4. Способы выражения концентрации раствора.
5. Минерализация воды, соленость, хлорность.
6. Макрокомпонентный состав природных вод. Главные ионы.
7. Карбонатная система природных вод.
8. Показатель pH. Факторы (условия), влияющие на pH. Классификация природных вод по значению pH.
9. Растворенные газы в природных водах.
10. Биогенные вещества в природных водах и источники их поступления.
11. Органическое вещество (аллохтонное, автохтонное), его химический состав. Состояние, в котором вещество находится в растворе.
12. Жизнедеятельность микроорганизмов, насыщающих природные воды. Аэробные и анаэробные организмы.
13. Микроэлементы, формы нахождения. Миграционная способность. Физиологическая роль.

Глава 4

1. Главные и второстепенные, прямые и косвенные факторы, определяющие формирование химического состава природных вод.
2. Роль горных пород как ведущего фактора формирования химического состава природных вод. Значение физического, химического и биологического выветривания.
3. Факторы миграции, определяющие поведение химических элементов в природных водах, их сочетание. Влияние pH, окислительно-восстановительных условий (процессов) на миграционную способность элементов.
4. Гидролиз и определяющие его факторы. Примеры гидролиза. Его роль в формировании ионно-солевого состава вод.
5. Процессы смешения вод. Их математическое выражение. Графические способы выражения явлений смешения двух и более типов вод.
6. Роль катионного обмена в формировании химического состава вод. Влияние различных факторов на катионный обмен.
7. Биологические факторы, обуславливающие биогенную метаморфизацию вод. Деятельность растений, живых организмов (микроорганизмов).
8. Антропогенные факторы воздействия на формирование природных вод; химическое и физическое воздействие. Способы (пути) проникновения загрязняющих веществ в водные объекты.

Глава 5

1. Основные классификации природных вод по химическому составу. Принципы построения этих классификаций.
2. Классификация природных вод О. А. Алекина, положенные в ее основу принципы. Достоинства и недостатки.
3. Классификации природных вод по степени минерализации. Примеры. Используемые в гидрохимической практике способы выражения результатов анализа проб воды. Формула Курлова. Графические способы изображения химического состава природных вод.

Глава 6

1. Формирование химического состава атмосферных осадков (два этапа). Происхождение аэрозолей (морских, континентальных). Хозяйственная деятельность человека как источник аэрозолей. Образование кислотных осадков (вклад серной, азотной кислот, диоксида углерода).
2. Минерализация и химический состав атмосферных осадков. Зональность и региональные особенности атмосферных выпадений. Радиоактивные примеси в атмосферных осадках.

Глава 7

1. Характерные особенности рек как природных объектов, от которых зависит химический состав речной воды и ее гидрохимический режим.
2. Формирование химического состава вод на водосборе. Воды почвенно-поверхностного стока. Выявление источников питания (категорий вод местного стока) с помощью расчленения гидрографа реки.
3. Общие закономерности формирования химического состава речных вод на территории страны.

4. Макрокомпонентный состав речных вод. Взаимосвязь между минерализацией (главными ионами) и расходом. Систематизация типов гидрохимического режима в соответствии с особенностями водного режима (по О. А. Алекину). Неоднородность химического состава воды реки.
5. Биогенные вещества в речных водах. Общие закономерности распределения органического вещества (и его составляющих) в речных водах по территории страны. Режим органического вещества и его связь со стоком воды.
6. Сток растворенных веществ, ионный сток рек, показатель ионного стока. Методы расчета. Ионный сток с территории страны.
7. Вынос микроэлементов речным стоком с территории страны.
8. Речной сток органических веществ с территории страны.

Глава 8

1. Типы озер. Факторы, определяющие минерализацию и химический состав воды.
2. Пресные озера. Солевой баланс озера. Баланс веществ оз. Байкал. Глобальный, региональный и локальный баланс масс (понятия). Ионный состав воды озера, неоднородность по акватории и глубине.
3. Биогенные и органические вещества в озерах. Понятие трофности озер. Причины евтрофирования (в том числе антропогенного). Газовый режим озер.
4. Солоноватые озера. Минерализация и ионный состав. Неоднородность химического состава. Влияние испарения. Солевой баланс оз. Балхаш.
5. Соленые озера и их происхождение. Классы озер и характерные особенности ионного состава воды.
6. Водохранилища, особенности формирования химического состава воды. Характер изменений состава воды (в том числе содержания органических и биогенных веществ) водохранилища после его создания. Явление цветения воды как результат нарушения экологического равновесия.

Глава 9

1. Основные типы подземных вод. Грунтовые воды и их связь с поверхностными. Зоны грунтовых вод (по генетическим признакам) и условиям формирования. Минерализация и химический состав. Особенности загрязнения.
2. Напорные (артезианские) воды. Факторы, обеспечивающие напор. Условия формирования химического состава с учетом термодинамической обстановки. Характеристика состава пресных, солоноватых, соленых вод и рассолов.
3. Минеральные воды. Специфические особенности их физических свойств, минерализации и состава. Наиболее известные в нашей стране месторождения минеральных вод. Классификация минеральных вод.

Глава 10

1. Понятие географической зональности, вклад В. В. Докучаева в развитие данного понятия. Гидрохимическая зональность природных вод, влияние на нее климатических условий, почвенного и растительного покрова.
2. Гидрохимическая зональность атмосферных и поверхностных вод суши (реки, озера). Зональные изменения минерализации и состава вод.
3. Гидрохимическая зональность грунтовых и напорных вод. Азональные воды, причины и факторы, их обуславливающие. Вертикальная зональность артезианских вод.

Глава 11

1. Методы современной аналитической химии природных вод, применяемые для определения макрокомпонентного и микрокомпонентного состава вод органического и неорганического происхождения.
2. Химические методы: весовые методы и методы объемного анализа; на чем основаны, их чувствительность и погрешность определения результата, область применения.
3. Электрохимические методы; на чем основаны, их чувствительность, погрешность определения результата, область применения.
4. Оптические методы; на чем основаны, их чувствительность, область применения. Фотохимические методы.
5. Хроматографические методы (разделения жидких и газообразных смесей). Характеристика схемы хроматографической системы. Виды жидкостной и газовой хроматографии. Применение методов.

Глава 12

1. Вода для хозяйственно-питьевых целей. Требования к качеству питьевых вод. Нормирование свойств, минерализации состава вод. Состояние по микробиологическим, токсикологическим и другим показателям. Стандарты (ГОСТы) на питьевую воду. Санитарно-гигиеническое значение и физиологическое действие отдельных компонентов.
2. Использование вод для технических целей. Специфика требований различных производств к минерализации и составу вод. Общая жесткость воды, карбонатная жесткость, агрессивность выщелачивания, агрессивность общекислотная, агрессивность сульфатная.
3. Оценка пригодности воды для орошения. Требования к температуре, минерализации, солевому составу. Ирригационный коэффициент — критерий оценки качества ирригационной воды.

Глава 13

1. Государственная служба наблюдений за состоянием окружающей природной среды (ГСН) и ее задачи. Организация работ по наблюдению за состоянием поверхностных вод суши. Режимные, специальные наблюдения и экспедиционные исследования, выполняемые на сети ГСН. Выбор пунктов наблюдений (створов, вертикалей, горизонтов). Обязательная и сокращенная программы наблюдений (перечень гидрологических, гидрохимических, гидробиологических показателей и др.).
2. Виды специальных наблюдений, исследование процессов самоочищения, евтрофирования водных объектов.
3. Изучение баланса химических веществ в воде водных объектов (рек, водохранилищ). Задачи, решаемые с его помощью.
4. Виды гидрохимических работ, выполняемых на водном объекте. Их порядок и последовательность. Способы отбора проб и их консервирования. Методы определения физических свойств диоксида углерода и кислорода. Техника безопасности работ.

Глава 14

1. Основные способы оценки состояния водных объектов по гидрохимическим и гидробиологическим показателям.
2. Комплексная оценка загрязненности поверхностных вод суши по гидрохимическим показателям, методы комплексной оценки, используемые критерии, способы формализации данных. Классификация качества вод.

3. Гидробиологическая оценка состояния поверхностных вод суши по показательным организмам, видовому разнообразию, показателям трофности, микробиологическим показателям и др.
4. Виды информации на основе результатов наблюдений за состоянием поверхностных вод суши ГСН. Форма подготовки информации, ее потребители.
5. Государственный учет вод по количественным и качественным показателям (ГУВ). Законодательная основа. Основные требования к гидрохимической сети ГСН. Обобщенные данные ГУВ. Государственный водный кадастр (ГВК).
6. Прогноз и прогнозирование химического состава воды (понятия). Оперативное прогнозирование, его виды, случаи применения.
7. Долгосрочное прогнозирование изменений химического состава воды. Используемая при прогнозировании информация. Методы прогнозирования химического состава воды рек и концентраций загрязняющих веществ, поступающих со сточными водами различных отраслей народного хозяйства.

Глава 15

1. Основные источники поступления загрязняющих веществ в водные объекты. Характер вносимого загрязнения. Тепловое и радиоактивное загрязнение.
2. Охрана вод от загрязнения, истощения, засоления. Законодательная база, основные принципы государственного управления, организационные основы, экономические, социальные, научные аспекты.
3. Актуальные задачи гидрохимии, связанные с проблемой охраны вод от загрязнения и с совершенствованием службы наблюдений за состоянием поверхностных вод суши (ГСН).
4. Направления, по которым осуществляется совершенствование наблюдений за состоянием поверхностных вод суши в рамках ГСН.
5. Автоматизированная система контроля загрязненности поверхностных вод суши как элемент оперативного контроля ГСН. Основные задачи, решаемые с ее помощью. Структура системы.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абиотическая реакция 127
 Абсорбция 55
 Автоматизация методов анализа вод 11, 311, 422
 Автоматизированная система контроля качества воды 422, 423
 Агрессивность вод 329, 330
 Адсорбированные ионы 55
 Адсорбент 55
 Адсорбция 53
 Активность ионов 50, 51, 77, 366
 Анализ изотопный 153
 Аномалии воды 29
 Ассоциация ионов 128
 Аэрозоли 181, 185
- Баланс**
 водных объектов 147, 246, 253
 органического вещества 266
 солевой 234, 252, 253, 271
 химических веществ 4, 253, 270, 346, 353—356, 394
- Бассейны**
 грунтовых вод 287
 речных вод 355
- Биогенные вещества** 89
 в водохранилищах 97, 274
 в озерах 261
 в реках 97, 270, 275
- Биохимическое потребление кислорода (БПК)** 96, 263, 285, 324, 339, 340, 348, 400, 426
Бихроматная окисляемость 229—231, 283
- Ван-дер-Ваальса силы** 19
- Вода**
 артезианская 292, 10, 69, 103, 286, 292, 293, 308, 326
 для орошения почв 330
 для хозяйственно-питьевых целей 322
 как растворитель 28, 36
 техническая 327
- Водный кадастр** 394, 396
- Водород** 82
- Водородная связь** 17
- Газы**
 растворенные в воде 44
 растворимость 37
- Гидрогеология района** 130
- Гидролиз солей** 134
- Гидрохимические типы рек** 130, 139, 158, 218, 219
- Гидрохимический режим главных ионов рек** 210, 218
- Гидрохимия**
 атмосферных осадков 6
 рек 191
- озер и водохранилищ 246, 274
 подземных вод 286
- Гипсоносы** 106, 126, 129, 222
- Графическое изображение химического состава вод** 193, 201, 206, 263
- Денитрификация** 93, 131, 152, 205
- Десорбция** 55, 205
- Дипольный момент** 17—19, 30, 39, 86
- Дисперсная система** 53
- Диссоциация** 18, 25, 31, 33, 43, 46, 49, 50, 75—77, 82—86, 89, 134—136
- Донорно-акцепторная связь** 17
- Железо** 104
- Жесткость воды** 112, 156, 325—327
- Загрязнение**
 антропогенное 148
 воды рек 405
 воздуха 407
 радиоактивное 407—409
 тепловое 408
- Закон**
 Вант-Гоффа 46, 47
 Генри—Дальтона 45
 действия масс 23
 Рауля 46, 47
- Зональность**
 атмосферных и речных вод 303
 географическая 302
 гидрохимическая 302
 озерных вод 306
 подземных вод 307
- Зоопланктон** 144, 387, 389
- Изотопный состав**
 атмосферных осадков 189
 природных вод 215
- Ионная связь** 16
- Ионная сила** 51
- Ионизация** 49
- Ионное произведение воды** 83
- Ионообменный процесс** 57
- Катионный обмен** 137
- Классификация**
 водохранилищ по степени окрашенности воды 275
 минеральных вод 7, 286
 соленых озер 269
- Ковалентная связь** 15
- Коли-индекс** 323
- Комплексная оценка** 361, 373, 372
- Консервирование проб** 362
- Константа равновесия** 24
- Константы диссоциации** 25, 85, 135

- Концентрация вещества
массовая 67
молярная 67
- Концентрация ионов 142
массовая 67
молярная 67
- Кормность 261
- Коэффициент
активности 51
водной миграции 101
иригационный 332
растворимости 39
эмпирический
- Круговорот
серы 252
углерода 251
фосфора 95
- Макрокомпоненты 67,100,141,151,297
- Межмолекулярные взаимодействия 19
- Металлическая связь 16
- Метаморфизация вод 136,159
- Метод молекулярных орбиталей 18
- Методы анализа природных вод
дистанционные 427
оптические 315
фотохимические 317
химические 310,311
хроматографические 318
электрохимические 313
- Миграционная способность 68
- Микрокомпоненты 67,99,141,209,222,297
- Микроэлементы 99,100,109—111,141, 153
- Минерализация 66,99,158,162,198,297— 299,331
- Мониторинг 348,358,373,389
- Мультимолекулярный слой 153
- Натурное моделирование 418—420
- Неоднородность состава воды 222
ионного 225
химического 222
- Озера 246,261,270,272,350
- Окислительно-восстановительный потенциал 131
- Окисляемость речных вод 96
- Органическое вещество 95
автохронное 96
аллохтонное 96
рек 97
водохранилищ 97
- Ориентационная поляризация 36
- Отбор проб 342
- Очистка сточных вод 415
- Период полураспада 120
- Подземные воды
грунтовые 286
напорные 292
- Поглощенный комплекс 55,128
- Поглощающая способность 128
- Показатели
гидродинамические 375
гидрохимические 373
окислительно-восстановительного потенциала 133
трофности 388
- Почвенный раствор 74,111,127, 127,142, 194,195,333,355
- Принцип Ле-Шателье 25
- Прогнозирование 397
долгосрочное 401
оперативное 397
- Программа наблюдений
за качеством вод 339
гидробиологическая 342
обязательная 339
полная 347
сокращенная 340
- Произведение растворимости 39,41
- Процессы
внутриводоемные 89
денитрификации
евтрофирования 357
окислительно-восстановительные 131
регенерации биогенных элементов 92
- Рапа 272
- Рассолы 295
- Растворение
конгруэнтное 42
инконгруэнтное 42
- Растворимость 37
- Растворы
диссоциированные 47
истинные 54
коллоидные 54
- Реакции обратимые и необратимые 23
- Режимные наблюдения 335
- Самосадочность
- Самоочищение 283
- Свинец 111
- Свободная энергия Гиббса 20,22
- Свойства воды
аномальные 29
физические 32
- Сдвиг равновесия 25
- Система
гетерогенная 26
гомогенная 26
инвариантная 26
карбонатно-кальциевая 75

- сульфатно-кальциевая 80
Смещение вод 136
Соленость 66,295,331
Сорбция 55
Сток 195
 растворенных веществ 233
 ионный 233,234
 микроэлементов 236
 органических веществ 239
Сумма ионов 66
Сумма минеральных веществ 66

Тектоника района 130
Терригенные материалы 140
Типы химических связей 15
Титрование 311—314

Точка эквивалентности 311
Трансформация 161,181,340

Трассеры-индикаторы 420
Трофность 261

Фазовое равновесие 26
Фитопланктон 142
Фотосинтез 76,87,95,109,114,141,
144,145,147,152,232,251,258—260,
266, 267,282,342,387

Цветность воды 367

Циркуляция воды 128,295,308,327

Хлорность 66

Энтальпия 20
Энтропия 21
Электролиты 47
Энергия вещества внутренняя 20

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Введение. Гидрохимия как наука. Краткий исторический очерк. Современное состояние и задачи гидрохимических исследований	5
Раздел 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ГИДРОХИМИИ	
Глава 1. Строение вещества и закономерности протекания химических процессов	13
1.1. Современные представления о строении атомов и молекул	13
1.2. Типы химических взаимодействий между частицами вещества	15
1.3. Энергетика химических процессов. Понятие о внутренней энергии, энтальпии, энтропии и свободной энергии Гиббса	20
1.4. Химическая кинетика. Закон действия масс. Факторы, влияющие на скорость реакции. Химическое равновесие	23
1.5. Гетерогенные равновесия. Правило фаз Гиббса	26
Глава 2. Состав, строение и свойства воды как растворителя	28
2.1. Состав воды	28
2.2. Строение молекулы воды	29
2.3. Гипотезы, описывающие структуру воды в разных агрегатных состояниях	33
2.4. Вода как растворитель	36
2.5. Процессы растворения и их энергетика	37
2.6. Растворимость твердых веществ	39
2.7. Растворимость газов	44
2.8. Разбавленные растворы. Законы Рауля и Вант-Гоффа. Теория электролитической диссоциации. Электролиты и неэлектролиты	46
2.9. Активность ионов в растворах. Ионная сила растворов	50
2.10. Дисперсные системы, истинные и коллоидные растворы	53
2.11. Виды сорбционных процессов	55
Глава 3. Химический состав природных вод	58
3.1. Природная вода как многокомпонентный раствор	58
3.2. Концентрация растворов и способы ее выражения	66
3.3. Главные ионы в водах и их происхождение	67
3.4. Карбонатная и сульфатная системы в природных водах	75
3.5. Ионы водорода. Классификация вод по pH	82
3.6. Растворенные газы	86

3.7.	Биогенные вещества	89
3.8.	Органическое вещество.....	95
3.9.	Микроэлементы (микрокомпоненты) и их значение	99
Глава 4.	Формирование химического состава природных вод	123
4.1.	Физико-географические факторы	124
4.2.	Геологические факторы.....	128
4.3.	Физико-химические факторы.....	130
4.4.	Биологические факторы	141
4.5.	Антропогенные факторы	147
Глава 5.	Классификация состава природных вод.....	154
5.1.	Классификация по химическому составу	154
5.2.	Классификация по минерализации	161
5.3.	Результаты химического анализа вод. Формула Кур- лова. Наименование вод.	165
5.4.	Графическое изображение химического состава воды	167
Раздел 2. ОБЩАЯ И РЕГИОНАЛЬНАЯ ГИДРОХИМИЯ		
Глава 6.	Гидрохимия атмосферных осадков	172
6.1.	Химический состав атмосферных осадков.....	172
6.2.	Происхождение и формирование состава атмосфер- ных осадков	182
Глава 7.	Гидрохимия рек.....	191
7.1.	Формирование химического состава вод на водо- сборе.....	192
7.2.	Общие закономерности формирования химического состава речных вод	198
7.3.	Гидрохимический режим главных ионов	210
7.4.	Неоднородность химического состава воды в реках	222
7.5.	Биогенные и органические вещества	226
7.6.	Режим растворенных газов	232
7.7.	Сток растворенных веществ	233
Глава 8.	Гидрохимия озер и искусственных водоемов.....	246
8.1.	Химический состав вод пресных озер	247
8.2.	Химический состав вод солоноватых и соляных озер	269
8.3.	Химический состав вод водохранилищ	274
Глава 9.	Особенности химического состава подземных вод.....	286
9.1.	Грунтовые воды.....	286
9.2.	Напорные (артезианские) воды.....	292
9.3.	Минеральные воды	298
Глава 10.	Гидрохимическая зональность.....	302
10.1.	Зональность атмосферных и речных вод	303
10.2.	Зональность озерных вод	306
10.3.	Зональность грунтовых и напорных подземных вод	307

Раздел 3. ОСНОВЫ ПРИКЛАДНОЙ ГИДРОХИМИИ

Глава 11. Методы химического анализа природных вод.....	310
11.1. Химические методы	311
11.2. Электрохимические методы	313
11.3. Оптические методы	315
11.4. Фотохимические методы.....	317
11.5. Хроматографические методы.....	318
Глава 12. Оценка качества воды для питьевых, технических и ирригационных целей	322
12.1. Вода для хозяйственно-питьевых целей	322
12.2. Вода для промышленности.....	326
12.3. Вода для орошения.....	330
Глава 13. Гидрохимические исследования на водных объектах.....	335
13.1. Организация работ по наблюдению за состоянием поверхностных вод суши.....	335
13.2. Изучение баланса химических веществ	353
13.3. Изучение процессов евтрофирования.....	355
13.4. Проведение гидрохимических работ.....	360
Глава 14. Обобщение материалов гидрохимических наблюдений	371
14.1. Оценка состояния поверхностных вод суши	371
14.2. Форма представления материалов гидрохимических наблюдений	390
14.3. Государственный учет вод и государственный водный кадастр.....	392
14.4. Прогнозирование изменений химического состава поверхностных вод	395
Глава 15. Контроль за загрязнением водных объектов и охрана вод от загрязнения.....	403
15.1. Источники поступления загрязняющих веществ в водные объекты.....	404
15.2. Охрана вод от загрязнения	409
15.3. Гидрохимия на службе охраны вод	416
Список литературы	432
Контрольные вопросы.....	437
Предметный указатель	442

Г

Г

Г

Г

Г

Г

Г

Учебник

Анатолий Максимович Никаноров

ГИДРОХИМИЯ

Редактор *Л. И. Верес.*

Художественный редактор *Л. А. Унрод.*

Технический редактор *Н. Ф. Грачева.* Корректор *Н. Ю. Сулейманова.*

ЛР № 020228 от 10.11.96 г.

Подписано в печать 08.11.01. Формат 60 × 90¹/₁₆. Бумага офсетная. Печать офсетная. Печ. л. 28,5 с вкл. Кр.-отт. 28,5 с вкл. Уч-изд. л. 31,45. Тираж 1500 экз. Индекс 24/00.

Гидрометеиздат. 199397, Санкт-Петербург, ул. Беринга, д. 38.

