

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«КЕРЧЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ МОРСКОЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра водных биоресурсов и марикультуры

Сухаренко Е.В.

## **РЫБОХОЗЯЙСТВЕННАЯ ГИДРОХИМИЯ**

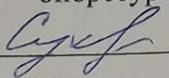
Курс лекций

для студентов направления подготовки  
35.03.08 Водные биоресурсы и аквакультура  
очной и заочной форм обучения

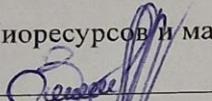
КЕРЧЬ, 2023

УДК 612.39 (075.8)

Составитель: Сухаренко Е.В., д-р биол. наук, профессор кафедры водных биоресурсов и марикультуры ФГБОУ ВО «КГМТУ»

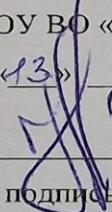
  
подпись

Рецензент: Зинабадинова С.С., канд. биол. наук, доцент кафедры водных биоресурсов и марикультуры ФГБОУ ВО «КГМТУ»

  
подпись

Курс лекций рассмотрен и одобрен на заседании кафедры водных биоресурсов и марикультуры ФГБОУ ВО «КГМТУ»,

протокол № 10 от «13» 06 2023 г.

Зав. кафедрой  А.В. Кулиш

подпись

Курс лекций рекомендован к публикации на заседании методической комиссии ТФ ФГБОУ ВО «КГМТУ»,

протокол № 9 от «27» 06 2023 г.

© ФГБОУ ВО «КГМТУ», 2023 г.

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение .....	4
Тема 1      Состав и особенности классификации природных вод	6
1.1          Общие сведения .....	6
1.2          Классификация вод по количеству растворенных веществ	12
1.3          Классификация вод по жесткости .....	17
1.4          Классификация вод по Алекину .....	21
1.5          Классификация вод по Вернадскому .....	25
Тема 2      Химические процессы в природных водах .....	32
2.1          Общие сведения .....	29
2.2          Факторы формирования химического состава вод суши .	30
2.3          Трансформация веществ атмосферных осадков .....	35
2.4          Закономерности формирования химического состава рек .....	41
2.5          Гидрохимия озер и искусственных водоемов .....	48
2.6          Гидрохимия океанов и морей .....	60
Раздел 3    Загрязнение водных объектов .....	77
3.1          Общие сведения .....	77
3.2          Источники загрязнения водных объектов .....	77
3.3          Гидрохимия местного стока .....	83
3.4          Гидрохимическая характеристика водосборов .....	87
Раздел 4    Приемы гидрохимических исследований водных объектов .....	94
4.1          Общие сведения .....	94
4.2          Методы химического анализа природных вод .....	95
4.3          Способы выражения состава водных объектов .....	101
4.4          Гидрохимические исследования на водных объектах .....	105
4.5          Прогнозирование изменений состава водных объектов ...	113
Список литературы .....	119

## **ВВЕДЕНИЕ**

---

---

По происхождению природные воды делят на: воды атмосферы, рек, озер, морей и океанов, а также подземные воды. Эти составные части гидросферы находятся в постоянном взаимодействии, участвуя в круговороте воды в природе. Испаряющаяся с поверхности Земли вода переходит в газообразную форму – водяной пар и пополняет атмосферные воды. При охлаждении верхних слоев атмосферы водяной пар конденсируется, образуя капли воды или кристаллы льда, которые снова возвращаются в виде атмосферных осадков. Вода, которая испаряется с поверхности морей и океанов и вновь возвращается в эти природные воды, образует малый круговорот. В случае, когда атмосферные осадки попадают на поверхность суши, часть этих вод поступает в реки и озера непосредственно, а большая часть формирует подземные воды, которые в процессе фильтрации через почву обогащаются минеральными и органическими веществами. Вместе с поверхностным стоком подземные воды поступают в реки, и с речным стоком возвращаются в Мировой океан. Вода, испаряющаяся с поверхности суши, образует воды атмосферы, которые в виде осадков могут тоже попасть в океан. Так замыкается большой круговорот воды в природе. Одним из главных факторов, поддерживающих круговорот воды в природе, является уникальная способность воды находится в трех агрегатных состояниях – в твердом, жидком и газообразном.

Водными ресурсами называют все природные воды, пригодные для использования. Основную часть водных ресурсов составляют пресные воды суши, так как они наиболее доступны и постоянно возобновляются. Для водоснабжения могут частично использоваться как морские, так и минерализованные подземные воды после соответствующей обработки. Однако их подготовка связана с определенными техническими сложностями.

Рыбохозяйственная гидрохимия является разделом гидрохимии, в котором рассматриваются закономерности изменений гидрохимического состава природных вод под воздействием различных факторов, преимущественно антропогенных и биотических. Дисциплина закладывает основы для изучения таких курсов, как «Биохимия гидробионтов» и «Водная токсикология», которые

используются при дальнейшем освоении ОПОП и в профессиональной деятельности.

*Цель изучения дисциплины* – создание теоретических и практических основ, необходимых для понимания основных путей миграции элементов, минеральных и органических веществ, а также гидрохимических процессов, протекающих в рыбоводных водоемах.

*Задачи дисциплины:*

- познакомить студентов с физико-химическими условиями формирования вод рыбохозяйственных объектов;
- сформировать знания об особенностях гидрохимических параметров водной среды и мерах, которые следует принимать для сохранения необходимого качества воды в рыбоводных водоемах;
- реализовать требования, установленные государственным общеобразовательным стандартом высшего образования РФ к подготовке специалистов;
- сформировать навыки практического использования результатов гидрохимического анализа для оценки и внесения коррективов в рыбоводный процесс.

*Результаты обучения по дисциплине* должны обеспечивать формирование компетенций, предусмотренных ОПОП бакалавриата по направлению подготовки 35.03.08 Водные биоресурсы и аквакультура. В результате освоения материала, обучающемуся необходимо:

*Знать:*

- особенности химического состава различных типов природных вод;
- основные факторы, влияющие на формирование химического состава вод суши;
- приемы гидрохимических исследований природных вод.

*Уметь:*

- осуществлять химический анализ состава природных вод;
- анализировать полученные экспериментальные данные;
- пользоваться справочной литературой по гидрохимии.

*Владеть:*

- методами комплексного анализа химических процессов в природных водах;
- методами обработки и предоставления результатов гидрохимического анализа.

## ТЕМА 1

# СОСТАВ И ОСОБЕННОСТИ КЛАССИФИКАЦИИ ПРИРОДНЫХ ВОД

---

---

### 1.1 Общие сведения

При изучении состава природных вод необходимо учитывать, что они представляют собой дисперсные системы, в которых *дисперсионной средой* является вода, а в качестве дисперсной фазы выступают вещества, которые можно разделить на четыре группы:

- *вещества, диссоциирующие в водном растворе на ионы*. В составе природных вод более 90% растворенных солей представлено главными ионами;
- *вещества, образующие в воде молекулярные растворы*. К ним относят, главным образом, растворенные в воде газы и органические молекулы;
- *вещества, входящие в состав коллоидов*. Компонентами таких систем наиболее часто являются алюмосиликаты, кремниевые кислоты, гидроксиды металлов.
- *вещества, нерастворимые в воде*. К ним относят трудно растворимые вещества, входящие в состав грубодисперсных систем – взвесей.

Важно учитывать, что на качественный состав природных вод оказывает существенное воздействие окружающая среда. В ходе взаимодействия воды с горными породами, почвой и атмосферой могут протекать следующие процессы:

- растворение веществ – гидратация;
- химическое взаимодействие растворенных веществ с водой – гидролиз;
- взаимодействие растворенных веществ друг с другом – необратимые химические реакции;
- взаимодействие в коллоидных системах – адсорбция, абсорбция, хемосорбция.

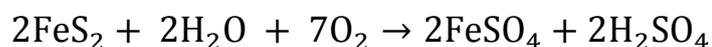
Интенсивность этих процессов, во многом, определяется такими факторами как температура, давление, ионная сила раствора, антропогенное загрязнение и пр. Изменение состава природных вод может происходить при их разбавлении и смешивании. *Растворению горных и осадочных пород способствуют реакции*

гидролиза, выщелачивания, ионного обмена, окислительно-восстановительные реакции. Так природные карбонатные породы более интенсивно разрушаются в присутствии угольной кислоты. При таких условиях малорастворимые карбонаты превращаются в растворимые гидрокарбонаты. В частности, минерал *кальцит* легче выветривается в присутствии угольной кислоты:

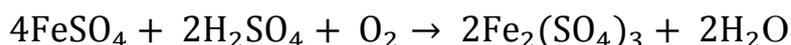


Считают, что в морской воде около одной трети катионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  находится в составе сульфатов, также сульфат ионы относительно легко образуют заряженные комплексы с натрием ( $\text{NaSO}_4^-$ ) и только примерно 8% общего количества сульфатов находится в природных водах в виде сульфат-ионов ( $\text{SO}_4^{2-}$ ). В природных водах катионы металлов наиболее часто вступают во взаимодействие с органическими соединениями. В частности, распространенной формой железа в природных водах является его присутствие в комплексах с гуминовыми кислотами, обуславливающих цветность воды. Важно также учитывать, что растворимость малорастворимых соединений в природных водах выше, чем в чистой воде. Так, произведение растворимости карбоната кальция в морской воде с концентрацией хлоридов 19 г/кг и температуре 20° С почти в 500 раз выше, чем в дистиллированной.

Следует обратить внимание на то, что в процессах окисления с участием минералов важную роль играет растворенный в воде кислород. Так, дисульфид железа (II), составляющий основу природного минерала *пирита*, в присутствии кислорода окисляется по уравнению:



и далее:



Принимая во внимание дальнейший гидролиз сульфата железа, легко объяснить причину высокой кислотности рудниковых вод, водородный показатель которых может быть меньше 3. В водах с такой кислотностью растворяются сульфиды, карбонаты, *апатиты*, *бокситы*, *алюмосиликаты* и даже *магнетит*. При растворении апатитов в присутствии серной кислоты могут

образовываться фосфорная и плавиковая кислоты. При появлении плавиковой кислоты в растворе количество фторидов, присутствующих в природных водах, возрастает.

Агрессивными по отношению к некоторым минералам являются и щелочные растворы. Подобные процессы протекают при разрушении минерала *нефелина* ( $\text{NaAlSiO}_4$ ) в ходе взаимодействия с водой и диоксидом углерода:



В щелочной среде происходит растворение амфотерных оксидов, таких как  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BeO}$ , а также силикатов. В формировании состава природных вод важная роль принадлежит реакциям обмена. В результате взаимодействия ионов, содержащихся в воде, и ионов, входящих в состав алюмосиликатов почвы, происходит перераспределение калия и натрия. Калий поглощается почвой, а натрий поступает в природные воды. Важно учитывать, что на формирование состава природных вод также влияют процессы, протекающие в живых организмах, и при их отмирании. Они во многом определяют химический состав водоема, распределение газов, содержание микроэлементов и биогенных веществ.

Однако известны классификации природных вод, в которых их рассматривают с позиций только геологии, минералогии, гидрологии или бальнеологии. В таких классификациях химический состав вод практически не учитывается, либо ему придается подчиненное значение. Как, например, в геологической классификации, предложенной А.П. Герасимовым. Напротив, в других классификациях вод, встречающихся в гидрологии и гидробиологии, – воды делят на типы только по величине минерализации. Так, в классификации С.А. Зернова (1934 г.), построенной на основании распределения в них гидробионтов, воды делят на:

- почти несоленые (ниже 0,01 %);
- пресные (0,01-0,5 %);
- солоноватые (0,5-16 %);
- соленые (морские) (16-47 %);

– рассольные (выше 47 %).

Похожее деление природных вод предлагается также в работах Н.М. Книповича (1938 г.) Такие классификации являются достаточно удобными и простыми для морских вод, имеющих, в основном, постоянные ионные соотношения. Однако при характеристике поверхностных вод суши, которые характеризуются достаточно непостоянным составом, такой подход является неприемлемым.

Наиболее ранним типом классификации, который использовался еще до применения методов количественного анализа природных вод, является их деление на основе преобладания той или иной соли. Например, серные воды, мышьяковистые, железистые, и пр. Подобное деление вод встречается еще в работах Ф. Гофмана (1703 г.), В.М. Севергина (1809 г.), Э.Х. Ленца (1851 г.) и др. В России наибольшее распространение получила классификация, предложенная Л. Бертенсоном (1882 г.), которая является модификацией более ранней классификации немецкого исследователя И. Зеегена. В ней природные воды делятся на: щелочные, воды «поваренной соли», железистые, мышьяковистые, горькие, сернистые, известковые (или землистые) воды, а также химически безразличные теплые источники (акратотермы). Не смотря на то, что подобные классификации не вполне научны, т. к. в водных растворах соли присутствуют в виде ионов, такую градацию до сих пор их используют в бальнеологии и курортологии. Так, в настоящее время Международное общество медицинской гидрологии предлагает следующую градацию природных вод:

- хлористые (хлористый натрий);
- серные (сероводород);
- сульфатные (магниевая и натриевая соль);
- кислые (серная и соляная кислота);
- железные (бикарбонатные и сульфатные соединения);
- щелочные (сода);

- кальциевые (карбонатные или сульфатные или хлоридные соединения); воды, характеризующиеся другими (активными) элементами (мышьяк, литий, магний, бром, йод и другие, в т.ч. радиоактивные элементы);
- воды слабой минерализации.

Дальнейшим развитием классификаций природных вод является разделение вод по одному или нескольким преобладающим компонентам. Как, например, в классификации по А.С. Щукареву (1934 г.). В ней ионы делятся на *преобладающие* и *второстепенные*. К преобладающим ионам относятся те, количество которых составляет не менее 25 %-экв. При этом общая сумма ионов принимается за 100 %-экв (анионов и катионов отдельно). По этой классификации в составе воды может находиться от двух до шести преобладающих ионов. При сочетании анионов с катионами, возможно существование 49 различных классов природных вод. Так, если в воде преобладают  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , то такая вода называется сульфатно-натриево-кальциевой. Классы карбонатно-кальциевый, хлоридно-натриевый и сульфатно-кальциевый С.А. Щукарев считает основными, так как они формируются в ходе непосредственного выщелачивания горных пород. Остальные классы относятся к вторичным водам, т.к. воды этих классов, формируются в результате трансформации первичных (основных) вод. Следует обратить внимание на то, что классификация С.А. Щукарева практически не учитывает соотношения между различными ионами.

Более высокий теоретический уровень имеют классификации, учитывающие генезис и метаморфизацию природных вод. Классификация, предложенная С.А. Дуровым (1949 г.), создана с учетом эволюции воды в ходе метаморфизации. В ходе градации выделено пять классов вод (безминеральных и ювенильных):

- *простейшие воды* (выделяют 3 типа) – образуются за счет «скупого растворения»  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ,  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ ;

- *вторичные воды* (выделяют 3 типа) – образуются из простейших при добавлении легкорастворимых солей натрия, калия, кальция и магния (например,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ );
- *метаморфизированные сульфатные воды* (выделяют 4 типа) – образуются из вторичных при осаждении бикарбонатов. Этот процесс может происходить как в ходе испарения воды, так и в присутствии серной кислоты, которая является продуктом окисления пиритов (кислые шахтные воды, воды сульфатных озер континентального типа);
- *метаморфизированные хлоридные воды* (выделяют 5 типов) – образуются из вторичных вод, либо при удалении из раствора гидрокарбонат-ионов ( $\text{HCO}_3^-$ ), которое может происходить в ходе растворения гипса (гидрата сульфата кальция  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), либо связано с концентрированием водного раствора при испарении (морские воды, воды океанов, соленых озер);
- *метаморфизированные содовые воды* (выделяют 3 типа) – образуются при удалении из раствора сульфат-ионов, вследствие поглощения двухвалентных ионов коллоидами (подземные щелочные воды, воды содовых озер).

На аналогичном принципе последовательной метаморфизации построены и другие классификации подобного типа. В частности классификация М.Г. Валяшко (1935 г.), по которой все рассолы соляных озер делятся на три типа: карбонатный (I), сульфатный (II) и хлоридный (III). Для рассолов первого типа характерно заметное присутствие гидрокарбоната натрия ( $\text{NaHCO}_3$ ), второго типа – сульфата натрия ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), а третьего – хлоридов кальция или магния ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ).

Новым этапом в совершенствовании классификации природных вод явилось создание классификаций с учетом соотношения между ионами. Как, например, в классификациях Е. Бартоу (Bartow, 1919 г.), Р. Штумпера (1935 г.) и О.А. Алекина (1946 г.). Из этих классификаций наиболее приемлемой является классификация природных вод с минерализацией до 50 г/кг, предложенная О.А. Алекиным. В соответствии с этой классификацией природные воды делят на классы: карбонатные (С), сульфатные (S) и хлоридные (C1). В свою очередь, по

преобладающему катиону каждый класс разбивают на группы (Ca, Mg, Na). По присущей этим водам щелочности и общей жесткости, каждую группу делят на типы. Следует отметить, из четырех типов вод, некоторые являются «запрещенными» для конкретной группы. Поэтому по этой классификации природные воды разделяют на 27 видов, которые учитывают т.н. «генетический тип воды». Так, например, карбонатные – это типично материковые воды (почти все реки, пресные озера и подземные воды). Хлоридные – главным образом, морские воды (океаны, моря, лиманы), а также реликтовые озера, метаморфизированные воды материковых озер и подземные воды солончаковых районов, пустынь/полупустынь. Сульфатные воды генетически связаны с осадочными породами и являются промежуточными между водами С- и С1-классов.

Всякая классификация, к каким бы объектам или явлениям она не относилась, имеет своей целью углубление имеющихся знаний о закономерностях, управляющих этими объектами и явлениями.

## **1.2 Классификация вод по количеству растворенных веществ**

*Показатели содержания растворенных в воде веществ. Различия в градахциях природных вод. Узлы минерализации. Граничные значения минерализации рассолов. Практические признаки, применяемые в классификации природных вод.*

Оценить общее количество растворенных в воде веществ можно по следующим показателям:

- плотность раствора;
- величина сухого остатка;
- общая минерализация.

*Плотность вещества ( $\rho$ )* является величиной, определяющей отношение массы раствора к занимаемому этим раствором объему.

*Сухой остаток* находят путем выпаривания определенного количества отфильтрованной воды, последующего высушивания и взвешивания полученной

массы. В процессе обработки при 105 °С из пробы удаляются разлагающиеся вещества и летучие компоненты. По этому показателю судят о наличии общего количества в воде неорганических соединений.

*Минерализацией* называют количество неорганических веществ, растворенных в воде. Общая минерализация является суммой компонентов неорганических веществ, которые выявляют с помощью химического анализа. Этот показатель для пресных и солоноватых вод выражают в миллиграммах или граммах на один литр. Для соленых вод и рассолов принято также в качестве единицы измерения использовать промилле. Промилле (от лат. per mille – на тысячу) выражается в граммах на один килограмм и обозначается следующим символом – ‰.

В настоящее время существует значительное количество различных классификаций природных вод, в основу которых положены различные принципы. Исходя из поставленных задач, можно использовать любую классификацию, отвечающую заданным требованиям.

Различия в градации природных вод, как правило, основываются на данных региональных исследований либо на результатах практического использования воды с той или иной минерализацией. Однако важно обратить внимание на то, что величина минерализации, характеризующая границу пресных и соленых вод (1 г/л), является общепринятой и присутствует во всех известных классификациях. Так, например, по классификации В.И. Вернадского природные воды делят на четыре основных вида:

- *пресные* – воды, с минерализацией до 1 г/кг;
- *солоноватые* – воды, с минерализацией 1-25 г/кг;
- *воды с морской соленостью* – воды, с минерализацией 25-50 г/кг;
- *соленые воды* – воды, с минерализацией больше 50 г/кг.

Значительные расхождения в градации наблюдаются при дифференциации соленых вод и рассолов. Так по классификации В.И. Вернадского эта граница находится на рубеже 50 ‰, тогда как по

классификации М.Г. Валяшко и И.Е. Зайцева – на значении в 35‰.

Наиболее обоснованным представляется принцип классификации природных вод по минерализации путем установления т.н. «узлов минерализации», т.е. тех значений, которые отражают связь содержания главных ионов в природных водах с общей минерализацией. По данным М.Г. Валяшко, при минерализации менее 1 г/л преобладающими являются карбонат-ионы и катионы кальция. При дальнейшем росте минерализации карбонатные ионы замещаются сульфат-ионами, а ионы кальция – ионами натрия. При граничном значении в 10 ‰ место сульфат-ионов занимают анионы хлора. Градация по М.Г. Валяшко позволяет разделить природные воды на пресные, солоноватые и соленые, а также выделить в них преобладающие группы ионов.

Для рассолов граничные значения минерализации, как правило, определяют на основании тех изменений, которые соответствуют заметной трансформации ионного состава растворов и характеризуется сменой одних равновесных систем другими. Градация рассолов практически во всех известных классификациях производится именно по такому принципу. В соответствии с классификацией по И.Е. Зайцеву выделяют пять подгрупп природных рассолов:

- *очень слабые рассолы* – соответствуют первой стадии минерализации океанической воды. Максимальное содержание минеральных веществ в таких водах соответствует концентрации, при которой из раствора начинает выпадать в осадок природный минерал *доломит*, состоящий из карбонатов магния и кальция ( $\text{CaCO}_3 \times \text{MgCO}_3$ );
- *слабые рассолы* – максимальное содержание минеральных веществ соответствует концентрации, при которой из океанической воды осаждается природный минерал *гипс*, который формируется, в основном из сульфата кальция ( $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ );
- *крепкие рассолы* – отвечают стадии минерализации, когда из океанической воды начинает осаждаться природный минерал *галит*, представляющий собой хлорид натрия ( $\text{NaCl}$ );

- *весьма крепкие рассолы* – характеризуются такой степенью минерализации, когда происходит осаждение природного минерала *карналлита* ( $KCl \times MgCl_2 \times 6H_2O$ );
- *сверхкрепкие рассолы* – представляют собой т.н. *маточную рапу*, которая образуется после выпадения из рассола карналлита.

Одним из примеров градации природных вод на основании практических признаков является классификация по Н.И. Толстихину. Следует отметить, что границы подгрупп в этой классификации выделены весьма условно и субъективно. В соответствии с этой классификацией пресные воды делят на семь групп:

- *сверхпресные* – снег и льды Антарктиды.
- *весьма пресные* – атмосферные осадки;
- *очень пресные* – вода озера Байкал и Ладожского озера, а также грунтовые воды тундры и высокогорий;
- *особо пресные* – грунтовые воды лесов и средних гор;
- *умеренно пресные* – грунтовые воды лесостепей и низких гор;
- *пресноватые* – грунтовые воды степей.

Соленые воды, в соответствии с классификацией по Н.И. Толстихину подразделяются на шесть групп:

- *слабо солоноватые* – питьевые по необходимости и минеральные питьевые воды;
- *средне солоноватые* – водопойные;
- *сильно солоноватые* – водопойные по необходимости;
- *слабосоленые* – воды, имеющие нижнюю границу 25 ‰, которая 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 настоящее время наиболее употребляемой является следующая

классификация природных вод:

- *ультрапресные* – природные воды, минерализация которых составляет менее 0,2 г/л;
- *пресные* – природные воды, минерализация которых находится в пределах 0,2-0,5 г/л;
- *с относительно повышенной минерализацией* – природные воды, минерализация которых составляет 0,5-1 г/л;
- *солончатые* – природные воды, минерализация которых находится в пределах 1-3 г/л;
- *соленые* – воды с минерализацией 3-10 г/л;
- *с повышенной соленостью* – воды с минерализацией 10-35 г/л;
- *переходные к рассолам* – воды с минерализацией 35-50 г/л;
- *рассолы* – воды с минерализацией 50-400 г/л

Таким образом, разнообразие качественного и количественного состава не позволяет классифицировать природные воды по какому-то одному признаку.

### **Вопросы для самоконтроля**

1. Как называется величина, определяющая отношение массы раствора к занимаемому этим раствором объему?
2. Почему по сухому остатку нельзя судить о количестве в пробе органических веществ?
3. Для каких природных вод используют в качестве единицы измерения содержания промилле?
4. Какая величина минерализации является граничным значением для пресных и соленых вод?
5. На какие четыре основных вида делят природные воды по классификации В.И. Вернадского?
6. Какие анионы являются преобладающими при минерализации природных вод ниже 1 г/л?

7. Какие анионы природных вод заменяют сульфат-ионы при граничном значении минерализации в 10 ‰?
8. К какой группе природных вод по классификации И.Е. Зайцева относят рассолы, из которых начинает осаждаться минерал галит?
9. К какой группе природных вод по классификации Н.И. Толстихина относят воды озера Байкал?

*Рекомендуемая литература: [1, 3, 7].*

### **1.3 Классификация вод по жесткости**

*Источники поступления ионов кальция и магния в природные воды. Общая, временная, постоянная, карбонатная и некарбонатная жесткость воды. Единицы измерения жесткости воды. Различные подходы к классификации природных вод по жесткости. Способы умягчения воды.*

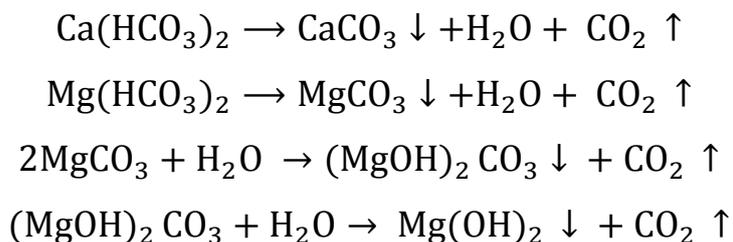
*Жесткость природной воды обусловлена присутствием в ней катионов двухвалентных металлов, главным образом, кальция и магния. Основным источником поступления этих ионов в природные воды являются известняки и доломиты – осадочные породы, состоящие преимущественно из кальцита ( $\text{CaCO}_3$ ). Доломитизированные известняки содержат от 4 до 17% оксида магния ( $\text{MgO}$ ), когда содержание этого оксида превышает указанный диапазон, известняки принято называть доломитами. В слабокислых водах малорастворимые карбонаты кальция и магния превращаются в растворимые гидрокарбонаты ( $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ,  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ ), которые в природных водах диссоциируют на ионы. Следует подчеркнуть, что, при определении жесткости воды важно учитывать не только содержание кальция и магния, но и другие двухвалентные катионы, которые могут находиться в природных водах, т.к. они также оказывают влияние на жесткость воды, в частности *железа*. Различают общую, временную и постоянную, а также карбонатную и некарбонатную жесткость воды.*

*Общую жесткость воды определяют как суммарное содержание в воде всех*

солей кальция и магния. Она выражается как сумма карбонатной и некарбонатной жесткости:

*К постоянной жесткости воды* (или некарбонатной жесткости) относят часть общей жесткости, которая остается после кипячения воды при атмосферном давлении в течение одного часа. Такая жесткость обусловлена содержанием в воде сульфатов, хлоридов и других солей кальция и магния (кроме гидрокарбонатов). При нагревании или кипячении воды они остаются в растворе.

*К временной жесткости воды* (устранимой или карбонатной жесткости) относят часть общей жесткости, которая удаляется при кипячении воды в течение 10 мин. Временная жесткость обусловлена присутствием в воде, главным образом, гидрокарбонатов. Эта величина может быть найдена при вычитании величины постоянной жесткости из общей жесткости. При нагревании или кипячении воды гидрокарбонаты переходят в нерастворимые карбонаты, при этом жесткость воды сильно снижается:



*Однако полного устранения карбонатной жесткости не происходит, т.к. некоторое количество гидрокарбонатов остается в растворе.* Таким образом, к карбонатной жесткости относят часть общей жесткости, которая эквивалентна суммарной концентрации растворенных карбонатов и гидрокарбонатов кальция и магния.

*Некарбонатную жесткость определяют как разность между общей жесткостью и карбонатной жесткостью.* Она обусловлена присутствием в воде растворимых, устойчивых к нагреванию солей кальция и магния, например сульфатов и хлоридов.

*В соответствии с государственными стандартами жесткость воды измеряется в миллиграмм-эквивалентах на литр воды (мг-экв/л).* Жесткость воды, равная одному мг-экв/л соответствует содержанию в ней 20,04 мг кальция или

12,16 мг магния на один литр воды. В некоторых странах жесткость воды измеряют в градусах. Немецкий градус жесткости соответствует содержанию в воде 10,0 мг/л оксида кальция (CaO). Один Французский градус жесткости равен содержанию в воде 10 мг/л карбоната кальция (CaCO<sub>3</sub>). Один Американский градус жесткости соответствует 1 мг/л соли CaCO<sub>3</sub>, растворенной в воде. Таким образом, жесткость, составляющая 1 мг-экв/л равна 2,804 Немецких градуса жесткости; 5,005 Французских градуса жесткости и 50,050 Американских градуса жесткости.

Жесткость воды варьирует в достаточно широких пределах, поэтому существует множество типов классификаций воды по жесткости. Такие классификации в разных странах значительно отличаются друг от друга. В Российской Федерации наиболее часто используется следующая классификация:

- *очень мягкая вода* – жесткость составляет 0-1,5 мг-экв/л;
- *мягкая вода* – жесткость находится в пределах от 1,5 до 4 мг-экв/л;
- *вода средней жесткости* – показатель соответствует 4,0-8 мг-экв/л;
- *жесткая вода* – содержание кальция и магния 8,0-12,0 мг-экв/л;
- *очень жесткая вода* – содержание двухвалентных катионов превышает 12,0 мг-экв/л.

Классификация жесткости природных вод по О.А. Алекину несколько отличается от представленной выше классификации. Так, в соответствии с этой классификацией воды делят на такие 5 групп:

- очень мягкие – общая жесткость составляет 0-1,5 мг-экв/л;
- мягкие – жесткость находится в пределах 1,5-3,0 мг-экв/л;
- умеренно мягкие – жесткость воды от 3,0 до 6,0 мг-экв/л;
- жесткие – показатель жесткости составляет 6,0-9,0 мг-экв/л;
- очень жесткие – общая жесткость более 9 мг-экв/л.

Необходимо обратить внимание, что жесткость морской воды может быть более 65 мг-экв/л. Известна также классификация природных вод по жесткости, в основу которой положено содержание ионов кальция и магния в

мг/л.

По этой классификации природные воды делят на 4 группы:

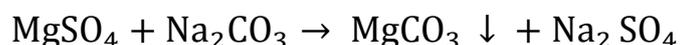
- мягкие – общая жесткость 0-55 мг/л;
- незначительно жесткие – общая жесткость 56-100 мг/л;
- умеренно жесткие – 101-200 мг/л;
- очень жесткие – 201-500 мг/л.

По ГОСТ 2874-82 общая жесткость питьевой воды должна быть менее 7 мг-экв/л. Для питья наиболее пригодны воды с общей жесткостью 3-7 мг-экв/л, т.к. повышенное содержание катионов кальция и магния не вредно для здоровья и не ухудшает питьевых качеств воды. В соответствии с рекомендациями всемирной организации здравоохранения (ВОЗ) количество ионов кальция в питьевой воде должно составлять 20-80 мг/л, а магния – 10-30 мг/л.

Использование природных вод с повышенной жесткостью для хозяйственно-бытовых нужд вызывает ряд технических проблем. Так, например:

- очень мягкая вода – накипи не образует;
- мягкая вода – накипи почти не образует;
- вода средней жесткости – образует накипь;
- жесткая вода – быстро откладывается значительная накипь;
- очень жесткая вода – без предварительного умягчения для хозяйственно-бытовых нужд применять нельзя.

Поэтому при использовании воды с жесткостью более 3 мг-экв/л на стенках варочных котлов образуется накипь, увеличивается расход моющих средств при стирке белья, при приготовлении пищи медленнее развариваются овощи и мясо. Жесткая вода не пригодна для различных систем оборотного водоснабжения, бумажной, сахарной, кожевенной отраслей промышленности, а также для производства искусственных волокон. Некарбонатную жесткость воды можно устранить обработкой карбонатом натрия (кальцинированная сода) или фосфатом натрия, например:



Для снижения жесткости (для умягчения) воды применяют следующие способы: термический, реагентный, катионитовый, комбинированный (например, термохимический или реагентно-катионитовый). В настоящее время широкое применение получил катионитовый способ. Этот способ предполагает применение ионообменных смол и алюмосиликатов, содержащих в своем составе подвижные катионы, например  $\text{Na}^+$  или  $\text{H}^+$ , которые легко обмениваются на катионы среды. При помощи  $\text{H}^+$ -катионирования умягчают воду с преобладанием карбонатной жесткости, а при помощи  $\text{Na}^+$ -катионирования – воду, с преобладанием некарбонатной жесткости.

### Вопросы для самоконтроля

1. Какие растворенные вещества определяют жесткость воды?
2. В чем отличие временной жесткости от постоянной?
3. Какие соли не удаляются из воды при кипячении?
4. Назовите основные способы устранения жесткости воды.
5. Какой способ умягчения воды является наиболее популярным?

*Рекомендуемая литература: [1, 2, 5].*

### 1.4 Классификация вод по Алекину

*Деление природных вод по преобладающим анионам на классы. Особенности градации природных вод на группы. Типы природных вод и количественное соотношение между главными ионами. Выражение состава вод в виде индексов. Недостатки классификации по О.А. Алекину.*

Классификация природных вод, предложенная Олегом Александровичем Алекиным, основана на различии в содержании главных ионов. Она сочетает два основных принципа – деление по преобладающим ионам и количественное соотношение между ними. В соответствии с этой классификацией все природные воды делят по преобладающему аниону на три класса:

- гидрокарбонатные ( $\text{HCO}_3^-$ ) и карбонатные ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) – класс С;
- сульфатные ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) – класс S;
- хлоридные ( $\text{Cl}^-$ ) – класс Cl.

Преобладающими считаются анионы, относительное содержание которых в пересчете на мг-экв/л (в %) наиболее высокое.

Класс гидрокарбонатных вод объединяет ультрапресные и пресные воды озер и рек, немногие озера с повышенной минерализацией (с содержанием в воде заметных количеств аниона  $\text{CO}_3^{2-}$ ), а также большую часть подземных вод.

Сульфатные воды по распространению и минерализации занимают промежуточное положение между хлоридными и карбонатными водами.

Класс хлоридных вод объединяет воды морей, лиманов, а также подземные воды солончаков, пустынь и полупустынь.

По преобладающему катиону каждый класс природных вод делится на три группы – кальциевая (Ca), магниевая (Mg), натриевая (Na). По соотношению главных ионов (в мг-экв/л) каждая группа, в свою очередь, делится на три типа. Всего выделено четыре типа природных вод, содержащих различное количество главных ионов.

**К первому типу относятся** слабо минерализованные природные воды, для которых характерен избыток гидрокарбонат-ионов и преобладание их над щелочноземельными металлами. В таких водах концентрация гидрокарбонат-ионов ( $\text{HCO}_3^-$ ) больше, чем суммарная концентрация катионов кальция и магния:

$$[\text{HCO}_3^-] > [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}], \text{ мг – экв/л}$$

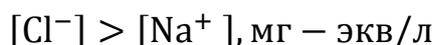
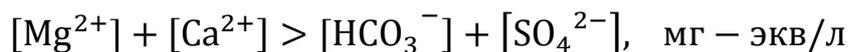
К водам этого типа относятся мягкие воды с небольшим солесодержанием (пресные), в которых преобладают катионы натрия и калия.

**Ко второму типу относятся** воды, в которых общая концентрация катионов кальция и магния превышает концентрацию гидрокарбонат-ионов, но меньше суммарного содержания гидрокарбонат-ионов и сульфат-ионов:

$$[\text{HCO}_3^-] < [\text{Mg}^{2+}] + [\text{Ca}^{2+}] < [\text{HCO}_3^-] + [\text{SO}_4^{2-}], \text{ мг – экв/л}$$

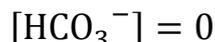
Это воды большинства рек и озер с малой минерализацией, а также подземные воды со средним и малым содержанием солей. Такие воды жесткие, могут быть пресными или солоноватыми.

**К третьему типу относятся** природные воды, для которых характерна более высокая суммарная концентрация ионов кальция и магния, чем суммарное содержание гидрокарбонат-ионов и сульфат-ионов, а концентрация ионов хлора значительно превышает содержание ионов натрия:



Воды этого типа обычно сильно минерализованы. К этому типу относятся воды лиманов, морей, океанов и минеральных подземных источников, т.е. соленые, достаточно агрессивные воды.

**К четвертому типу** относят воды, в которых гидрокарбонат-ионы отсутствуют, а содержатся только сульфат-ионы и хлорид-ионы:



Воды этого типа встречаются только в классах сульфатных и хлоридных вод, которые принадлежат к кальциевой или магниевой группе. Как правило, такие воды являются кислыми.

Таким образом, в соответствии с этой классификацией, природные воды делят на три класса по преобладающему аниону. Каждый класс подразделяется на три группы по преобладающему катиону. В группах выделяют несколько типов по соотношению между ионами (в мг-экв/л). При выражении состава воды в виде индексов, т.н. *краткой записи*, в соответствии с классификацией О.А. Алекина, класс обозначают символом, содержащегося в преобладающем анионе элемента (С, S, Cl), группу – символом преобладающего катиона (Ca, Mg, Na), который указывают справа вверху от знака класса в виде степени. Тип соответствующей категории природной воды указывают внизу справа римской цифрой. Например, обозначение:



указывает на то, что вода относится к гидрокарбонатному классу, группе кальция, второму типу. Рядом с символом типа могут быть указано общее солесодержание (в г/кг, с точностью до 0,1 г), а возле символа группы – общая жесткость (в мг-экв/л, с точностью до единиц). Когда содержание другого иона отличается от преобладающего не больше, чем на 5 мг-экв/л, то в краткую запись вносят два символа.

Классификация О.А. Алекина, хотя и получила значительное распространение, но она, как и другие классификации, не лишена ряда недостатков. В частности, в ней не учитывается содержание растворенных в воде газов и органических соединений (гумусовые кислоты, белки, углеводороды, фенолы и пр.). Общая концентрация органических соединений в водах рек и озер может достигать 100 мг/л. Именно присутствием органических веществ во многом обусловлен цвет многих природных вод водоемов. Однако основная роль, которую играют растворенные органические соединения в природных водах, связана с процессами комплексообразования, оказывающими значительное влияние на миграцию многих находящихся в воде веществ.

Следует помнить, что концентрация тех или иных главных ионов в природных водах во многом зависит от солесодержания, т.к. содержание ионов в растворе лимитируется образованием трудно растворимых соединений.

### **Вопросы для самоконтроля**

1. На какие классы, в соответствии с классификацией О.А. Алекина делят природные воды?
2. По какому признаку классы природных вод делят на группы?
3. Природная вода, какого типа является наименее минерализованной?
4. К какому типу воды морей и океанов?
5. Какой тип природных вод встречается только в сульфатных и хлоридных классах?

6. Содержание каких растворенных веществ не учитывается по классификации О.А. Алекина?

*Рекомендуемая литература: [4, 6, 9].*

### **1.5 Классификация вод по Вернадскому**

*Природные воды как минералы, находящиеся в различных физических состояниях. Деление вод на подгруппы, классы и подклассы в зависимости от преобладающих химических элементов, степени минерализации и присутствия газов. Особенности вод, формирующих царства, подцарства, семейства и виды. Причины, затрудняющие применение данной классификации.*

Классификация, разработанная Владимиром Ивановичем Вернадским (1933 г.), представляет собой единственную систему, учитывающую физические, географические, а также геологические условия распространения и залегания природных вод. Такая градация природных вод является наиболее подробной из всех известных в настоящее время классификаций, в соответствии с которой воды подразделяются на 485 видов. Однако В.И. Вернадский указывал, что таких видов должно быть значительно больше (до 1500).

*В классификации Вернадского природные воды рассматриваются как минералы, которые находятся в различных физических состояниях.* Кроме того, градация по классификации В.И. Вернадского проводится с учетом солесодержания, преобладающих ионов и, соотношения между ионами, а также в зависимости от присутствия в водах других компонентов. Главная особенность этой классификации заключается в том, что состав природных вод оценивается по преобладающим химическим элементам (за исключением водорода и кислорода).

**Деление на подгруппы** производится с учетом агрегатного (т.н. физического) состояния воды. Все природные воды по В.И.Вернадскому, делятся на три подгруппы:

- *воды в газообразном состоянии* (пары воды);
- *жидкие природные воды* (растворы);

– воды в твердом состоянии (льды).

**Каждая подгруппа, в свою очередь, делится на три класса** по величине минерализации (по концентрации ионов и молекул):

- пресные воды;
- соленые или минерализованные воды;
- рассольные воды.

**В зависимости от преобладающих в воде растворенных газов классы разбивают на подклассы.**

Кроме деления вод на подгруппы, классы и подклассы, в зависимости от преобладающих химических элементов, степени минерализации и присутствия в них газов, воду, по классификации В.И. Вернадского, делят на царства, подцарства, семейства и виды. Поэтому классы и подклассы входят в царства, которые формируются по геолого-географическим признакам. Царства природных вод характеризуют основное их местонахождение – это поверхностные (наземные), подземные и глубинные воды. По этому принципу В.И. Вернадский выделяет **три царства**:

- *поверхностных вод*;
- *подземных вод*;
- *глубинных вод*.

**Подцарства** уточняют тип т.н. *местонахождения*. В частности, царство поверхностных вод, которые относятся к классу пресных вод, включает подцарства вод высокой атмосферы (таксон под порядковым номером XV); вод тропосферы (XVI таксон) и наземных вод (XVII таксон). При делении вод на семейства учитывается географический характер таких вод и их происхождение. Например, подцарство наземных вод делится на **семейства**: временные водоемы (т.н. продукты туч); малоподвижные стоячие воды (продукты туч и грунтовых вод); текущие воды, связанные с тучами, выветриванием и верховодками; стоячие воды, связанные с поверхностным рельефом и выветриванием; реки; придонные воды рек; ирригационные искусственные воды; реки, измененные городской и

заводской культурой; коллоидальные речные воды; озера; болотные воды; коллоидальные стоячие воды; рудные стоячие воды; биогенные воды; донные воды; культурные воды.

Семейства делятся на виды по элементному составу компонентов, независимо от формы присутствия этого элемента в природной воде (в составе ионов или газов, либо в составе коллоидов или в живых организмах и пр.). В частности, верхние грунтовые воды по классификации Вернадского относятся к подгруппе жидких природных вод, царству подземных вод, подцарству пластовых вод, семейству самых верхних пластовых вод, классу пресных вод, подклассу  $\text{CO}_2\text{--N}_2\text{--O}_2$ , виду  $\text{--O--Na--Ca--S--C}$ .

Таким образом, по классификации В.И. Вернадского, предметом изучения гидрологии, преимущественно, являются природные воды, входящие в подгруппу жидких вод, класс пресных вод, в царство поверхностных (наземных) вод биосферы. Гидрогеология исследует происхождение, условия залегания, состав и закономерности движения подземных вод, которые входят в ту же подгруппу, что и поверхностные воды, и могут принадлежать к одному и тому же классу соленых или рассольных вод царства подземных и глубинных вод биосферы.

Осуществив разделение природных вод до видов, В.И. Вернадский указывал, что в основу дальнейшей градации природных вод на подвиды может быть положено деление по таким особенностям как количество присутствующих бактерий, содержание органических золь и пр. Хотя классификация Вернадского не получила широкого распространения, многие ее положения широко используются при изучении подземных вод. Например, разделение вод на классы по минерализации, учет качественного и количественного состава газов, присутствие преобладающих компонентов. Главная причина, затрудняющая применение данной классификации, заключается в том, что в ее основу положено выражение состава воды в атомной форме.

Из изложенного выше следует, что важнейшим элементом, отражающим уровень теоретических обобщений, является создание классификации природных вод, отвечающей современным требованиям. Несмотря на большое количество

данных в этой области, современной классификации, которая бы охватывала все воды гидросферы, а также отражала не только их качественный и количественный состав, но и различия в генезисе, не существует.

### **Вопросы для самоконтроля**

1. По какому принципу производится деление природных вод на подгруппы в соответствии с классификацией В.И. Вернадского?
2. Какие систематические категории включены в царства?
3. В чем заключаются преимущества классификации вод по В.И. Вернадскому?

*Рекомендуемая литература: [3, 5, 6].*

## ТЕМА 2

### ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

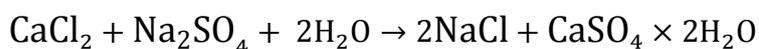
---

---

#### 2.1 Общие сведения

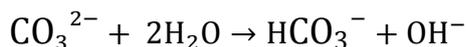
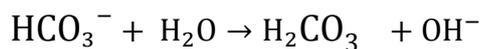
Состав природных вод во многом зависит не только от особенностей тех веществ, с которыми она соприкасалась, но и от внешних условий, при которых это происходит. После попадания воды на земную поверхность, она просачивается через почвенный покров и обогащается минеральными солями, органическими веществами и газами. Дальнейшая трансформация растворов происходит в ходе фильтрации через те или иные горные породы, а также в процессе миграции в составе поверхностных, подземных или глубинных вод.

Смешивание вод в природе представляет собой один из наиболее распространенных процессов, меняющих их состав. Особую роль играют протекающие при этом химические реакции. Так, например, при смешивании вод, содержащих т.н. *соли-антагонисты*, например  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{CaCl}_2$  либо  $\text{CaSO}_4$  и  $\text{NaHCO}_3$ , может происходить интенсивное выпадение осадка:

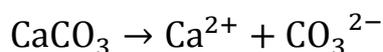


В результате протекающих реакций формируется вода, химический состав которой не похож на исходные растворы.

Важно обратить внимание на то, что кислотно-основное равновесие в природных водах, влияющие на pH раствора, определяются, главным образом, присутствием гидрокарбонат-ионов ( $\text{HCO}_3^-$ ) и карбонат-ионов ( $\text{CO}_3^{2-}$ ):



В виду того, что карбонат кальция является малорастворимым соединением, процесс растворения этой соли, происходящий по уравнению:

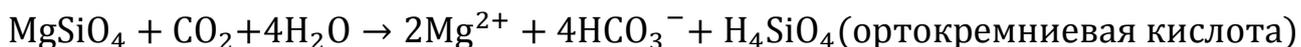


не играет существенной роли в процессе обогащения ионами кальция и карбонат-ионами природных вод. Соли угольной кислоты могут находиться в растворе в

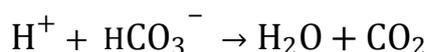
заметных количествах только при наличии диоксида углерода:



Растворение карбонатных пород приводит к изменению водородного показателя до значений, находящихся в пределах от 7,3 до 8,4. Химическое выветривание силикатов, содержащих и не содержащих алюминий, также способствует образованию гидрокарбонат-ионов:



В периоды интенсивного поступления кислых вод в водоемы (обильные дожди осенью или таяние снега весной) возможно значительное понижение рН среды. Однако с прекращением интенсивного поступления кислых осадков, благодаря присутствию гидрокарбонат-ионов, водоем переходит в стабильное состояние:



При отсутствии контакта с карбонатными породами водородный показатель водоема обычно не поднимается выше 5,5 в течение всего года. Важно помнить, что на содержание растворенных компонентов влияет комплекс различных факторов, из которых выделяют прямые и косвенные, а также главные и второстепенные.

## **2.2 Факторы формирования химического состава вод суши**

***Характер воздействия внешних факторов, оказывающих влияние на формирование химического состава природных вод. Прямые и косвенные факторы. Закон географической зональности.***

*По характеру воздействия факторы, оказывающие влияние на формирование химического состава природных вод, делят на пять групп:*

- физико-географические* – обусловлены спецификой рельефа, климата, почвенного покрова, выветривания;
- геологические* – определяются совокупностью и видом минералов, входящих в

состав пород, а также гидрогеологическими условиями;

- *физико-химические* – зависят от элементного состава, кислотности среды, содержания тех или иных органических и неорганических веществ;
- *биологические* – определяются особенностями и интенсивностью метаболизма гидробионтов;
- *антропогенные* – связаны с деятельностью человека, влияющей на состав сточных вод и твердых отходов.

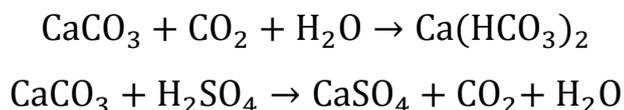
Перечисленные факторы можно разделить на прямые и косвенные. *К прямым факторам*, непосредственно влияющим на химический состав природных вод, относят: состав горных пород и минералов; особенности почв; численность и видовое разнообразие живых организмов; хозяйственную деятельность человека.

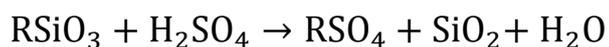
*К косвенным факторам*, определяющим внешние условия при которых происходит взаимодействие веществ с водой, относят: климат; рельеф; водный (гидрологический) режим; гидродинамические условия.

**Горные породы и минералы**, являющиеся источниками минерализации природных вод, делят на три основных группы:

- *изверженные (магматические) породы*, образующие растворимые соли при их разрушении;
- *осадочные породы*, содержание соли в кристаллическом, растворенном или адсорбированном состоянии;
- *минералы и соли, встречающиеся в виде скоплений или залежей* (углекислые, сульфатные, хлористые соли натрия, кальция, магния).

Скорость выщелачивания, в ходе которого главные ионы ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ) замещаются в кристаллической решетке на катионы водорода, во многом зависит от климатических условий. К таким процессам относятся углекислотное и сернокислотное выветривание:





Особенности среды, в которых протекают реакции, во многом определяют химический состав образующихся продуктов выветривания. Так, например, состав основных продуктов выветривания полевых шпатов – глинистых минералов – во многом зависит не только от кислотности и температуры среды, но и от рельефа, а также фильтруемости пород.

**Почвенный покров** оказывает значительное влияние на минерализацию природных вод. Помимо минеральной составляющей (90-95% общего содержания химических веществ), почвы содержат органические соединения. Почвы представляют собой неоднородную и разнообразную по химическому составу систему, пропитанную т.н. *почвенным раствором*. Минимальные концентрации веществ в почвенном растворе наблюдаются при избыточном увлажнении почвы. Такие почвы слабо обогащают воду растворимыми солями. Однако в зонах с сухим климатом почвенный раствор более концентрированный, поэтому природные воды таких областей характеризуются повышенной минерализацией.

**Жизнедеятельность организмов**, населяющих природные водоемы, также значительно влияет на химический состав воды. В ходе деструкции остатков гидробионтов, природные воды обогащаются как органическими, так и неорганическими веществами. Фотосинтезирующие организмы обогащают воду кислородом и потребляют  $\text{CO}_2$  в светлое время суток. Кроме того, многие живые организмы способны извлекать из воды азот, фосфор, калий, кальций, микроэлементы и другие растворенные вещества.

**Хозяйственная деятельность человека** также существенно влияет на состав природных вод. Изменение структуры земной коры под воздействием антропогенных факторов, способствует нарушению баланса веществ, вовлекаемых в круговорот. Изменение состава биосферы влияет на гидрологический режим водоемов, структуру почв, состав поверхностных и подземных вод. *Интенсивность воздействия на химический состав прямых факторов во многом зависит от условий, в которых происходит это взаимодействие, т.е. от косвенных факторов.*

**Климат** – многолетний режим погоды на рассматриваемой территории, характеризующийся определенными комбинациями температуры, влажности, направления и скорости ветра. От климатических условий зависит количество атмосферных осадков (дождь, снег) и их распределение в течение года. Очевидно, что уровень тепла и содержание влаги влияет на увлажненность местности и величину водного стока, а, следовательно, и концентрацию природных вод. Климатические условия определяют интенсивность взаимодействия воды с растворенными химическими соединениями, а также особенности выветривания пород, характер разложения остатков растительности и пр. Влияние климата на химический состав настолько существенно, что часто является решающим фактором, определяющим не только минерализацию воды, но и ее органический состав.

**Рельеф местности** – совокупность всех неровностей земной поверхности. Рельеф территории определяет высоту и защищенность от воздушных масс, с ним связаны освещенность, заболоченность, а также условия стока, водный и солевой режим почв и пр. Поэтому рельеф является важнейшим фактором, влияющим на состав природных вод, хотя его роль менее очевидна, чем влияние климата.

**Водный режим водоемов** – совокупность закономерно повторяющихся изменений во времени объемов воды объекта. Состав природных вод во многом зависит от времени наступления половодья или паводка, таяния льда или снега (ледостав, ледоход), от характера питания водоема. В зонах с теплым климатом на водный режим водоема основное влияние оказывают интенсивность атмосферных осадков и испарения. В холодных климатических зонах существенную роль играет температура окружающей среды.

**Гидродинамические условия**, главным образом, мощность и ширина потока, определяются режимом движения природных вод. Например, на гидрологический режим отдельных частей реки значительное влияние оказывает наличие притоков.

Важно отметить, что химические процессы, протекающие в природных водах, определяются важнейшим географическим законом – законом географической зональности. Так, например, при распределении ионов в речных водах Европейской части России наблюдается следующая закономерность: увеличение минерализации вод с севера на юг и с запада на восток. Такой химический состав природных вод объясняется воздействием следующих физико-географических факторов на севере: высокая увлажненность; преобладание менее минерализующих воду почв; обширность области вечной мерзлоты. В то время как годовое количество осадков к югу падает, сухость климата возрастает, подзолистые почвы сменяются черноземами и солончаковыми минерализация природных вод возрастает. Поэтому большинство речных вод севера Европы, Восточной Сибири и Дальнего Востока принадлежат к гидрокарбонатному классу, к группе кальциевых вод с малой минерализацией, что сочетается с залеганием почв тундры, бедных растворимыми солями, но обогащающих воду органическими веществами. В то же время средняя полоса Европы характеризуется преобладанием речных вод средней минерализации. Зоны повышенной минерализации распространены на юге Европы. Гидрокарбонатные воды с малой минерализацией (менее 1 г/л) встречаются крайне редко.

Таким образом, изменения, происходящие в характере питания, в интенсивности испарения, в совокупности биологических процессов создают условия для непрерывной трансформации состава природных вод во времени.

### **Вопросы для самоконтроля**

1. От каких косвенных факторов зависит скорость выщелачивания горных пород?
2. Чем объясняется увеличение минерализации речных вод Европейской части России с севера на юг?

*Рекомендуемая литература: [4, 3, 9].*

## 2.3 Трансформация веществ атмосферных осадков

*Минерализация и ионный состав атмосферных осадков.*

*Характеристика веществ, формирующих химический состав атмосферных осадков. Формирование облаков и туманов. Выпадение снега и дождя.*

*Источники обогащения аэрозолей атмосферы химическими веществами.*

Атмосферные осадки являются одним из факторов формирования поверхностных и подземных вод. Следует обратить внимание на то, что эти природные воды отличаются значительной изменчивостью состава. Поэтому при характеристике встречаемости тех или иных компонентов в осадках, рассматривают, как правило, их среднегодовые количества, учитывая при этом и экстремальные значения. Важно отметить, что минерализация атмосферных осадков, как правило, ниже минерализации поверхностных вод и во многом определяется физико-географическими факторами. Так минерализация атмосферных осадков на севере России составляет в среднем 10 мг/л, а в средней полосе РФ минерализация осадков увеличивается до 30 мг/л, в южных районах – до 60 мг/л, в пустынях и полупустынях минерализация осадков еще выше.

Атмосферные осадки отличаются от поверхностных и подземных вод не только величиной минерализации, но и ионным составом, а также содержанием органического вещества. В частности, эти природные воды характеризуются достаточно высоким содержанием сульфат-ионов, количество которых значительно больше содержания гидрокарбонат-ионов и хлорид-ионов. При этом ионов хлора, как правило, меньше, чем гидрокарбонат ионов. Таким образом, соотношение между анионами в большинстве атмосферных осадков можно представить в виде следующего ряда:



Значительный удельный вес в атмосферных осадках принадлежит таким ионам как  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ , концентрация которых может достигать 20-25 % от общего количества всех веществ. Характерной особенностью атмосферных осадков является достаточно высокое содержание калия. Так, если в подземных и поверхностных водах количество натрия в 10-25 раз превышает

содержание калия, то в атмосферных осадках этот показатель находится в пределах от 1,5 до 2,0.

По содержанию ионов атмосферные осадки делят на шесть основных групп:

- с преобладанием сульфат-ионов и катионов натрия ( $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{Na}^+$ );
- с преобладанием сульфат-ионов и катионов кальция ( $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{Ca}^{2+}$ );
- с преобладанием сульфат-ионов, гидрокарбонат-ионов и ионов кальция ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{Ca}^{2+}$ );
- с преобладанием гидрокарбонат-ионов и ионов натрия ( $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{Na}^+$ );
- с преобладанием гидрокарбонат-ионов и катионов кальция ( $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{Ca}^{2+}$ );
- с преобладанием анионов хлора и катионов калия ( $\text{Cl}^-$  и  $\text{Na}^+$ );

Выпадение осадков первой группы характерно для приморских районов севера европейской части России. Второй группы – для районов севера и северо-востока РФ. В центральных районах европейской части России выпадают атмосферные осадки преимущественно третьей группы. На юге – четвертой. В горных районах Кавказа отмечается выпадение осадков пятой группы, а на побережье Каспийского моря – шестой. Для прибрежных районов Черного моря характерно выпадение атмосферных осадков, как первой, так и шестой групп.

Вещества, формирующие химический состав атмосферных осадков могут иметь как естественное, так и антропогенное происхождение. К процессам, приводящим к обогащению атмосферы *веществами естественного происхождения*, относят:

- вулканическую деятельность;
- выветривание почвы и горных пород;
- лесные пожары;
- морские волнения, сопровождающиеся образованием брызг и пр.

*Вещества антропогенного происхождения* поступают в атмосферу такими путями:

- при сжигания топлива (уголь, газ, бензин, мазут и др.), промышленных и бытовых отходов;
- во время пожаров;
- в процессе взрывов и техногенных катастроф и др.

Процесс формирования химического состава атмосферных осадков можно разделить на два этапа:

- *первый этап* – образование облаков и туманов;
- *второй этап* – выпадение снега и дождя.

**При формировании облаков и туманов** образуются дисперсные системы (аэрозоли), дисперсионной средой в которых является воздух, а дисперсной фазой – капли жидкости или твердые частицы. Жидкость может конденсироваться на твердых частицах, размеры которых, как правило, составляют от  $10^{-6}$  до  $10^{-3}$  см. Такие частицы, в основном, представлены мельчайшими кристаллами таких природных минералов как галит (NaCl), кальцит ( $\text{CaCO}_3$ ), гипс ( $\text{CaSO}_4$ ) и доломит ( $\text{CaCO}_3 \times \text{MgCO}_3$ ). Кроме твердых веществ, водяные пары воздуха могут взаимодействовать с находящимися в атмосфере газами ( $\text{SO}_2$ , HCl,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$  и др.), а также органическими веществами. Соли, присутствующие в составе дисперсной фазы, формируют первоначальный химический состав атмосферных осадков. При образовании льда водяные пары переходят в жидкое, а затем твердое состояние (конденсация паров). В снежинках в качестве «ядер конденсации» могут выступать частицы сажи, силикаты, оксиды алюминия либо кальция и пр. Установлено, что при замерзании аэрозолей с размерами частиц более 10 мкм наибольшее количество ледяных кристаллов образуется при минус 8 °C (80% от общего количества частиц). В то время как при минус 20 °C в лед превращается всего лишь 30 % частиц.

В максимальных количествах в составе капель и ледяных кристаллов в облаках выявлены анионы  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ , а также катионы  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ . Водородный показатель таких растворов находится в пределах от 4,8 до 6,3, а минерализация составляет 5-10 мг/л. В туманах и облаках, формирующихся в

городских зонах, водородный показатель может понижаться до 2,2, а содержание нитрат-ионов ( $\text{NO}_3^-$ ) в 2,5 раза превышать содержание сульфат-ионов ( $\text{SO}_4^{2-}$ ).

**Выпадение снега и дождя** – второй этап формирования химического состава атмосферных осадков. В процессе движения дождевые капли и снежинки контактируют с аэрозолями, что приводит к повышению их минерализации за счет *вымывания аэрозолей*. Интенсивность перехода минеральных веществ из аэрозолей в состав атмосферных осадков зависит от:

- радиуса частиц дисперсной фазы аэрозолей;
- размеров капель (кристаллов);
- коэффициента «захвата» аэрозолей;
- расстояния, на котором находится облако.

Аэрозоли с радиусом частиц от 50 до 2000 мкм полностью вымываются осадками. При радиусе частиц 5 мкм, из аэрозолей вымывается примерно 50% веществ. При уменьшении радиуса частиц дисперсной фазы до 2 мкм из аэрозолей вымывается только 10% минеральных веществ. Аэрозоли с радиусом частиц менее 1 мкм практически не вымываются осадками. Важно учитывать, что вещества, находящиеся в составе атмосферных осадков и в составе аэрозолей, могут взаимодействовать между собой. В ходе таких реакций возможно образование новых веществ, которые могут поступать в атмосферу в виде газов или конденсироваться с образованием новых аэрозолей.

Почвы и горные породы – один из основных источников обогащения аэрозолей атмосферы. Вынос твердых веществ с поверхности почв может происходить во время сильных ветров, бурь, ураганов, смерчей. Наиболее часто встречающиеся в состав аэрозолей включаются кварц, слюда, глинистые минералы, сажи. Типичные химические вещества, содержащиеся в континентальных аэрозолях – это оксиды ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), а также карбонат кальция ( $\text{CaCO}_3$ ). В зоне степей, полупустынь и пустынь в аэрозолях содержится больше минеральных солей, чем оксидов.

Аэрозоли, в формировании дисперсной фазы которых активное участие

принимают живые организмы, как правило, содержат:

- низкомолекулярные химические соединения, содержащие углерод (метан, изопрен, карбонилсульфид), а также цианистый водород;
- пыльцу растений;
- микроорганизмы и их споры;
- вирусы.

Так пыльца растений, имеет радиус около 10 мкм, что позволяет ей находиться в воздухе длительное время и распространяться на значительные расстояния (до 2500 км от места образования). Бактерии могут быть обнаружены в воздушной среде на расстоянии до 130 км от источника образования.

Значительное количество аэрозолей образуется в результате лесных пожаров. Пожары являются причиной выброса в атмосферу значительных количеств сажи, водорода ( $H_2$ ), метана ( $CH_4$ ), различных оксидов ( $CO_2$ ,  $CO$ ,  $NO_2$  и пр.). В процессе горения органических соединений в атмосферу могут поступать различные соединения кальция, магния, калия, цинка, серы, фосфора, мышьяка, брома и др.

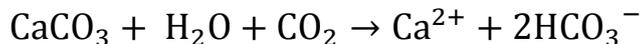
Источником аэрозолей, обогащенных хлоридами и сульфатами, являются моря и океаны. Большая часть серы, источником поступления в атмосферу которой служат моря и океаны, имеет биогенное происхождение. Так морские водоросли активно продуцируют диметилсульфид ( $CH_3-S-CH_3$ ), диметилдисульфид ( $CH_3-S-S-CH_3$ ), карбонилсульфид ( $O=C=S$ ). Кроме того, сера из океанических вод может поступать в атмосферу в виде сульфатов и сероуглерода ( $CS_2$ ). Следует отметить, что поступление серы в атмосферу за счет океанического диметилсульфида составляет половину от общего количества серы из всех естественных источников.

Влияние на состав аэрозолей оказывает хозяйственная деятельность человека. Так в промышленных районах углерод антропогенного происхождения существенно преобладает над естественным углеродом аэрозолей. Доля сульфатов и органического вещества антропогенного происхождения в таких

аэрозолях составляет примерно 25 % от их общего количества. В результате промышленных выбросов в атмосферу поступают соединения кремния, мышьяка, никеля, кобальта, цинка, сурьмы, а также значительные количества образующегося при сжигании диоксида серы. Показано, что в геохимически чистых зонах основной вклад в кислотность осадков вносит диоксид углерода (около 80 %), при этом суммарный вклад серной и азотной кислот составляет около 10 %. В атмосфере регионов с высокой индустриализацией 60 % общей кислотности приходится на долю серной кислоты, 30 % принадлежит азотной кислоте, 5 % – соляной кислоте и только около 2 % общей кислотности обусловлено растворением диоксида углерода. К снижению pH атмосферных осадков могут приводить реакции окисления и гидролиза:

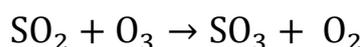


Повышение водородного показателя атмосферных осадков может происходить за счет растворения карбоната кальция:

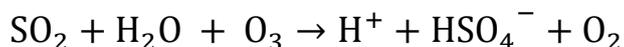


При повышенном содержании  $\text{SO}_2$  в атмосфере возможны следующие химические реакции:

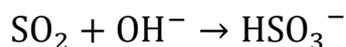
1) окисление, происходящее при взаимодействии диоксида серы с газами:



2) окисление диоксида серы в жидкой фазе:



3) окисление диоксида серы при взаимодействии с ионами:



На состав атмосферных осадков оказывает влияние вулканическое воздействие, которое сопоставимо с процессами, происходящими при воздействии промышленных выбросов.

Атмосферные осадки засушливых зон содержат значительное количество сульфатов и гидрокарбонатов. Это объясняется тем, что сульфатная корка

солончаков, состоящая, главным образом, из сульфатов магния и натрия ( $MgSO_4$ ,  $Na_2SO_4$ ) значительно легче подвергается ветровой эрозии, чем хлориды. В частности, *мирабилит* (сульфат натрия) достаточно быстро обезвоживается и превращается в рыхлую массу, которая разносится ветром на большие расстояния. Поэтому в условиях пустынь атмосфера в большей степени обогащается сульфатными аэрозолями, чем хлоридными.

Следует учитывать, что в некоторых зонах могут встречаться атмосферные осадки, содержащие значительное количество хлорид-ионов. Так, например, в Центральной Якутии атмосферные осадки характеризуются низким содержанием сульфатов и преобладанием гидрокарбонатов и хлоридов натрия. Атмосферные осадки Эльбруса на высоте 3700-5300 м также характеризуются повышенной хлоридностью при низкой минерализации (0,3-1,7 мг/л). Формирование хлоридных осадков происходит также и на морских побережьях.

### **Вопросы для самоконтроля**

1. Минерализация каких природных вод выше, атмосферных осадков или вод суши?
2. Какие анионы преобладают в атмосферных осадках?
3. От каких факторов зависит интенсивность перехода минеральных веществ из аэрозолей в состав атмосферных осадков?
4. Чем объясняется повышенное содержание сульфатов в атмосферных осадках засушливых зон?

*Рекомендуемая литература: [3, 5, 6].*

## **2.4 Закономерности формирования химического состава рек**

*Факторы, определяющие химический состав речных вод. Источники питания рек. Особенности, обуславливающие неоднородность химического состава речных вод. Минерализация речных вод. Сравнительная характеристика содержания в водах рек микрокомпонентов, биогенных*

### *элементов и растворенных газов.*

К основным факторам, определяющим химический состав речных вод, относят:

- формирование природных вод в поверхностных слоях земной коры;
- постоянное взаимодействие речных вод с атмосферой;
- высокую зависимость водного режима от климатических условий;
- существенное влияние на состав природных вод живых организмов;
- ограниченное взаимодействие с минеральными породами и низкую испаряемость, что объясняется быстрой сменой воды в русле.

Поэтому химический состав речных вод отличается: низкой минерализацией, изменчивостью состава, значительным присутствием газов.

При отсутствии в водосборном бассейне легкорастворимых минералов, торфяников, болот, высокой антропогенной нагрузки, речные воды являются пресными и служат одним из основных источников водоснабжения населения. По официальным прогнозам использование пресной воды к 2020 году в России составит 70,0 км<sup>3</sup>/год. При этом общий годовой забор пресной воды из природных водных объектов прогнозируется на уровне 82 км<sup>3</sup>, в том числе из поверхностных водных объектов – 69,5 км<sup>3</sup>, из подземных источников – 12,5 км<sup>3</sup>.

Следует отметить, что формирование химического состава речных вод в значительной степени зависит от процессов, происходящих на водосборной площади. Реки имеют три основных источника (типа) питания:

- атмосферные осадки;
- поверхностные воды (включая воды почвенно-поверхностного стока);
- подземные воды.

В течение года удельное значение представленных типов питания в водном балансе рек подвержено значительным колебаниям. С этим связаны существенные изменения в минерализации и химическом составе речных вод.

Степень минерализации и состав речных вод подвержены сезонным колебаниям, что обусловлено изменением в течение года преобладающих

источников питания рек. Так при увеличении поверхностного стока минерализация речных вод падает, а при повышении интенсивности грунтового питания – возрастает. Наименьшая минерализация речных вод равнинной части РФ наблюдается весной, во время половодья. Преобладание снегового питания вызывает резкое понижение минерализации вод весной (или в первую половину года). Преобладание дождевого питания способствует частым изменениям минерализации речных вод с повышением этих значений в промежутках между подъемами воды. Таким образом, во время паводков и половодий минерализация минимальна, а в периоды между паводками (летняя и зимняя межень) этот показатель достигает максимальных значений. Максимальная минерализации вод большинства рек России наблюдаются зимой, а в южных районах – в летний период. По особенностям изменения минерализации природных вод в течение года О.А. Алекин выделяет шесть типов различных гидрохимических режимов рек: восточно-европейский, казахстанский, сибирский, дальневосточный, черноморский и тьянь-шаньский.

*Восточно-европейский тип* характеризуется достаточно высокой изменчивостью содержания растворенных солей. Период, при котором минерализация вод минимальна, совпадает с максимальным расходом воды в реке.

*Казахстанский тип* характеризуется кратковременным периодом половодья и последующим быстрым ростом минерализации.

*Сибирский тип* характеризуется сходной с восточно-европейским типом амплитудой колебания минерализации. Однако в реках этого типа максимум расхода реки наступает раньше, чем происходит снижение минерализации до минимальных значений.

*Дальневосточный тип* характеризуется небольшими колебаниями минерализации и отсутствием четко выраженной зависимости между расходом реки и ее минерализацией.

*Черноморский тип* характеризуется относительной стабильностью минерализации речных вод и неустойчивостью водного режима.

*Тянь-шаньский тип* характеризуется совпадением периода минимальной минерализации и максимальным расходом реки. Особенность этого типа заключается в значительной продолжительности периода снижения минерализации вод.

Неоднородность химического состава речных вод наиболее ярко выражается по длине реки, в значительно меньшей степени – по ее ширине и чрезвычайно редко – по глубине. Особенности, обуславливающие неоднородность химического состава речных вод, следующие:

- поступление грунтовых вод,
- впадение притоков,
- не совпадающая по времени смена вод в русле реки по всей ее длине.

Неоднородность состава воды по длине водотока хорошо прослеживается у рек с большой протяженностью, пересекающих различные по физико-географическим условиям территории. Например, река Волга протекает по зонам с различными климатическими условиями, через породы разнообразного минерального состава, собирает воду притоков с достаточно большой и неоднородной территории.

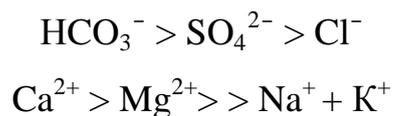
В соответствии с классификацией О.А. Алекина речные воды делятся на четыре группы:

- с малой минерализацией – до 200 мг/л;
- со средней минерализацией – 200-500 мг/л;
- с повышенной минерализацией – 500-1000 мг/л;
- с высокой минерализацией – более 1000 мг/л.

Большинство речных вод характеризуется малой либо средней минерализацией. Высокая минерализация рек встречается крайне редко. Она обусловлена, главным образом, особенностями водосборного бассейна, например, наличием залежей галита либо влиянием морских аэрозолей.

По преобладающим ионам речные воды с малой и средней минерализацией относятся к гидрокарбонатным кальциевым, реже к гидрокарбонатным магниевым-

кальциевым. Для них характерно следующее соотношение главных ионов:



В водах рек с повышенной минерализацией наряду с гидрокарбонат-ионами ( $\text{HCO}_3^-$ ), доминируют сульфат-ионы ( $\text{SO}_4^{2-}$ ). В речных водах с высокой минерализацией преобладают ионы как  $\text{SO}_4^{2-}$ , так и  $\text{Cl}^-$ . Большинство речных вод относится ко второму типу, однако этот тип выражен слабее, чем у атмосферных осадков.

Содержание растворенных минеральных и органических веществ в значительной мере зависит от тех физических, химических и биологических процессов, которые доминируют в том или ином водном объекте. Так, например, для северной европейской части и большей части азиатской территории России (Восточная Сибирь, Дальний Восток), характерны речные воды гидрокарбонатного класса с малой минерализацией. Эти воды ограничиваются зоной тундры, в которой почвы бедны растворимыми солями, но обогащены органическими соединениями. Важно обратить внимание на то, что гидрокарбонатные воды с минерализацией свыше 1000 мг/л встречаются крайне редко, что объясняется невысокой растворимостью карбонатов кальция в водах с незначительным содержанием диоксида углерода. Следует отметить, что водный раствор становится насыщенным гидрокарбонатом кальция ( $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ) уже при содержании  $\text{HCO}_3^-$  в количестве 180-240 мг/л. При более высоком содержании карбонат кальция выпадает в осадок.

Значительно меньшую распространенность имеют воды средней минерализации. Они, как правило, расположены в лесных зонах, а также в степной полосе. Воды таких рек относятся к сульфатному классу. Общая площадь, занимаемая их бассейнами, составляет около 3-4 % речных бассейнов на территории России. Катионный состав вод сульфатного класса, так же как и вод гидрокарбонатного класса, характеризуется преобладанием кальция.

Реки, воды которых относятся к хлоридному классу, встречаются так же

редко, как и реки с водами, принадлежащими к сульфатному классу. Воды хлоридного класса отличаются высокой минерализацией – 500-1000 мг/л и выше. Они находятся, преимущественно, на юге РФ в степных районах. Такие воды обычно залегают на карбонатных породах и дренируют черноземы. Территория, занимаемая бассейнами этих рек, составляет около 7 % площади всех бассейнов. Преобладающими катионами в таких водах являются ионы натрия.

Важно отметить, что соотношение натрия и калия в речных водах крайне неустойчиво и изменяется в пределах от 0,75 до 58. Из микрокомпонентов в водах рек преобладают: свинец, медь, цинк, серебро, кобальт, никель, молибден, марганец, бром, йод, ванадий. Однако их количество, как правило, не превышает 10-30 мкг/л. В общем случае содержание микрокомпонентов в речных водах России можно представить в виде следующих рядов:

- в европейской части – Pb<Co<Sn<Ag<Mn<V<Zn<Ni<Cu<Mo;
- в азиатской части – Pb<Ag< Co< Mn<V<Zn<Ni< Cu.

Из числа наиболее значимых биогенных элементов, присутствующих в речных водах, следует особо выделить соединения азота и фосфора. Из минеральных соединений азота в речных водах чаще всего присутствуют нитраты, так как воды рек хорошо аэрируются, а в таких условиях нитриты и аммоний крайне неустойчивы. В незагрязненных речных водах концентрация нитратов, как правило, не превышает десятые доли миллиграмма на литр. В то время как концентрация нитрит-ионов обычно составляет сотые доли миллиграмма на 1 л. Содержание нитритов максимально в конце лета и осенью. Концентрация аммония в речных водах сопоставима с концентрацией нитритов.

Концентрация неорганического фосфора в речных водах, как правило, не превышает 0,1-0,5 мг/л. Однако обычно содержание фосфатов в водах рек составляет сотые доли миллиграмма на 1 л. Режим изменения концентрации фосфатов в водах рек сходен с режимом изменения нитратов. Минимальные концентрации этих соединений наблюдаются в вегетационный период. Резкое повышение концентрации нитратов, нитритов, аммония, а также фосфатов, как правило, связано с загрязнением.

Окисляемость речных вод минимальна в зимний период, когда реки питаются подземными водами, и максимальна весной. Органические соединения представлены в реках, главным образом, гуминовыми кислотами. Содержание органических веществ изменяется в пределах от 1 до 50 мг/л. Так как гуминовые соединения придают воде бурую окраску, цветность воды изменяется в зависимости от их присутствия (от бесцветной до темно-бурой). Наиболее высокая цветность наблюдается у рек таежной зоны, для которой характерны торфяные болота и заболоченные леса. Значения цветности таких вод могут колебаться от нескольких десятков до нескольких сотен градусов. В лесостепной зоне цветность речных вод гораздо ниже, и составляет от 12 до 40 градусов, с максимальными значениями в весенний период. Минимальная цветность характерна для рек, протекающих в засушливых степных зонах.

Режим растворенных в речных водах газов зависит, главным образом, от метаболизма гидробионтов и продолжительности подледного питания. Так содержание кислорода в реках максимально весной и летом, и может достигать концентраций 10-12 мг/л. Этот период процессы фотосинтеза водных растений наиболее интенсивны. Зимой повышается роль грунтового питания рек, а подземные воды бедны кислородом. В то же время ледяной покров препятствует поступлению кислорода из воздуха, поэтому в этот период содержанием кислорода, как правило, минимально.

Напротив содержание диоксида углерода в речных водах зимой достаточно высокое (до 10-20 мг/л). Он образуется подо льдом в ходе различных окислительных процессов, а также в процессе дыхания гидробионтов. Кроме того, подземные воды содержат достаточно много растворенного  $\text{CO}_2$ . Летом диоксид углерода интенсивно расходуется в ходе фотосинтеза и активно поступает в атмосферу (равновесное с атмосферой содержание  $\text{CO}_2$  составляет около 0,6 мг/л). Поэтому летом содержание растворенного диоксида углерода в водах рек редко превышает 1-5 мг/л, а при наличии большого количества водных растений даже понижается до нескольких десятых долей миллиграмма на литр.

Водородный показатель (рН) речных вод находится в пределах от 6,5 до 8,5.

Воды с более высоким значением рН характерны для южных рек, а с более низким – для северных. Водородный показатель рек с болотным питанием часто падает до 6,0. Зимой водородный показатель большинства речных вод составляет 6,8-7,4, а летом повышается до 7,4-8,2.

Характеризуя закономерности формирования химического состава рек, следует особо выделить то, что одной из наиболее значимых особенностей является высокая интенсивность водообмена, которая происходит в среднем в течение 10-15 дней. Для сравнения, водообмен океанов и подземных грунтовых вод составляет около 3000 и 5000 лет соответственно.

### **Вопросы для самоконтроля**

1. Какими особенностями характеризуется химический состав речных вод?
2. Как изменяется соотношение натрия и калия в речных водах?
3. Почему содержание кислорода в речных водах минимально зимой?

*Рекомендуемая литература: [2, 3, 6].*

## **2.5 Гидрохимия озер и искусственных водоемов**

*Проточность и особенности водообмена озер. Минерализация озерных вод. Содовые, сульфатные и хлоридные соляные озера. Особенности образования и гидрохимический режим водохранилищ. Условия, вызывающие цветение воды в водохранилищах. Характеристика процессов самоочищения водохранилищ.*

Особенности химического состава озерных вод определяются, главным образом, содержанием минеральных и органических веществ в водах притоков и питающих озеро подземных водах. Однако минерализация воды озер может значительно отличаться от состава воды впадающих в него рек. Наиболее весомыми причинами неоднородности состава являются различия в гидрохимическом режиме озер и рек. В частности, озера характеризуются более медленным водообменом и стоком, чем реки. Поэтому природные воды

значительно дольше находятся в озерах, чем в русле рек, что отражается на интенсивности испарения влаги, и влияет на минерализацию вод, а также на процессы ионного обмена с илами.

Наиболее значимым фактором, определяющим химический состав вод озер, является степень его проточности. По проточности водоемы делятся на три группы:

- *проточные* – озера, в которых осуществляется как приток, так и отток природных вод;
- *бессточные* – озера, в которых существует только приток, а отток либо отсутствует, либо имеет небольшое значение в водном балансе;
- *временно сточные* – озера, в которых отток происходит лишь в отдельные периоды (например, весной), а в остальное время года они являются бессточными.

*Проточные озера* типичны для зон т.н. *избыточного увлажнения*. В таких озерах объем притока превышает количество влаги, которое удаляется в процессе испарения. Это обуславливает сток, с которым растворенные вещества выносятся из озера. Поэтому средняя минерализация таких озер, как правило, невелика и близка к минерализации притоков. Степень проточности озера можно оценить с помощью уравнения:

$$P = \frac{Q}{F}, \quad (2.1)$$

где  $Q$  – объем водной массы в озере,  $\text{м}^3$ ;

$F$  – объем притока воды,  $\text{м}^3$ .

Чем больше объем воды в озере превышает объем воды притока, тем менее значительны колебания его ионного состава. В малых озерах, которым свойственна большая проточность, колебания ионного состава вод могут быть весьма ощутимыми.

*Бессточные озера* формируются в условиях засушливого климата при

скудном увлажнении. В ходе испарения удаляется больше воды, чем поступает, поэтому сток отсутствует. Минерализация вод в таких озерах зависит от следующих факторов:

- интенсивности испарения;
- соотношения объема притоков и размеров озера;
- количества выпавших в осадок солей;
- процессов фильтрации и пр.

*Временно сточные озера* встречаются в зонах недостаточного увлажнения. Сток в этих озерах присутствует, как правило, только во время половодья. В результате часть соединений выносятся из водоема и такого интенсивного накопления солей, как в бессточных озерах, не происходит. С повышением минерализации вод озера возрастает и минерализация стока. Однако в озерах такого типа солесодержание всегда выше, чем в притоках.

Неоднородность состава воды в озерах, более выражена, чем неоднородность состава речных вод. Такая особенность является следствием замедленного водообмена. Еще одна важная особенность озер – это его размеры. Химический состав вод больших озер, водная масса которых значительно превышает объемы притока, менее подвержен сезонным изменениям, по сравнению с водами малых озер. Большие озера, накапливая слабо минерализованные воды, поступающие в фазу паводков, имеют, как правило, более пресные воды, чем малые озера. Важно отметить, что гидрохимический режим малых озер с большой проточностью в значительной степени похож на гидрохимический режим рек. От размеров и глубины озер зависит также и величина их прогрева, особенно в летнее время. Это, в свою очередь, влияет на интенсивность биологических процессов, происходящих в водоеме. С увеличением размеров и минерализации озер, роль биологических процессов уменьшается, а физические и химические факторы становятся более значимыми.

Важную роль играет также и форма озера. Присутствие обособленных *плесов* способствует повышению неоднородности состава вод. Наоборот,

отсутствие таких участков, особенно при ветровом воздействии, способствует лучшему перемешиванию воды. Необходимо отметить, что различия в минеральном составе озер наиболее ощутимы в их прибрежной зоне и в обособленных заливах, в которые впадают реки. Кроме главных ионов, в озерных водах присутствуют также соединения азота, фосфора, кремния, микрокомпоненты (свинец, медь, цинк, стронций, бор, бром, йод, фтор), органические вещества. Содержание растворенных газов в озерных водах еще более изменчиво, чем содержание главных ионов. Их количество во многом зависит от биологических процессов, на интенсивность которых оказывает значительное влияние температура. Поэтому содержание растворенных газов может быть неодинаковым даже в различных частях озера и на разных глубинах.

Минерализация вод в озерах, в отличие от речных вод, меняется в очень широких пределах. Следует отметить, что атмосферные осадки, выпадающие на поверхность озера, влияют на минерализацию вод озер, как правило, незначительно. Вклад грунтового питания в минерализацию озер зависит, главным образом, от конкретных гидрогеологических условий. Так встречаются небольшие озера, на водно-солевой баланс которых грунтовые воды оказывают значительное влияние. Роль грунтового питания обычно понижается с увеличением размеров озера.

Верхний предел минерализации озер указать невозможно, так как он во многом зависит от ионного состава и температуры воды. Известны озера, воды которых характеризуются соленостью 300 ‰ и более. Эти озера называют *минеральными* или *соляными*, но не солеными, т.к. в водах (рассолах) таких озер содержатся соли, придающие раствору не соленый, а горьковато-соленый или горький привкус. Ионный состав воды озер формируется в ходе *подвижного равновесия* между всеми составляющими *солевого баланса* водоема. В России встречаются как пресные озера (с минерализацией в несколько десятков мг/л), так и соляные озера (с минерализацией до 300-350 ‰).

По содержанию солей озера принято делить на три группы:

- пресные – с минерализацией до 1 г/кг;
- солоноватые – с минерализацией до 35 ‰;
- соляные – с минерализацией, превышающей 35 ‰

Как правило, пресными являются проточные озера. Для временно сточных озер характерны солоноватые воды. Соляные озера, чаще всего, бессточные. Значительная часть озер России (95%) относится к пресным. Более 98 % озер представляют собой мелководные водоемы с площадью водной поверхности от 0,1 до 1 км<sup>2</sup> и глубиной 1,0-1,5 м. Большинство мелководных озер наполняется весенними талыми водами, а затем в течение теплого времени года усыхает. В некоторых засушливых районах (юг Западной Сибири) озера в летний период высыхают полностью.

Почти все запасы озерных вод сосредоточены примерно в 15 озерах. Площадь водного зеркала каждого такого водоема более 1000 км<sup>2</sup>. В самом глубоком озере на планете – озере Байкал – сосредоточено примерно 26 % мировых запасов озерных вод. Водная масса этого озера более чем в 5 раз превышает суммарный годовой сток всех рек России.

Воды пресных озер с минерализацией до 1000 мг/л, как правило, являются гидрокарбонатно-кальциевыми. К таким водам относят крупнейшие озера РФ – Байкал, Онежское, Ладожское. Для вод пресных озер, так же как и для речных вод, наиболее типичным является следующее распределение главных ионов:

для анионов –  $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$

для катионов –  $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+$

При увеличении минерализации свыше 1 ‰ в солоноватых озерах сульфат-ионы преобладают над другими анионами. При большей минерализации (3-5 ‰) наряду с сульфат-ионами увеличивается относительное содержание хлорид-ионов. В катионном составе озерных вод преобладающими являются ионы кальция. При увеличении минерализации до 2 ‰ повышается относительное содержание ионов натрия. Ионы магния в озерах так же, как и во всех других природных водах, преобладают крайне редко. Как правило, ионы  $\text{Mg}^{2+}$  в озерных

водах содержатся в меньших количествах, чем ионы кальция или натрия.

*Химический состав вод солоноватых озер* существенно отличается от химического состава вод питающих их рек. В солоноватых озерах процессы испарения влаги сопровождаются концентрированием раствора, при этом может происходить не только частичное выпадение солей в осадок, но и изменение химического состава воды. К наиболее крупным солоноватым озерам относят озера Балхаш, Ис-сык-Куль, Аральское море. По преобладающим анионам воды этих озер являются хлоридно-сульфатными или сульфатно-хлоридными, а по преобладающим катионам – магниевно-натриевыми. Воды оз. Балхаш и Иссык-Куль относят ко второму типу. Воды Аральского моря по минерализации занимают промежуточное положение между вторым и третьим типами. Следует отметить, что минерализация таких озер в различные периоды года меняется от 1,5 до 10,3 ‰. При такой концентрации солей вероятно выпадение в осадок слабо растворимых карбонатов кальция и магния ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ), а также более растворимого сульфата кальция ( $\text{CaSO}_4$ ). Выпадение сульфата кальция в осадок наиболее типично для Аральского моря.

Следует отметить, что минерализация вод в западной части оз. Балхаш составляет 1,5 ‰, тогда как в восточной этот показатель повышается до 5,1 ‰. Минерализация вод озера повышается за счет увеличения концентрации сульфатов и хлоридов. На этом фоне относительное содержание гидрокарбоната кальция падает, так как в таких условиях (пересыщение раствора) карбонат кальция ( $\text{CaCO}_3$ ) выпадает в осадок. Как любое бессточное озеро пустыни, оз. Балхаш должно быть еще более соленым, поэтому его аномально низкая минерализация, на первый взгляд, представляется загадочной. Это явление объясняется особенностями конфигурации озера. Чрезвычайно протяженная береговая линия Балхаша, длина которой сравнима с его площадью, изрезана многочисленными заливами, которые в этом случае играют роль опреснителей.

*Соляные минеральные озера* находятся, главным образом, в полосе степей Азово-Черноморского побережья и Прикаспия, а также в пустынно-степных районах Западной Сибири и Забайкалья. Соляные озера принято делить на три

типа: содовые, сульфатные и хлоридные.

*Содовые (или карбонатные) озера* характеризуются присутствием натриевых солей угольной кислоты – соды. Как правило,  $\text{NaHCO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  практически не встречаются в водах других типов озер. Кроме соды в рассолах таких озер могут содержаться поваренная соль ( $\text{NaCl}$ ) и сульфат натрия ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). В период интенсивного испарения влаги (летом) сода, поваренная соль и *тенардит* (безводный сернокислый натрий) выпадают в осадок. Зимой, при сильном охлаждении воды, осаждаются такие соли как, *десятиводная сода* ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) и *мирабилит* ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ). Содовые минеральные озера встречаются в природе крайне редко (зона Западной Сибири, Бурятии, Забайкальского края).

*Сульфатные озера* характеризуются высоким содержанием сульфатов натрия и магния ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ). В природе этот тип соляных озер наиболее распространен. К такому типу озер принадлежат озера с т.н. *речным накоплением солей* (оз. Ажбулат, расположенное в Прииртышье; оз. Карасор – в Центральном Казахстане; оз. Аралсор на Прикаспийской низменности). В сульфатных озерах возможно осаждение таких минералов, как *тенардит*, *мирабилит* и *астраханит* (водный сульфат натрия и магния  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ). Выпадение в осадок солей происходит, как правило, в осенне-зимний период. Следует еще раз отметить, что мирабилит осаждается только при низких температурах. Солевые растворы этих озер имеют горько-соленый вкус.

*Хлоридные озера* характеризуются тем, что в составе рапы этих озер преобладают хлориды магния, кальция и натрия. Озера такого типа встречаются редко, например оз. Баскунчак, расположенное на Прикаспийской низменности. К этому классу озер относится также Мертвое море. По происхождению соляные озера делятся на две группы:

- озера морского происхождения;
- озера материкового, или континентального, происхождения.

К *первой группе* относят озера, которые были ранее морскими заливами, бухтами или лиманами. Накопление солей в этих озерах идет в ходе

концентрирования морской воды, которая попадает в водоем сквозь узкие горловины, либо за счет фильтрации морской воды через небольшие песчаные перемычки, отделяющие озеро от моря. Такие озера встречаются в прибрежной полосе Каспийского моря и в Крыму.

*Ко второй группе* относят подавляющее большинство бессточных соляных озер, образованных на суше. Солевое питание этих озер может происходить как за счет поступающих вод ручьев, рек и дождевых потоков, так и за счет грунтовых вод. Поверхностные и подземные воды обогащают озера солями, попавшими в них из почв и разнообразных горных пород в ходе выщелачивания и растворения. Убыль влаги в таких озерах осуществляется только за счет испарения.

К водохранилищам относятся искусственные водоемы с объемом вод более 1 млн. м<sup>3</sup>, которые характеризуются слабой проточностью. Водоемы с меньшим полезным объемом называют прудами. Таким образом, водохранилища отличаются от прудов своими размерами. Важной особенностью водохранилищ является своеобразие первой фазы их образования и возможность управления гидрохимическим режимом с помощью специальных инженерных сооружений (насосных станций, подъемных щитов, и др.). В РФ наиболее крупные водохранилища находятся на Дальнем Востоке и Восточной Сибири (Иркутское, Братское, Красноярское и др.). Большинство водохранилищ создается в долинах рек, которые перегорожены плотинами. Однако существуют и другие варианты создания водохранилищ. Это могут быть:

- зарегулированные озера (т.н. озера-водохранилища);
- наливные водохранилища;
- водохранилища, расположенные в местах выхода грунтовых вод или в карстовых зонах, где породы относительно легко растворяются водой;
- водохранилища, образованные в прибрежных морских зонах и эстуариях (устьях реки, расширяющихся при впадении в море).

Гидрохимический режим водохранилищ во многом сходен с озерами. Также как и озера, подавляющее большинство водохранилищ имеет воды с невысокой и

умеренной минерализацией. В частности, гидрокарбонатные воды характерны для водохранилищ, которые расположены в лесостепной и лесной зонах. Сульфатные воды преобладают в водохранилищах степной зоны, а хлоридные и хлоридно-сульфатные воды чаще всего встречаются в тех искусственных водоемах, которые находятся в полупустынях.

Следует отметить, что формирование химического состава вод водохранилищ в начальный период имеет ряд отличительных особенностей. Так при заполнении водохранилища происходит затопление значительных площадей суши, во время которого в воду попадает большое количество минеральных веществ и органических соединений. Происходит формирование новых грунтов дна водоема. Поэтому после заполнения водохранилищ в составе вод могут происходить значительные изменения. Продолжительность периода первичного формирования химического состава водохранилищ определяется, в первую очередь, физико-географическими особенностями территории, на которой они создаются. Как правило, скорость разложения затопленной растительности в водоеме прямопропорциональна среднегодовой температуре. Так в водохранилищах, расположенных в северных областях России, процессы перехода минеральных и органических веществ в водоем протекают крайне медленно. Поэтому начальный период может продолжаться в течение нескольких лет. Затем интенсивность перехода в воду веществ из затопленной почвы и растительности ослабевает и устанавливается динамическое равновесие.

В связи с заменой речного режима на озерный происходят изменения многих гидрологических и биологических факторов: повышается температура водоема, усиливается испарение влаги, увеличивается прозрачность, усиливаются процессы развития водных организмов. Кроме того, наступившее физико-химическое равновесие может нарушаться в результате воздействия внешних факторов:

- сезонных изменений притока речных вод;
- активного поступления грунтовых вод и вод со склонов;
- значительного выпадения осадков на площадь зеркала водоема;

- больших потерь воды за счет инфильтрации и испарения
- образования льда на поверхности водохранилища;
- интенсивного потребления воды на хозяйственные нужды.

Влияние перечисленных факторов в большей степени сказывается на водохранилищах с малым объемом воды, созданных в *аридных зонах*. Изменения в химическом составе вод водохранилищ менее значительны, когда они располагаются в зонах избыточного увлажнения и имеют постоянный сток. В качестве примера можно привести Клязьминское, Ивановское, Рыбинское водохранилища. Важную роль в изменении химического состава вод играет испарение влаги, а также процессы вымывания минеральных соединений из горных пород и почв, выстилающих дно водоема.

Формирование газового состава водохранилищ происходит под влиянием различных факторов. В начальный период наибольшее влияние на газовый режим оказывают бурно протекающие процессы деградации растительного и почвенного покрова затопленного ложа водоема. При этом до 30 % кислорода водоема расходуется на окисление органических веществ, что нередко приводит к дефициту  $O_2$ , особенно в придонных водах. На содержание растворенного в воде углекислого газа, в основном, влияют процессы фотосинтеза и выделение его в атмосферу, которые обуславливают сезонные и суточные циклы колебания  $CO_2$ . Как правило, максимальное содержание  $CO_2$  в водоеме (до 60 мг/л) наблюдаются в зимний период. С изменением содержания диоксида углерода меняется и водородный показатель воды, который зависит от т.н. *карбонатного равновесия*. Максимальные значения ( $pH=9,7$ ) наблюдаются в летний период, а минимальные ( $pH=7,0$ ) – зимой.

Изменению газового режима водохранилищ способствует усиление биологических процессов в летнее время. Увеличение биомассы синезеленых и диатомовых водорослей, которое характерно для большинства созданных водохранилищ, может приводить к «цветению» воды. Так в первые 3-4 года существования цветению воды были подвержены почти 80 % водохранилищ мира, расположенных в различных географических зонах. Условиями,

способствующими цветению воды, являются:

- неустойчивость или нарушение равновесия экосистемы водоема;
- повышенные концентрации биогенных веществ (главным образом, азота и фосфора);
- слабый водообмен водоема;
- значительное повышение температуры воды летом;
- дефицит растворенного кислорода.

В процессе жизнедеятельности водоросли выделяют в воду различные биологически активные вещества: органические кислоты, пептиды, полисахариды, эфирные масла, карбонильные соединения, эндотоксины и пр. При деградации биомассы водорослей в водную среду попадают фенолы, меркаптаны, алифатические кислоты и другие соединения, делающие воду непригодной для питья и ядовитой для гидробионтов.

На формирование химического состава вод водохранилищ значительное влияние оказывают процессы самоочищения. Возможности водоема к самоочищению определяются такими процессами, как:

- скорость седиментации дисперсных частиц дисперсной фазы;
- уменьшение концентрации загрязнителей в ходе разбавления вод;
- интенсивность деструкции сложных органических веществ.

*Седиментация* (осадконакопление) в водохранилищах приводит к уменьшению цветности и минерализации, снижению бактериальной загрязненности, осветлению воды, а также способствует постепенному уменьшению запаха, который может появляться в ходе распада органических веществ. В этом случае водохранилища можно сравнить с огромными отстойниками.

*Фактор разбавления* в ходе процессов самоочищения водохранилищ имеет меньшее значение, чем для рек. В водохранилищах нередко образуются застойные участки, куда проникновение питающих речных вод ограничено. Это приводит к тому, что в придонных слоях, на глубине 3-5 м, возникает дефицит

кислорода, и процессы самоочищения ослабляются. Поэтому самоочищение водохранилищ за счет разбавления вод ограничено.

*Разложение органических веществ* также способствует самоочищению вод. Активную роль в этих процессах играют микроорганизмы. При их участии сложные органические соединения преобразуются в низкомолекулярные минеральные вещества и воду. Чем больше гидробионтов обитает в водоеме, тем интенсивнее протекают процессы самоочищения.

Кроме того, на процессы самоочищения оказывают влияние температура воды, степень перемешивания водных масс и насыщенность их кислородом. Так, например, скорость самоочищения в водах Братского водохранилища, Байкала и других водоемах Севера и Сибири намного ниже, чем в водохранилищах у берегов Волги, Дона, Днепра. Следует отметить, что в широких участках водохранилищ деструкция органических веществ происходит примерно в 2-3 раза медленнее, чем в узких, где скорости течения более высокие. Отрицательное воздействие на процессы самоочищения оказывает тепловое загрязнение, связанное с поступлением теплообменных вод от электростанций. Такие особенности водохранилищ, как небольшие глубины, низкая проточность, наличие застойных зон, способствуют накоплению в водах загрязняющих веществ, поступающих со сточными водами. Нередко в донных отложениях водохранилищ встречаются зоны с высокой концентрацией различных токсических веществ, способных вызывать процессы вторичного загрязнения воды. Вследствие усиливающегося антропогенного загрязнения процессов самоочищения становится недостаточно для поддержания высокого качества воды.

### **Вопросы для самоконтроля**

1. В чем заключаются основные отличия проточных и бессточных озер?
2. Как изменяется роль грунтового питания с увеличением размеров озера?
3. Какими факторами объясняется аномально низкая минерализация оз. Балхаш?

Рекомендуемая литература: [1, 3, 4].

## 2.6 Гидрохимия океанов и морей

*Факторы, определяющие особенности морских вод. Содержание в водах Мирового океана главных ионов. Соленость морской воды. Основные химические процессы, происходящие в Мировом океане. Биогенные элементы, микроэлементы и растворенные газы морских вод. Особенности гидрохимического режима внутренних морей.*

Одной из главных особенностей морей и океанов является исключительно большой объем водной массы, формирующий непрерывную водную оболочку Земли, окружающую материки и острова, – Мировой океан. Об общих размерах этих водных объектов, можно судить по тому, что они занимают 70,8% земной поверхности и составляют 94% гидросферы. При этом максимальная глубина океанов может достигать 10 км. Еще одна характерная черта, определяющая формирование состава вод Мирового океана, заключается в том, что убыль морских вод происходит только за счет испарения. Непрерывное поступление значительных количеств минеральных веществ со стоком создает благоприятные условия для накопления солей в океане.

Мировой океан представляет собой единое целое. Обмен между его частями осуществляется сложной системой вертикальных и горизонтальных перемещений, создающих непрерывный обмен воды (приливно-отливные движения, дрейфовые течения, ветровые волны). Эти факторы определяют основные особенности морских вод:

- высокую минерализацию;
- однородность химического состава;
- стабильность химического состава в течение длительного времени.

Накапливая воды рек, моря аккумулируют те элементы, которые в них содержатся. Поэтому состав морской воды отличается от химического состава речных вод менее широким диапазоном минерализации, разнообразием идентифицированных химических веществ, иным соотношением между

главными ионами. Так же как и в других природных водах, в морской воде можно выделить основные составляющие ее химического состава: главные ионы, биогенные элементы, микрокомпоненты, растворенные газы.

**Содержание главных ионов.** Минерализация открытых морских акваторий составляет в среднем около 35 г/кг и определяется содержанием главных ионов. Следует отметить, что минеральный состав морской воды значительно отличается от содержания ионов в водах рек. Так морские воды в наибольших количествах содержат  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Na}^+$ , которые преобладают над другими ионами (в среднем 45% и 38% соответственно). Содержание главных ионов в морских водах можно представить в виде следующих последовательностей:

для анионов –  $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$

для катионов –  $\text{Na}^+ + \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$ .

Интенсивный водообмен и огромные объемы воды океанов, мало подвержены влиянию локальных изменений, поэтому отличительной особенностью морских вод является постоянство состава главных ионов. Незначительные колебания величины общей минерализации морских и океанических вод практически не влияют на соотношение главных ионов, т. к. их содержание изменяется пропорционально. Это позволяет оценить количество главных ионов по содержанию одного из них. Для характеристики солевого состава морской воды, как правило, используют содержание ионов  $\text{Cl}^-$ .

Из главных ионов в морской воде наименее стабильно содержание гидрокарбонат- и карбонат-ионов ( $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ), которые хотя и выносятся реками в достаточно больших количествах, наиболее легко выпадают в осадок. Отношение суммы ионов ( $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{CO}_3^{2-}$ ) к общей минерализации называется щелочным коэффициентом. Например, для Атлантического океана щелочной коэффициент равен 0,0662. Следует отметить, что это более или менее постоянная величина. Однако при опреснении морских вод за счет значительного речного стока количество  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  может резко увеличиться, следовательно, возрастет и щелочной коэффициент.

Содержание  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Na}^+$  в морской воде нельзя объяснить, только испарением влаги. Для объяснения этого явления многими исследователями (Хент, Зюсс, Беккер и др.) было высказано предположение о высокой солености вод океана уже на начальной стадии его формирования. Такое количество некоторых элементов (Cl, S, B и др.) не могло накопиться в морских водах только в ходе выветривания массивных горных пород и выноса их материковым стоком. Часть ионов должна была уже присутствовать в водах первичного океана. Кроме того, некоторое количество ионов хлора и натрия могло попасть в воды Мирового океана в результате вулканической деятельности. По подсчетам А. П. Виноградова примерно половина поступивших в воды Мирового океана солей попала в него в результате выветривания изверженных пород и такое же количество – вследствие вулканической деятельности. Из расчетов, представленных В.М. Гольдшмидтом, следует, что в 1 кг океанических вод содержится 19,3 г хлора, 0,88 г серы и 6 мг бора. И только 0,29 г (Cl), 0,3 г (S) и 0,24 мг (B) приходится на долю веществ, поступивших в природные воды в ходе выветривания горных пород. Учитывая громадную массу вод Мирового океана, изменения, происходящие в его ионном составе, могут быть обнаружены только лишь через тысячелетия. Так например, для того чтобы под влиянием современного материкового стока содержание ионов хлора в Мировом океане изменилось на 0,02‰ необходимо около 3200 лет.

**Соленость морской воды.** Постоянство соотношения между главными ионами позволяет производить расчет солености воды по содержанию одного из ионов. Определение истинной солености, т.е. суммы всех ионов, содержащихся в пробе воды, сопряжено со значительными трудностями, поэтому при характеристике солесодержания в морской воде чаще всего пользуются значениями солености по Серенсену (S), которая определяется как сумма солей (в г) в 1 кг природной воды. Пробу воды выпаривают, а затем высушивают. Температуру сухого остатка доводят до 480 °С. При этом все карбонаты превращаются в оксиды, галоген-ионы заменяются на хлор, а органические вещества полностью сжигаются. Получающиеся значения хорошо

воспроизводятся и для океанических вод, обычно, не отличаются от истинной солености более чем на 0,25‰.

Соленость вод океанов и открытых морей можно оценить, зная содержание в них  $Cl^-$ . В результате сопоставления большого числа данных по содержанию хлорид-ионов ( $Cl^-$ ), наиболее легко определяемых в морской воде, и показателя солености в водах Мирового океана международным соглашением установлена следующая зависимость:

$$S = 0,030 + 1,80655C_1, \text{ где} \quad (2.2)$$

где  $S$  – соленость, ‰;

$C_1$  – содержание хлорид-ионов, ‰

Так для океанических вод со средней соленостью 35‰ содержание хлорид-ионов составляет 19,374‰. А удельный вес ( $\rho$ ) – масса воды при 17,5 °С, отнесенная к массе дистиллированной воды того же объема – равен 1,02813. Солевой баланс вод Мирового океана складывается из элементов расхода и прихода. Величина солености вод Мирового океана может уменьшаться под влиянием следующих процессов:

- притока больших объемов пресных материковых вод (поверхностных и подземных);
- обильного таяния льдов;
- поступления значительных количеств атмосферных осадков;
- выпадения солей в осадок.

К процессам, приводящим к повышению солености вод морей и океанов, относят:

- интенсивное испарение влаги;
- активное растворение осадков и горных пород;
- поступление большого количества продуктов вулканической деятельности;
- высокую скорость минерализации органических веществ;

– значительное льдообразование.

Происходящие при этом изменения солености природных вод практически не влияют на соотношение главных ионов (кроме  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{CO}_3^{2-}$ ). В результате воды Мирового океана, имея более или менее постоянный ионный состав, могут быть неоднородными по величине солености. Соленость вод может отличаться не только в различных морях, но и в отдельных морских зонах, а также на разных глубинах одной и той же акватории. На величину солености морских вод оказывают влияние различные климатические условия, существующие течения, географические особенности. Максимальная соленость наблюдается в Персидском заливе и Красном море ( $S > 40\text{‰}$ ) – районах, обладающих исключительно сухим климатом и почти полным отсутствием материкового стока. Значительных величин достигает соленость вод (35-37‰) в тропических широтах, где испарение влаги происходит особенно интенсивно. Однако немного севернее экватора, обильные осадки и штилевая погода способствуют снижению солености до 34‰. В высоких широтах северного и южного полушарий, где испарение влаги незначительно, а при таянии ледников образуется много пресной воды, соленость морских вод находится в пределах 30-34‰. Этот показатель особенно снижается в северных широтах, где обособленность суши приводит к изоляции от южных течений, а таяние льдов и мощный приток великих сибирских рек способствует опреснению. Проникновение холодных течений в южные широты понижает соленость поверхностной воды океана (холодное Лабрадорское течение у о. Ньюфаундленд), а проникновение теплых течений в северные, наоборот, способствует повышению солености (течение Гольфстрим у о. Шпицберген).

При распределении солености по глубине, наблюдается зависимость от плотности воды, на которую влияет не только содержание солей, но и температура, а на больших глубинах – еще и давление. Как правило, при повышении глубины соленость возрастает. Но при сильном прогреве морских вод увеличение солености за счет испарения компенсируется уменьшением

плотности, происходящем при повышении температуры, и с глубиной соленость уменьшается. При охлаждении это состояние легко нарушается, и слой воды с более высокой соленостью опускается вниз до слоев воды с соответствующей плотностью. Поэтому повышенная соленость может одновременно наблюдаться как в поверхностном слое, так и на глубине. При этом положение слоев будет достаточно устойчивым, так как плотность воды у поверхности при более высокой температуре, будет ниже, чем в глубинном слое. Это явление постоянно наблюдается в океанах из-за горизонтальных глубинных течений. Так, например, в Атлантическом океане наиболее прогретый поверхностный слой (до 200 м) имеет наибольшую соленость вследствие испарения влаги. Тогда как соленость глубинных зон может изменяться в зависимости от происхождения водных масс. Воды, формирующиеся из антарктических вод с низкой температурой и малой соленостью, чередуются с североатлантическими водами с высокой температурой и большой соленостью. Таким образом, наблюдается вертикальное распределение солености по продольному профилю Атлантического океана.

**Основные процессы, происходящие в Мировом океане.** Процессы, влияющие на химический состав природных вод, можно разделить на:

- *физические* – изменение температуры, давления, испарение, конденсация;
- *физико-химические* – адсорбция, десорбция, коагуляция;
- *химические* – растворение горных пород, выпадение осадков при взаимодействии ионов;
- *биохимические* – аккумуляция элементов, поглощение и выделение газов гидробионтами.

Вещества, выносимые материковым стоком в океан, подвергается значительным изменениям. При перемешивании речных вод с морскими, более богатыми электролитами, уже в приустьевых зонах может происходить коагуляция механических взвесей и органических веществ. Изменяется содержание газов, растворимость которых в пресной воде выше, чем в морской, а также биогенных элементов, находящихся в речной воде в значительных

количествах.

Осаждение солей из морской воды может происходить в результате значительного повышения их концентрации в ходе испарения. При существующих соленостях из морской воды выделяется только  $\text{CaCO}_3$ . Несмотря на то, что основная часть ионов речного стока, поступающего в океан, представлена  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{Ca}^{2+}$ , их содержание в морской воде является наименьшим. Это объясняется изменением соотношения ионов, участвующих в карбонатном равновесии. Так при возрастающей общей концентрации различных ионов коэффициент активности карбонат-иона  $\text{CO}_3^{2-}$  уменьшается гораздо быстрее, чем коэффициент активности гидрокарбонат-иона  $\text{HCO}_3^-$ . В этом случае концентрация ионов увеличиваются в соответствии с уменьшением коэффициентов активности, и часть  $\text{HCO}_3^-$  превращается в  $\text{CO}_3^{2-}$ . При наличии в морской воде ионов  $\text{Ca}^{2+}$ , повышение содержания  $\text{CO}_3^{2-}$  ограничивается произведением растворимости карбоната кальция, и часть ионов  $\text{CO}_3^{2-}$  осаждается в виде  $\text{CaCO}_3$ . Выпадение осадка может затрудняться легкостью образования пересыщенных растворов  $\text{CaCO}_3$ . С другой стороны, уменьшению содержания  $\text{CaCO}_3$  способствуют гидробионты, активно извлекающие его из воды для построения скелета. При богатстве видового состава морских организмов, особенно в южных широтах, их роль настолько велика, что большая часть донных отложений  $\text{CaCO}_3$  имеет органогенное происхождение (известняки, мел, месторождения кораллов). Таким образом, насыщенность морской воды карбонатом кальция ( $\text{CaCO}_3$ ) зависит от следующих факторов: количества ионов  $\text{Ca}^{2+}$ , суммарного содержания ионов  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{CO}_3^{2-}$ , общего содержания ионов, величины рН и температуры. При  $\text{pH} > 7,9$  поверхностные океанические воды, как правило, насыщены  $\text{CaCO}_3$ . Морские воды в тропических широтах, пересыщены  $\text{CaCO}_3$ . Напротив, глубинные воды океана с низкими значениями рН бедны карбонатом кальция. Характерно, что в впадинах океанических впадин на очень больших глубинах, где скапливается значительное количество двуокси углерода,  $\text{CaCO}_3$  практически отсутствует

Следует отметить, что осаждения карбоната магния ( $\text{MgCO}_3$ ) из морских

вод практически не происходит. Присутствие  $MgCO_3$  в донных отложениях карбоната кальция можно объяснить обменными реакциями между карбонатами, находящимися в растворе и в осадках.

Морские осадки и илы, вступая в обменные реакции с растворенными ионами, обогащают природные воды катионами. Так при высоких концентрациях в воде  $Na^+$  и преобладании во взвешях кальция и магния, моря обогащаются  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$ , что, по-видимому, является одной из причин следующего соотношения ионов в водах Мирового океана:  $Ca^{2+} + Mg^{2+} > HCO_3^- + SO_4^{2-}$ .

Другим важным фактором уменьшения суммарного количества ионов в океанических водах является образование залежей солей при испарении влаги в заливах и лагунах, практически изолированных от океана. Примером такого естественного испарителя при засушливом климате может служить залив Кара-Богаз-Гол с соленостью до 180‰. Годовой вынос солей из Каспийского моря в этот залив составляет примерно  $2,6 \cdot 10^8$  т, что соответствует количеству речных солей, поступающих в Каспий в течение 3,7 лет (по С. В. Бруевичу). Подобную роль играют крымские приморские лиманы (Сиваш и др.) и множество других заливов и лагун. Таким образом, между Мировым океаном и сушей непрерывно протекает круговорот легко растворимых солей, в результате которого происходит дифференциация солей по их растворимости – карбонаты преобладают на суше, а сульфаты и хлориды – в океане.

**Биогенные элементы.** *Соединения азота* могут присутствовать в водах Мирового океана в виде нитрат-ионов ( $NO_3^-$ ), нитрит-ионов ( $NO_2^-$ ) и ионов аммония ( $NH_4^+$ ). Основным источником пополнения морских вод  $NO_3^-$  является процесс нитрификации. Однако часть нитрит-ионов может поступать в морские воды с речной водой и атмосферными осадками. В зависимости от количества фитопланктона, содержание  $NO_3^-$  может изменяться в морских водах в достаточно широких пределах – от полного отсутствия до нескольких сотен  $мг/м^3$ . Размеры верхнего слоя с минимальным содержанием  $NO_3^-$  для различных

морей зависят не только от интенсивности его потребления, но и от степени перемешивания водных масс конвекционными токами и волнением. На высоких глубинах, в отличие от верхних зон, происходит обратный процесс регенерации  $\text{NO}_3^-$  в ходе деградации поступающих органических останков, поэтому содержание нитрат-ионов в глубинных водах возрастает. С интенсивностью развития фитопланктона связывают и сезонные изменения содержания  $\text{NO}_3^-$ . Летом содержание  $\text{NO}_3^-$  минимально. Причем эти процессы затрагивают лишь поверхностные слои воды (50-200 м). В зимний период, с уменьшением интенсивности развития фитопланктона и проникновением волнений до глубинных слоев, содержание  $\text{NO}_3^-$  возрастает и выравнивается по глубинам. На изменения содержания  $\text{NO}_3^-$  в глубинных слоях влияет как интенсивность процессов *нитрификации* и *денитрификации*, так и активность перемещения водных масс. Поступление нитрат-ионов в верхнюю зону морских вод происходит весьма медленно, очевидно, что  $\text{NO}_3^-$ , образующийся в самых придонных слоях, надолго исключается из круговорота азота. *Содержание  $\text{NH}_4^+$*  в морских водах значительно меньше, чем  $\text{NO}_3^-$  и, как правило, не превышает 30 мг/м<sup>3</sup>. В его распределении не наблюдается стабильной закономерности. Отмеченное, рядом исследователей повышенное содержание  $\text{NH}_4^+$  в верхних слоях морских вод, по-видимому, связано с усилением глубинных процессов нитрификации. *Ионы  $\text{NO}_2^-$*  содержатся в морской воде в весьма ограниченных количествах – в пределах нескольких мг/м<sup>3</sup>, часто уменьшаясь до нуля (в зимний период) и редко повышаясь до 10 мг/м<sup>3</sup>. Так как  $\text{NO}_2^-$ , чаще всего, является промежуточным продуктом между  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{NO}_3^-$ , то его вертикальное распределение зависит от содержания этих ионов. Максимальное содержание  $\text{NO}_2^-$  отмечено в слоях, расположенных ниже *термоклина* (около 50-100 м).

*Соединения фосфора* присутствуют в морских водах в количествах, изменяющихся в широких пределах – от 0 до 100 мг/м<sup>3</sup>. Распределение фосфатов по глубинам аналогично распределению  $\text{NO}_3^-$ . Содержание фосфора в водах Мирового океана увеличивается с глубиной. Летом поверхностные слои (25-50 м)

практически не содержат  $\text{PO}_4^{3-}$ . Так же как и для нитратов, на присутствие фосфатов оказывает большое влияние их вынос с глубинными водами. Следует отметить, что регенерация фосфатов в глубинных водах протекает гораздо быстрее, чем нитратов. В осенне-зимний период, который характеризуется снижением интенсивности развития водных растений и поступлением фосфатов из глубин, поверхностные слои морских вод быстро обогащаются фосфором. Однако верхние слои субтропических и тропических вод практически не содержат фосфора на протяжении всего года. Напротив, в полярных водах зимой его содержание практически выравнивается по глубинам.

**Содержание кремния** в морской воде изменяется в широких пределах (от 200 до 1200 мг/м<sup>3</sup>) в связи с потреблением его диатомовыми водорослями. Сезонные колебания Si ограничиваются только верхними слоями воды в несколько сот метров, а в более глубоких слоях содержание кремния достаточно стабильно (800-1200 мг/м<sup>3</sup>). В Японском море глубинные воды содержат до 4000 мг/м<sup>3</sup> кремния.

**Содержание некоторых микрокомпонентов.** Содержание таких *щелочных металлов*, как рубидий и литий, в морской воде может достигать 150-200 мг/м<sup>3</sup>. Следует отметить, что в морских отложениях содержание этих металлов повышено, что, по-видимому, связано с поглощением их глинистыми частицами.

*Содержание бора в морской воде* прямопропорционально общему содержанию солей. Между его содержанием и количеством хлорид-ионов существует следующее соотношение:

$$B = 0,00024 \cdot C_1\%, \text{ где} \quad (2.3)$$

где B – содержание бора, ‰;

$C_1$  – содержание хлорид-ионов, ‰

Основными формами существования бора в морской воде являются  $\text{H}_3\text{BO}_3$  и  $\text{H}_2\text{BO}_3^-$ .

*Содержание  $Br^-$ ,  $I^-$  и  $F^-$  в морской воде* прямопропорционально общему содержанию солей. При содержании хлора 19 г/кг количество галогенов в морской воде примерно составляет (в мг/кг):  $Br^-$  – 65,  $I^-$  – 0,05 и  $F^-$  – 0,14.

*Содержание стронция* в морской воде может достигать 13,5 мг/л. Следует отметить, что атомное соотношение Sr:Ca в водах Мирового океана выше, чем в магматических и осадочных породах, что, по-видимому, объясняется накоплением  $Sr^{2+}$  в водах Мирового океана в силу лучшей растворимости  $SrCO_3$ , чем  $CaCO_3$ .

*Содержание бария ( $Ba^{2+}$ )* в морской воде ограничено присутствием  $SO_4^{2-}$ . Поэтому в литературе часто приводятся данные о его количествах только на основании растворимости  $BaSO_4$  без учета влияния других ионов.

*Содержание железа* в морской воде изменяется в широких пределах – от 20 до 200 мг/м<sup>3</sup>. Причем большая часть железа связана с органическими соединениями. Предполагается, что в составе фтористого железа находится только около 2 мг/м<sup>3</sup> железа. Железо активно потребляется водными организмами, и в период развития фитопланктона количество его значительно уменьшается.

**Растворенные в воде газы.** *Кислород.* Основным источником  $O_2$  в морских водах является, прежде всего, атмосферный кислород. *Факторами, регулирующими содержание кислорода в морских водах, являются температура, соленость и давление.* Поэтому среднее содержание  $O_2$  в поверхностных водных слоях близко к равновесию с атмосферой и, как правило, составляет от 4-5 мл/л (в Арктике) до 8 мл/л (в тропических широтах). Распределение кислорода по глубинам в значительной степени зависит от горизонтальных и вертикальных течений, а также величины волнения вод. Необходимо отметить, что в Атлантическом океане основная масса глубинных вод (ниже 1500 м) достаточно хорошо аэрирована и содержит кислорода более чем 5 мл/л, что соответствует примерно 70-90% насыщению. Такое содержание  $O_2$  в глубинных слоях океана объясняется проникновением антарктических и арктических холодных вод, содержащих значительные количества  $O_2$ . Низкие температуры воды, замедляющие окислительные процессы, также способствуют относительно

высокому содержанию  $O_2$  на таких глубинах.

Выше указанных глубин (200-1400 м) расположен слой, обедненный кислородом (1-4 мл/л и ниже). Низкое содержание кислорода является следствием усиленного его потребления в ходе окисления органических остатков при сравнительно высокой температуре. Верхняя, хорошо аэрируемая и богатая фитопланктоном зона (200-300 м), наиболее богата кислородом. Вместе с тем, содержание кислорода в этой зоне во многом определяется температурой воды, изменяющейся в течение года. При наличии термоклина хорошо аэрированным оказывается только самый верхний слой воды, находящийся выше температурного скачка. Эта закономерность часто нарушается в результате различного распределения фотосинтезирующего фитопланктона. Слой интенсивного фотосинтеза значительно изменяется в течение года и зависит от освещения и количества питательных веществ. Зона максимального фотосинтеза располагается на глубине до 50 м – в высоких и средних широтах. И может достигать 50-100 м – в экваториальных водах.

Часто в морских водах, под влиянием той или иной причины, наблюдается пересыщение кислородом. Это неоднократно отмечалось в поверхностных слоях Атлантического океана, где содержание  $O_2$  составляло 115% (В. Кнудсен), так и в Баренцовом море (до 120%, Н.М. Книпович). Под влиянием зимнего охлаждения (в высоких и средних широтах), сильного ветрового воздействия и опускания осолоненных поверхностных слоев (в экваториальных водах) содержание  $O_2$  выравнивается во всей верхней зоне. В тропических широтах западной части Тихого океана на глубинах 400-500 м, напротив, замечается понижение содержания  $O_2$  до 0,03 мл/л, (0,5% насыщения). В прибрежных зонах и мелких заливах, а также при штиле у поверхности моря в содержании  $O_2$  наблюдаются значительные суточные изменения.

*Содержание азота*, соответственно большему его парциальному давлению в атмосфере, в водах морей выше кислорода и при температуре  $0^\circ C$  и солености 35‰ достигает 14,4 мл/л. Распределение азота по глубинам в основном зависит от его растворимости и определяется физическими условиями. Однако, в некоторых

случаях, на содержание  $N_2$  могут влиять и биологические процессы. Понижение содержания молекулярного азота может происходить под действием азотфиксирующих бактерий, а повышение – в результате роста интенсивности процессов денитрификации.

*Двуокись углерода* присутствует в морской воде в очень малых концентрациях – в пределах десятых долей мл/л. Малое содержание  $CO_2$  в водах Мирового океана является результатом установившегося равновесия между  $CO_2$  в морской воде и  $CO_2$  в атмосфере. С глубиной содержание двуокиси углерода увеличивается, особенно в зонах, где водообмен затруднен (полузакрытые моря, впадины и пр.), чему способствует накапливание органических останков. Так в Атлантическом океане, у берегов Африки, на глубине около 400 м ( $pH = 7,65$ ), отмечено присутствие  $CO_2$ , в количествах превышающих содержание в атмосфере примерно в 4 раза. Важным источником  $CO_2$  в морских водах является материковый сток, характеризующийся значительным содержанием ионов  $HCO_3^-$ , превращение которых в  $CO_3^{2-}$  сопровождается выделением углекислого газа. В противоположность процессам, пополняющим количество  $CO_2$  в океане, происходит его активное потребление в верхних слоях (до 100 м) в процессе фотосинтеза. Интенсивность процессов поглощения или выделения  $CO_2$  определяется содержанием компонентов карбонатного равновесия ( $CO_2$ ,  $HCO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ) в морских водах, которое, в свою очередь, зависит от щелочности ( $HCO_3^- + CO_3^{2-}$ ), температуры, солёности,  $pH$  среды.

**Водородный показатель (pH)** морских вод зависит, главным образом, от парциального давления  $CO_2$ , и изменяется для вод Мирового океана в достаточно узких пределах. Для океанических поверхностных вод  $pH$  находится в пределах 8,1-8,3. При увеличении парциального давления  $CO_2$  с глубиной,  $pH$  воды уменьшается. Однако предельные величины для вод океана находятся в диапазоне 7,6-8,4. Для отдельных акваторий, с затрудненным водообменном, способствующим накоплению  $CO_2$ , значения  $pH$  могут быть более низкими, а для мелководных прибрежных участков – более высокими, чем указанные значения. В

зонах с заметным влиянием материкового стока, рН, как правило, несколько понижено. Хотя, в некоторых случаях, реки могут выносить воду, рН которой более высокий, чем морской воды. Сезонные изменения величин рН обычно соответствуют изменениям биогенных элементов, поэтому летом рН всегда выше, чем зимой.

Внутренними называют моря, глубоко вдающиеся в материк, водообмен которых с океаном ограничен или совсем отсутствует. При этом соленость таких водных объектов, а, в большинстве случаев, и состав ионов, отличаются от вод Мирового океана. Гидрохимический режим внутренних морей очень своеобразен, а влияние факторов, нарушающих однородность состава вод, проявляется наиболее сильно.

В глубоко вдающемся в материк *Красном море* наблюдается повышенная по сравнению с океаном величина солености (около 40-42‰). Это происходит из-за значительного преобладания испарения над притоком и осадками. Наоборот, во внутренних морях, находящихся под сильным воздействием материкового стока, наблюдается пониженная соленость. Так, например, соленость Балтийского моря составляет всего 8 ‰, причем она последовательно уменьшается к востоку. В восточной части Финского залива соленость воды вообще падает до 1-2‰. Пониженная соленость наблюдается в Белом (29-32‰), Черном (17-18‰) и Азовском морях (11-12‰), которые практически изолированы от океана и подвержены воздействию вод больших рек. Соленость Каспийского моря еще более низкая – от 3-4 ‰ (на севере) до 11-13‰ (на юге). Соленость Аральского моря сопоставима с Каспийским (в среднем 10-12‰). Неоднородность солености воды Аральского моря, обусловлена притоком речных вод и испарением.

Влияние материкового стока на внутренние моря не ограничивается только понижением их солености. Их воздействие нарушает однородность содержания отдельных главных ионов, вследствие чего в химическом составе вод внутренних водоемов наблюдаются отклонения от соотношения, которое свойственно водам океанов и открытых морей. Поэтому для многих внутренних

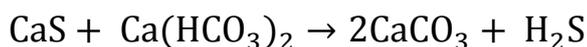
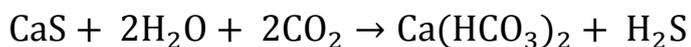
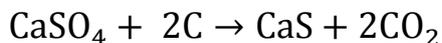
морей соотношения между соленостью и содержанием хлорид ионов отличается от такого соотношения для океанических вод и открытых морей. Величина отклонения *хлорного коэффициента* для внутреннего моря от океанического зависит от:

- степени его изолированности;
- размеров и химического состава вод речного стока;
- интенсивности и величины испарения.

Наиболее отличается от химического состава океанических вод Каспий, который только благодаря своим большим размерам и значительному притоку пресной воды не превратился в соленое материковое озеро. В ионном составе вод Каспия зафиксировано повышенное относительное содержание  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и, наоборот, понижение содержания  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Na}^+$ . По ионному составу Черное море, имеющее ограниченное сообщение с океаном, занимает промежуточное положение между океаном и Каспием. Еще большее различие в составе ионов, по сравнению с океаном, наблюдается в водах Аральского моря. Содержание в нем сульфат-ионов ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), достигающее 19%, дает основания предполагать, что на современный химический состав вод Аральского моря оказывает мощное влияние сильно минерализованный речной сток.

Изолированность внутренних морей от общей системы течений океанических вод создает затруднения в водообмене их глубин. Это, наряду с увеличенным воздействием вод материкового стока, объясняет специфический гидрохимический режим их глубоководной части, что особенно отражается на содержании растворенных газов и ионов, подверженных воздействию микроорганизмов. Ярким примером такого воздействия является Черное море, в котором отсутствие глубинных течений и интенсивной вертикальной циркуляции создает мало вентилируемую зону. Резкое уменьшение с глубиной содержания растворенного кислорода является характерной чертой вод Черного моря. Содержание  $\text{O}_2$  значительно падает начиная с глубин в 200 м и совершенно исчезает на глубине ниже 500 м. Следует отметить появление на глубине в 150 м

растворенного сероводорода ( $\text{H}_2\text{S}$ ), количество которого по мере удаления от поверхности возрастает до 5-6 мл/л. Появление  $\text{H}_2\text{S}$  обусловлено восстановлением сульфатов *десульфатирующими анаэробными бактериями* в присутствии органических соединений:



Появление сероводорода сопровождается уменьшением относительного содержания  $\text{SO}_4^{2-}$  и увеличением количества  $\text{HCO}_3^-$ .

Еще одной характерной особенностью глубинных вод Черного моря (более 200 м) является практически полное отсутствие нитрат-ионов  $\text{NO}_3^-$  и резкое повышение катионов аммония  $\text{NH}_4^+$ . Это связано с тем, что в глубинных водных слоях интенсивно протекающий процесс минерализации органических останков сопровождается процессом нитрификации. При этом образующиеся  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{NO}_2^-$  восстанавливаются до  $\text{NH}_3$ . Деструкцией органических соединений объясняется и резкое увеличение в глубинных водах минерального фосфора, количество которого в несколько раз превышает его содержание в водах океана. Слабое перемешивание глубинных слоев воды способствует неравномерности в вертикальном распределении ионов в Черном море. Неравномерность химического состава усиливается под влиянием опреснения поверхностных вод материковым стоком.

Аналогичная ситуация наблюдается в водах *Каспийского моря*. Однако более интенсивное перемешивание глубинных вод Каспия обуславливает сравнительную равномерность ионного состава и только содержание растворенных газов и биогенных элементов резко изменяется по вертикали. В водах Каспийского моря можно выделить две вертикальные зоны:

- от поверхности до 100 м – область обедненная биогенными элементами;
- от 100 м и ниже – область аккумуляции биогенных элементов.

Поверхностные воды характеризуются малым содержанием нитрат-ионов,

фосфора и кремния, особенно в зоне интенсивного фотосинтеза (выше 25-50 м). Глубинным водам, наоборот, свойственно повышенное содержание биогенных элементов (кроме  $\text{NO}_3^-$ ) и снижение количества  $\text{O}_2$ , которое в придонных водах южного Каспия исчезает полностью, наряду с этим появляется сероводород ( $\text{H}_2\text{S}$ ), хотя и в весьма малых количествах (до 0,29 мл/л).

Неоднородность химического состава вод *Аральского моря*, имеющего небольшие глубины, обусловлена влиянием материкового стока. *Неравномерное распределение ионов в Аральском море более заметно в горизонтальном направлении, чем в вертикальном.* Влияние вод материкового стока на внутренние моря проявляется в повышении парциального давления  $\text{CO}_2$ , которое из-за его интенсивно образования в ходе превращения  $\text{HCO}_3^-$  в  $\text{CO}_3^{2-}$ , обычно выше атмосферного. Таким образом, внутренние моря «отдают»  $\text{CO}_2$  в атмосферу, отличаясь этим от океана. Резкое изменение в ионном составе глубинных вод, главным образом, обеднение кислородом, наблюдается и в ряде других морей, имеющих нарушенный водообмен и низкую вентиляцию придонных слоев (Балтийское море, Панамский залив). Таким образом, отдельные моря существенно отличаются по своему гидрохимическому режиму от океана, и тем сильнее, чем более обособлены они от него.

### **Вопросы для самоконтроля**

1. Как определить показатель солености морских вод, зная содержание хлорид ионов?
2. Почему величина хлоридного коэффициента для внутренних морей отличается от этой величины для океанических вод?
3. Какими процессами, происходящими в Черном море, можно объяснить появление сероводорода на глубине от 150 м?

*Рекомендуемая литература: [3, 7, 8].*

## ТЕМА 3 ЗАГРЯЗНЕНИЕ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ

---

### 3.1 Общие сведения

Среди искусственных загрязнений водных объектов доминирующими являются:

- промышленные отходы;
- средства, используемые в сельском хозяйстве;
- хозяйственно-бытовые стоки;
- горюче-смазочные материалы, используемые водным транспортом.

*Дефицит чистой воды, обусловленный ухудшением ее качества, по данным ООН, является одной из основных проблем глобальной экологии. В России проблема чистой воды является достаточно острой, т.к. водные ресурсы на ее территории распределены крайне неравномерно. Основой российских водных ресурсов является речной сток, 90 % которого приходится на бассейны Тихого и Северного Ледовитого океанов. Средний годовой речной сток РФ составляет примерно 10 % общего мирового стока рек (около 4300 км<sup>3</sup>). Из общего речного стока России около 25% приходится на европейскую часть, а 75% – на Сибирь и Дальний Восток. Важно обратить внимание, что на бассейны Азовского и Каспийского морей, где проживает примерно 80 % всего российского населения, приходится менее 8 % общего объема годового стока рек.*

Следует отметить, что РФ обладает значительными запасами подземных вод, ресурс которых оценивается на уровне 230 км<sup>3</sup>/год. Из них примерно 15% приходится на Дальний Восток и Восточную Сибирь, 25 % – на Западную Сибирь и около 60% – на территорию европейской части России. В большей части водных объектов качество воды не отвечает нормативным требованиям. Основные реки – Дон, Кубань, Волга, Лена, Обь, Енисей – классифицируются как загрязненные. А их некоторые крупные притоки (Ока, Кама, Томь, Иртыш и др.) – как сильно загрязненные. В особых случаях природная вода может оказывать на гидробионтов токсическое воздействие.

### 3.2 Источники загрязнения водных объектов

*Консервативные и неконсервативные антропогенные загрязнения.*

***Особенности состава промышленных, сельскохозяйственных и хозяйственно-бытовых стоков. Тепловое и радиоактивное загрязнение водоемов. Факторы окружающей среды, усиливающие загрязнение природных вод.***

Наиболее часто встречающимися видами загрязнений водных объектов являются химическое и бактериальное, гораздо реже происходит механическое, тепловое и радиоактивное загрязнение водоемов. Химическое загрязнение может быть вызвано различными органическими (растворители, фенолы, пестициды, поверхностно-активные вещества и др.) и неорганическими (соли, кислоты, щелочи, шлаки) веществами. Так в реки и озера Сибири ежегодно сбрасывается примерно около 40 млн. т токсичных химических веществ. Загрязнения, вызванные влиянием на окружающую среду деятельности человека, называют антропогенными. В составе стоков, поступающих в водоемы, выделяют две основных группы химических соединений:

- *консервативные загрязнители* – вещества, с трудом вступающие в химическое взаимодействие, которые практически не поддаются биологической деградации (фенолы, пестициды, ионы тяжелых металлов).
- *неконсервативные загрязнители* – вещества, которые легко вовлекающиеся в природные процессы, происходящие в ходе самоочищения водоемов.

Главным источником антропогенного загрязнения природных вод являются *промышленные стоки*. Объем и степень загрязнения промышленных стоков во многом зависят от мощности предприятия, используемых технологий производства, а также степени очистки сточных вод. Наибольшее количество предприятий, сточные воды которых являются источниками загрязнения, относят к следующим отраслям промышленности: целлюлозно-бумажной, химической, металлургической, угольной, нефтедобывающей, энергетической, а также к машиностроению. В стоках предприятий могут присутствовать тяжелые металлы (свинец, кадмий, ртуть и др.), детергенты, нефтепродукты и другие токсичные соединения, достигающие в водоемах (особенно в замкнутых) опасно высоких уровней. Страшная трагедия, которая служит примером губительного воздействия промышленных загрязнений на экосистему водоема, произошла в Японии в 1956

г. Сброс отходов производства концерна «Тиссо» в воды залива стал причиной возникновения болезни Минамата у более, чем 100 тысяч человек, употребляющих в пищу рыбу, которая обитала в заливе. Сточные воды, содержащие селен, таллий, марганец, медь, свинец и ртуть, длительное время попадали по каналу в морскую воду залива. Результатом поражения токсичными соединениями тяжелых металлов (особенно метилртутью) стали нарушения слуха, зрения, а, в особо тяжелых случаях, паралич, сумасшествие и смерть. Следует отметить, что значительное количество цинка и меди может содержаться в сточных водах рудообогатительных фабрик и предприятий по производству пестицидов. Высокую опасность представляют фенольные соединения, входящие в состав сточных вод химических предприятий (коксохимические, лесохимические, анилиноокрасочные заводы).

Источником загрязнения природных вод могут служить *сельскохозяйственные стоки. Сток с сельскохозяйственных территорий может быть как поверхностным, так и почвенным.* Большая часть загрязнений поверхностных вод – это взвешенные вещества и биогенные элементы. Подземные воды, прежде всего, являются источником загрязнения водоемов пестицидами и ядохимикатами, которые применяют для борьбы с насекомыми-вредителями и сорняками. Многочисленными наблюдениями установлено, что ни один из хлорорганических пестицидов не закрепляется в пахотном горизонте почвы, а мигрирует в более глубокие слои (ДДЭ – до 200 см, фозалон – до 180 см, ДДТ и ГХЦГ – до 120 см от поверхности). В отдельных зонах орошения загрязненные воды могут проникать на глубину до 100 м и более. Химический состав стоков с сельскохозяйственных угодий во многом зависит от:

- условий полива;
- количества используемых удобрений
- состояния коллекторно-дренажной системы;
- степени и характера засоленности почв.

В связи с использованием различных удобрений, значительная часть

загрязнений, выносимых с сельскохозяйственным стоком, приходится на соединения азота и фосфора. Загрязнение водной среды фосфором минеральных удобрений невелико, из-за небольшой подвижности элемента. Однако при весеннем внесении удобрений на еще неоттаявшую почву, может произойти активное поступление фосфора в водоем.

Количество, содержащихся в стоках пестицидов определяются, главным образом, их устойчивостью. По степени *персистентности* наиболее стойкими являются хлорорганические пестициды (ДДТ, гексахлорциклогексан, хлордан и др.). Значительно менее устойчивы фосфорорганические соединения (метафос, карбофос, хлорофос и др.), которые полностью разрушаются в почве в течение 45-60 сут.

Увеличение эрозии почв при поливе и вспахивании сельскохозяйственных угодий и способствует выносу в водоемы значительных количеств минеральных веществ и взвешенных частиц, что приводит не только к загрязнению водных объектов, но и к усилению темпов их *эвтрофирования*. Эвтрофирующее воздействие связано с поступлением в водоем различных органических веществ и биогенных элементов, стимулирующих развитие отдельных групп организмов (в основном, бактерио- и фитопланктона), вызывающих «цветение» воды. В период «цветения» в водоеме резко падает содержание растворенного кислорода, повышается значение рН. Нарушение экологического равновесия нередко приводит к вторичному загрязнению водоема различными химическими веществами, являющимися продуктами метаболизма массовых видов гидробионтов. Наибольшее количество солей поступает в природные воды с орошаемых полей, расположенных в засушливых зонах.

Еще одним источником загрязнения водоемов являются *хозяйственно-бытовые сточные воды* – это *сточные воды из жилых и общественных зданий*, а также объектов коммунально-бытового назначения. Химические загрязнения, находящиеся в таких стоках, представляют, в основном, органические соединения, как растительного, так и животного происхождения. Следует отметить, что хозяйственно-бытовые сточные воды характеризуются

невысоким химическим, но ярко выраженным бактериальным загрязнением.

На гидрохимический режим водных объектов могут оказывать значительное влияние тепловые и атомные электростанции. Такое *тепловое загрязнение*, нарушая естественные процессы, часто приводит к эвтрофированию водоемов и изменению биотического круговорота. Кроме того, тепловое загрязнение водоемов может привести к усилению токсического воздействия на живые организмы других техногенных загрязнений. В РФ установлены предельные нормы повышения температуры водоемов при сбросе теплых вод. Для водоемов питьевого и культурно-бытового назначения температура среды в результате поступления теплых вод со стоками не должна повышаться более чем на 3 °С по сравнению с максимальной температурой, зафиксированной в этом водном объекте. Для водоемов рыбохозяйственного назначения в этот показатель зимнее время может быть превышен на 5 °С.

Особо следует выделить *радиоактивное загрязнение* водных объектов. Радиоактивные вещества, попадающие в природные воды, могут быть как природного, так и искусственного происхождения. Природная радиоактивность обусловлена присутствием т.н. *рассеянных элементов* – радия, урана, тория, радона, которые попадают в водоемы при соприкосновении воды с минералами, их содержащими. Степень радиоактивного загрязнения природных вод в этом случае обычно невелика. Кроме того, повышение радиоактивности водоема может быть вызвано изотопом  $^{40}\text{K}$ , который содержится в естественном калии в количестве 0,0119 %. Наиболее опасными являются долгоживущие изотопы, такие как стронций ( $^{90}\text{Sr}$ ) и цезий ( $^{137}\text{Cs}$ ) с периодами полураспада соответственно 29 лет и 33 года. Причиной загрязнения природных вод искусственными радиоактивными элементами, могут быть сточные воды предприятий атомной промышленности, а также научно-исследовательские, медицинские и другие учреждения, использующие в своей деятельности радиоактивные изотопы. Радиоактивные вещества в повышенной концентрации являются одним из наиболее опасных видов загрязнений, несущих угрозу не только поверхностным водам суши, но и всему Мировому океану. Радиоактивные

элементы, адсорбируясь на взвешенных частицах, вызывают радиоактивное загрязнение донных отложений. Повышенной радиоактивностью могут также обладать поверхностные пленки и пена на поверхности водоемов, особенно в застойных местах.

Возрастающее загрязнение воздушной среды также вызывает ухудшение качества поверхностных природных вод. Из воздуха в гидросферу могут поступать различные токсины, которые относятся как минеральным, так и органическим веществам. Особенно сильно воздух загрязнен в больших городах, где главным источником загрязнения атмосферы является автомобильный транспорт. Загрязнение водоемов могут усиливать *кислотные дожди* – осадки, pH которых ниже 5,6. Основными компонентами, снижающими водородный показатель осадков, являются оксиды серы и азота, а также хлористый водород. *Осадки, вызванные загрязнением окружающей среды, являются серьезной экологической проблемой.*

Кроме основных источников загрязнения гидросферы, увеличение антропогенной нагрузки может быть вызвано городскими ливневыми стоками, шахтными и рудничными водами, а также утечкой нефтепродуктов и химикатов при транспортировке. Поступление чужеродных химических веществ в водоемы может приводить к увеличению их концентрации в донных отложениях и паводковых водах, и, как следствие, возникновению вторичного загрязнения, связанного с образованием новых, иногда еще более вредных, химических соединений.

### **Вопросы для самоконтроля**

1. Какие стоки являются главным источником загрязнения природных вод?
2. От каких факторов зависит химический состав стоков с сельскохозяйственных угодий?
3. Какие химические вещества доминируют в сточных водах с орошаемых полей?

4. Какими особенностями состава характеризуются хозяйственно-бытовые стоки?

*Рекомендуемая литература: [1, 2, 6].*

### **3.3 Гидрохимия местного стока**

***Отличительные черты и генетические категории вод местного стока.***

***Склоновые, почвенно-грунтовые и грунтовые воды местного стока.***

***Особенности гидрохимической зональности и использование вод местного стока.***

*Местным стоком* называют сток, образующийся при выпадении атмосферных осадков (талых и дождевых вод), который имеет т.н. *временные водотоки* или протекает по овражно-балочной сети. Сократить количество таких вод невозможно.

Следует учитывать, что это достаточно большой ресурс пресной воды. В среднем годовой суммарный сток талой воды для всей засушливой зоны России составляет около 50-60 млрд. м<sup>3</sup>. Вместе с водами атмосферных осадков в местный сток поступают дренажные воды, а также воды, образующиеся в ходе поливки улиц и зеленых насаждений, работы фонтанов, влажной обработки территорий предприятий или населенных пунктов пр. Движение больших объемов воды происходит вдоль дорог, каналов, а также в участках пропускающих ливневые воды. *Отличительной чертой вод местного стока является периодичность их поступления и изменчивость химического состава.*

Часто воды местного стока загрязнены органическими и минеральными веществами, содержащимися в атмосфере, на предметах или грунте, с которыми они соприкасались. Местный сток появляется, главным образом, ранней весной (в период таяния снега), а также во время летних ливневых дождей. Его продолжительность, как правило, составляет несколько дней, максимум – один, два месяца.

Химический состав местного стока во многом зависит от того, в каких слоях почв и грунта заканчивается его формирование. В соответствии с этими

особенностями выделяют следующие *генетические категории* вод местных стоков:

- *склоновые*;
- *почвенно-грунтовые* – возникающие за счет временных водоносных пластов, которые образуются в периоды обильного увлажнения;
- *грунтовые*.

*Склоновый сток* состоит, в основном, из весенних талых вод еще не сформированных в водотоки и имеет зигзагообразную форму. Продолжительность склонового стока обычно совпадает с продолжительностью снеготаяния. Важной особенностью вод этой категории является то, что при их формировании наблюдаются наименьшие потери, в 3-4 раза меньше объема потерь природных вод речного стока того же водосборного бассейна. В некоторых географических зонах, например, в лесной зоне, склоновый сток, как правило, невелик или совсем отсутствует.

В ландшафтных зонах, в которых преобладают леса, большая часть снеговых и дождевых вод стекает, просачиваясь через почву. Эти *природные воды формируют почвенно-грунтовой сток (подповерхностный сток из зоны аэрации) и грунтовой сток (подземный сток более глубоких водоносных горизонтов)*. Следует отметить, что перераспределение вод между различными категориями может происходить в связи с изменениями влажности почвы и ее водоудерживающей способности.

При характеристике *гидрохимической зональности местного стока* необходимо выделить географический (горизонтальный) и геологический (вертикальный) типы. Условия питания таких вод изменяется в соответствии с закономерностями зональности климата или ландшафта (растительности, особенностей выветривания и почвенного покрова и т.д.). *В соответствии с горизонтальной гидрохимической зональностью маломинерализованные гидрокарбонатные воды сменяются высокоминерализованными хлоридными водами*. Так на севере России воды местного стока отличаются слабой минерализацией. В этой зоне преобладают *гидрокарбонатно-кремнеземные воды*.

На склонах Русской равнины наиболее часто встречаются гидрокарбонатно-кальциевые воды слабой или умеренной минерализацией (от 0,2 до 0,5 г/л). Содержание сульфат-ионов и хлорид-ионов в этих водах незначительно. Воды с повышенной минерализацией (0,5-1,0 г/л) преобладают на юге РФ, в ее черноземно-степной части. Эта зона совпадает с областью неустойчивого увлажнения, в водах увеличивается содержание хлоридов и сульфатов, поэтому в некоторых местностях воды местного стока характеризуются как хлоридно-сульфатные. Еще южнее – в степях, полупустынях и пустынях – зональными являются воды *континентального засоления*. Эти природные воды являются сульфатно-хлоридными или хлоридно-сульфатными, которым свойственна достаточно высокая минерализация. В горных районах Сибири, Кавказа и Крыма, где обычно выпадает много атмосферных осадков, преобладает зона гидрокарбонатно-кальциевых вод с умеренной или слабой минерализацией. Следует отметить, что зона сульфатных вод местного стока в природе отсутствует. В процессе естественного испарения сульфаты участвуют в образовании сульфатно-гидрокарбонатных, гидрокарбонатно-сульфатных, а также хлоридно-сульфатных или сульфатно-хлоридных вод. При этом стадия сульфатных вод не достигается. Воды с преобладанием сульфат-ионов являются азональными, т.е. относятся к таким водам, которые не подчиняются правилам зональности. К азональным относятся также воды, находящиеся под влиянием рудных месторождений и нефтегазоносных участков, которые значительно отличаются от других вод не только соотношением главных ионов, но и органическим, микрокомпонентным, газовым и микробиологическим составом. В связи с усилением антропогенного воздействия, появилась группа азональных вод, возникающая в районах сброса промышленных стоков и искусственного орошения.

В виду неравномерного распределения водных ресурсов, некоторые регионы РФ испытывает острый дефицит в воде. Поэтому эффективное использование водных ресурсов, в том числе и за счет вод местного стока, является крайне важным. Местный сток можно использовать на значительной

территории РФ – от зоны с устойчивым снежным покровом до сухих и полузасушливых степей. Такие водные ресурсы целесообразно задерживать на месте их образования при помощи создания гидротехнических сооружений – прудов, лиманов, водохранилищ. В настоящее время накоплен богатый опыт использования местных стоков, с учетом рельефа местности, химического состава природных вод и других особенностей. В зависимости от происхождения, *лиманы* можно разделить на *естественные*, которые представляют собой природные понижения, затопляемые водами местного стока без вмешательства человека, и *искусственные*, создаваемые системой земляных оградительных валов или плотин с учетом рельефа местности. Лиманы, созданные одним валом или дамбой, называются простыми или одноярусными. Несколькими рядами валов или дамб образуются ярусные лиманы. Их затопление происходит с верхнего яруса при движении потока воды через специально обустроенные *водовыпуски* оградительных валов или через *водообходы*. Искусственные лиманы наиболее целесообразно устраивать на склонах, в пологих балках или замкнутых понижениях вдали от населенных пунктов. Стоит отметить, что создание таких водоемов не требует больших материальных затрат. По глубине наполнения водой лиманы разделяют на:

- *мелководные* – средняя глубина затопления 0,25-0,4 м;
- *глубоководные* – глубина заполнения от 0,4 до 2 м.

Наиболее перспективным является переход к мелководным ярусным лиманам, которые позволяют максимально использовать *земляные водообходы*, без дополнительных специальных сооружений. Их преимущества, в отличие от глубоководных, заключаются в более равномерном распределении воды и отсутствии заболоченных участков.

*Задерживание талых вод* позволяет повысить не только *лагооборот местности*, но и грунтовое питание рек. Однако, в некоторых случаях, это может привести к снижению водности природных водоемов и уменьшению запасов воды в водохранилищах. Для эффективного использования вод местного стока составляют экономически обоснованные бассейновые схемы. Для этого

определяют баланс водных ресурсов бассейна, т.е. расход (водопотребление) и приход воды, который определяют с помощью гидрологических расчетов. Определяют возможный дефицит воды в отдельных частях бассейна, после чего проектируют мероприятия по регулированию местного стока.

### **Вопросы для самоконтроля**

1. Какими особенностями характеризуются воды местного стока?
2. От чего зависит перераспределение вод местного стока между различными генетическими категориями?
3. Как меняется химический состав вод в соответствии горизонтальной зональностью?

*Рекомендуемая литература: [4, 2, 8].*

### **3.4 Гидрохимическая характеристика водосборов**

*Поверхностные водотоки. Поверхностный, подземный, сточный и бессточный водосборы. Градация рек по площади водосбора. Типы рек в зависимости от особенностей рельефа водосбора. Трансформация химического состава природных вод на водосборной площади.*

Осадки и восходящие подземные потоки, попадая на поверхность земли, собираются в понижениях рельефа и под действием силы тяжести стекают в направлении понижения местности (уклона). Так образуются *поверхностные водотоки*, которые, в зависимости от их размеров и физико-географических условий местности, могут быть постоянными или временными. В *постоянных водотоках* движение воды происходит на протяжении всего года (или большей его части), во *временных водотоках* движение воды наблюдается меньшую часть года. Система, состоящая из постоянных и временных водотоков, образует русловую сеть. В свою очередь *русловая сеть* определенной территории вместе с расположенными на ней озерами образует *гидрографическую сеть*.

Каждый поверхностный водный объект суши имеет свою область питания – водосбор (или водосборный бассейн, водосборную площадь). Иными словами,

водосбор – это часть земной поверхности, а также почва, грунт и горные породы, откуда вода поступает к данному водному объекту. Самый большой водосборный бассейн, питающийся, в основном, за счет дождевых вод имеет р Амазонка (Южная Америка). Это площадь, составляющая почти 7180 тыс. км<sup>2</sup>, что сопоставимо с размерами Австралии. Водосбор Амазонки включает 15 тыс. притоков – это одна пятая часть всех мировых рек. В Евразии наиболее крупные водосборы имеют реки: Лена (2490 тыс. км<sup>2</sup>), Енисей (2580 тыс. км<sup>2</sup>), Обь (2990 тыс. км<sup>2</sup>).

*Водосборная площадь состоит из следующих разновидностей, которые определяют тип питания того или иного водотока:*

- *поверхностный водосбор* – участок земли, с которого вода поступает в водный объект путем свободного стекания (ручьи и реки с дождевым, снеговым, ледниковым питанием);
- *подземный водосбор* – слой почвы (грунта), из которого влага путем фильтрации поступает в водный объект, как правило, это родниковые воды.

В зависимости от связи с Мировым океаном водосборные площади делят на две категории:

- *сточный водосбор*, водоток которого поступает в море или океан;
- *бессточный водосбор*, водоток которого поступает в реки, а также в озера или изолированные моря (Каспийское, Аральское, Мертвое), либо водоток уходит в песок пустынь.

Условные границы, отделяющие территорию, с которой один водный объект получает питание, называют водоразделом. В большинстве случаев водораздел определяется рельефом местности. В горных районах он совпадает с высокими горными цепями. Иногда стоки воды с высоких участков местности по разным склонам могут поступать в соседние водосборные бассейны. В равнинных областях водораздел, как правило, проходит по наиболее возвышенным точкам, в некоторых случаях – по болотам и озерам (деление вод). С одной стороны таких участков озерные (или болотные) воды стекают в один водоем, а с другой – в

другой. Так, например, заболоченные участки на Валдайской возвышенности питают одновременно бассейны двух рек – Волги и Западной Двины.

Главный водораздел обладает наибольшей протяженностью и проходит по четырем континентам: Южной и Северной Америке, Африке и Азии. Он делит всю территорию суши на две зоны: одна – со стоком рек в Атлантический и Северный Ледовитый океаны (60% от общего внешнего стока), а вторая – со стоком рек в Тихий и Индийский океаны (40% от общего внешнего стока). Второстепенные водоразделы находятся внутри материков. Они отделяют водосборные бассейны Тихого, Индийского, Атлантического и Северного Ледовитого океанов. На территории России из самых больших водоразделов можно выделить Валдайскую возвышенность, отделяющую бассейны рек Волга, Западная Двина и Днепр, а также Уральские горы, которые являются границей водосбора р. Волга, Обь, Урал. Следует учитывать, что атмосферные осадки и грунтовые воды создают большие реки не сразу. Вода вначале собирается в небольшие потоки, потом – в ручьи, которые, объединяясь, образуют реки.

По площади водосбора реки делятся на:

- *большие* – реки, имеющие бассейны водосбора площадью более 50 тыс. км<sup>2</sup>, располагающиеся в нескольких физико-географических зонах и характеризующиеся гидрологическим режимом, который отличается от режима рек каждой зоны в отдельности;
- *средние* – реки, имеющие бассейны водосбора площадью от 2 до 50 тыс. км<sup>2</sup>, располагающиеся в одной физико-географической зоне и характеризующиеся гидрологическим режимом, который соответствует режиму рек этой зоны;
- *малые* – реки, имеющие бассейны водосбора площадью 1-2 тыс. км<sup>2</sup>, располагающиеся в одной физико-географической зоне и характеризующиеся гидрологическим режимом, который находится под влиянием местных *азональных факторов* и поэтому отличается от режима рек этой зоны.

Сток малых рек может отсутствовать в течение непродолжительного времени.

В соответствии с особенностями рельефа водосбора реки делят на:

- *равнинные* – реки, русло которых расположено на низменностях и равнинах, имеющих высоту до 300-500 м над уровнем моря и малые уклоны (5-6 ‰);
- *полугорные* – реки, русло которых расположено в местностях с высотами 500-800 м над уровнем моря и уклоном 15-20 ‰.
- *горные* – реки, русло которых расположено на хребтах и нагорьях с высотами более 800 м и уклоном более 20 ‰.

С преобразованиями воды на водосборной площади связан важнейший этап формирования химического состава вод суши. Так от поверхностного водосбора, зависит характер питания многих рек. Снеговое питание обуславливает малую минерализацию речных вод, в которых преобладают гидрокарбонат-ионы ( $\text{HCO}_3^-$ ) и катионы кальция ( $\text{Ca}^{2+}$ ). Это объясняется тем, что талые воды способны растворять только те соли, которые находятся в самых верхних слоях почвы, поэтому степень минерализации вод во время половодья во многом зависит от погоды, предшествующей выпадению снега. Так, если осень была сухой, то у поверхности грунта или почвы могут скапливаться соли. Напротив, при дождливой осени, они будут бедны солями. Дождевое питание также обуславливает малую минерализацию речных вод, но, как правило, более высокую, чем при снеговом питании. Так же как и при снеговом питании, в дождевом питании важную роль играет погода, предшествующая выпадению дождей. Если погода была сухой в течение продолжительного времени, то соли накапливаются на поверхности почвы вследствие испарения влаги. И, наоборот, в дождливую погоду поверхность почв и грунтов хорошо промывается. Ледниковое и горно-снеговое питание также определяет малую минерализацию речных вод. Этот тип характерен для высокогорных областей с сильным увлажнением. Грунты и почвы таких территорий хорошо промываются, следовательно, бедны солями.

Поступившие на водосборную площадь атмосферные осадки просачиваются через почву и формируют поверхностные или грунтовые стоки.

Различают следующие категории стоков:

- поверхностно-склоновые;
- почвенно-поверхностные (воды ручейной сети);
- почвенно-грунтовые (зоны аэрации);
- грунтовые.

В природе они тесно связаны и зачастую бывает затруднительно отделить одну категорию стоков от другой. Важно отметить, что химический состав воды, покидающей водосборный бассейн, значительно отличается от химического состава тех вод, которые поступают в виде осадков. Это происходит в ходе процессов адсорбции и реакций ионного обмена. В таком обмене с почвами преобладает *катионный обмен* ( $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  и пр.). Среди представленных катионов наиболее активен кальций. Особенно значимым является обмен ионов водорода, приносимых дождями, которые активно обмениваются на катионы металлов. Механизмы *анионного обмена*, включающие обмен  $PO_4^{3-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ , аналогичны механизмам катионного обмена. Однако в большинстве случаев почвы характеризуются значительно меньшей способностью адсорбировать анионы, чем катионы. Эти процессы могут играть существенную роль только при рН выше 7.

Процессы химического выветривания также могут оказывать определенное влияние на формирование химического состава почвенных вод. Интенсивность этих процессов зависит от устойчивости минералов к выветриванию, скорости их растворения, а также продолжительности контакта вод с почвами. В ходе взаимодействия стоков с растениями и их останками, как правило, происходит рост их минерализации. Этот процесс сопровождается повышением содержания таких ионов, как  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $SO_4^{2-}$ . Количество растворенных органических соединений также увеличивается. Наиболее интенсивно эти процессы протекают в периоды цветения и листопада. Следует отметить, что минерализация и жесткость всех категорий поверхностных грунтовых вод увеличиваются с севера на юг. В то время как закономерности изменения содержания в них органических веществ выражены меньше.

Кроме физико-химических процессов, влияющих на состав вод, попавших в почву, следует выделить и биологические процессы, влияющие на трансформацию вод в почвенном слое:

- поглощение биогенных веществ растениями;
- влияние микроорганизмов на окислительно-восстановительные процессы с участием неорганических соединений;
- бактериальная деструкция органических веществ, входящих в состав почв, и образование водорастворимых соединений;

*Подземные воды* являются главным источником питания рек в *меженные периоды*, когда создаются условия для разгрузки водоносных горизонтов. Важно учитывать, что подземные воды обладают повышенной минерализацией и разнообразным химическим составом.

Следует также обратить внимание на особенности формирования поверхностного водосбора на заболоченных пространствах. Характерно, что природные воды, поступающие из болот, обладают невысокой минерализацией, однако содержат значительные количества гумусовых веществ, вследствие чего вода окрашивается в желтый, а в некоторых случаях даже в коричневый цвет. Таким образом, поверхностные водосборы включают:

- *область внешнего стока* – общее количество водосборов всех рек, впадающих в Мировой океан;
- *область внутреннего стока* – общее количество водосборов рек, которые не дают стока в Мировой океан.

На долю области внешнего стока – приходится около 80%, а на долю внутреннего стока – 20% всей поверхности земной суши.

### **Вопросы для самоконтроля**

1. Как называется система, состоящая из постоянных и временных водотоков?
2. Какие разновидности водосбора могут определять тип питания того или иного водотока?

3. Какими особенностями местности определяется поверхностный водораздел?
4. Какая площадь водосбора характерна для больших рек?
5. Какие процессы влияют на трансформацию химического состава поверхностных, почвенных и грунтовых вод водосбора?

*Рекомендуемая литература: [4, 5, 9].*

## ТЕМА 4

# ПРИЕМЫ ГИДРОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ

---

---

### 4.1 Общие сведения

Гидрохимическое изучение водоемов предполагает обязательный отбор проб воды в определенное время года, предпочтительно в течение ряда лет. Количество проб воды для анализа и периодичность отбора зависит от целей исследования и особенностей водоема. Если в ходе исследования достаточно располагать данными о примерном химическом составе природных вод или необходима сравнительная характеристика однородности состава воды на данном участке водоема, то можно ограничиться взятием одной-двух проб. При ярко выраженной пространственной неоднородности химического состава, в случаях, когда необходимо определить распределение вод притока в реке, присутствие грунтового питания, перемешиваемость водных слоев и пр., следует отбирать серию проб. В частности, для рек, в большинстве случаев, изучают изменение состава воды по длине, происходящее под влиянием приточности. Важно, чтобы пробы воды отбирались одновременно, что необходимо для сопоставления состава воды в сходные фазы водного режима. Взятие проб воды на разных глубинах для рек необязательно, так как растворенные вещества в речных водах обычно распределены по вертикали более или менее равномерно. В озерах и водохранилищах единичные пробы воды берутся на середине озера или, в крайнем случае, на значительном удалении от берега. При более детальном изучении пробы берутся из разных глубин в ряде пунктов. Обычно они распределяются по линии, проведенной от берега к открытой части озера. Горизонтالي, из которых следует брать пробы воды в озере, как минимум, должны быть у поверхности (0,5 м) и у дна. Отдельно определяется гидрохимический режим заливов и прибрежных районов.

## 4.2 Методы химического анализа природных вод

*Правильность и показатели качества анализа. Корректность отбора проб. Пределы качественного определения компонентов пробы. Использование объемных методов анализа при исследовании природных вод.*

Для оценки качества воды используются различные методы анализа и разнообразные методики. В основу методов анализа положены происходящие в ходе определения процессы. Например, поглощение компонентами пробы воды электромагнитного излучения или выделение определенных составляющих на электроде. Методика анализа определяет последовательность операций (фильтрация, нагрев, добавление реактивов, измерение показателей).

*Правильность анализа* – это степень близости средней величины, полученной с учетом большого числа определений, к истинному значению. При установлении соответствия между истинным составом пробы воды и составом, который найден в ходе определения, огромное значение имеют качественные показатели. К наиболее значимым показателям качества анализа относятся:

- корректный отбор пробы;
- чувствительность метода к определенным компонентам;
- достоверность и сходимость результатов;
- безопасность и стоимость.

В ходе определения состава воды *корректность отбора проб* имеет большое значение, поэтому важно соблюдать ряд условий:

- *определяемые компоненты должны сохраняться в пробе до момента исследования* (не выпадать в осадок, не адсорбироваться на стенках посуды, не подвергаться кислородному или микробиологическому окислению). Для этого в пробу, взятую на исследование, добавляют специальные химические соединения – консерванты. Пробу воды помещают в заранее подготовленную чистую посуду непосредственно в точке ее отбора. В соответствие с особенностями анализа, консервант может быть внесен в подготовленную емкость предварительно.
- *объем пробы воды, взятой для анализа, должен быть оптимальным* (большие пробы трудно доставлять к месту анализа, с небольшими пробами сложно

работать).

- необходимо исключить влияние субъективных факторов (неправильный отбор, неудачный способ вскрытия образца, загрязнение пробы).

*Чувствительность определения* компонентов во многом зависит от способа подготовки пробы, физических параметров аппаратуры, методики измерения компонента в анализируемой пробе. При использовании той или иной методики во многих работах указывается *предел качественного обнаружения* искомого компонента. Поэтому при выборе *чувствительности метода* (предела обнаружения) необходимо учитывать, что минимальное содержание вещества, которое может быть выявлено с помощью выбранной методики, должно быть сопоставимо с величиной *относительного стандартного отклонения*. Стандартное отклонение не может превышать 0,33 части величины предела обнаружения. Чувствительность метода тем выше, чем меньше количество вещества, содержание которого удастся определить. Так, например, метод позволяющий определить минимальное содержание свинца ( $C_{\min, Pb}$ ) в количестве  $10^{-10}$  г/л, характеризуется более высокой чувствительностью, чем метод с  $C_{\min, Pb}=10^{-6}$  г/л. В настоящее время определение содержания одного и того же компонента в пробах природной воды можно проводить с применением разных методов и методик, имеющих различный предел чувствительности. Важно учитывать, что для анализа компонентов, содержащихся в природных водах, следует использовать методы и методики, позволяющие определять 0,1 долю от их *кларкового содержания*. Правильно подобранный метод, позволяет выявлять соответствующий компонент в концентрации примерно в 10-15 раз меньше, чем содержится в пробе. Если чувствительность метода недостаточно высока, то используют *концентрирование*. Из подходящих по чувствительности методов следует выбрать наиболее приемлемый. *Стоимость анализа* можно рассчитать по его продолжительности, величине амортизации оборудования, затратам на энергию и реактивы, а также оценить при сопоставлении этого показателя со стоимостью сходных аналитических методов исследования.

Химический анализ природных вод (объемный метод) заключается в том,

что к пробе воды, содержащей определяемое вещество (аналит), прибавляют реагирующий с ним реактив (титрант). В результате химической реакции выявляемое вещество переходит в осадок или в комплексное соединение. В *объемном анализе* содержание аналита, вступившего в реакцию, определяется по количеству прибавленного титранта, концентрация которого известна. Как правило, для количественных расчетов реагирующих веществ используют такую характеристику как их *эквиваленты*, или *молярные массы эквивалентов*. Концентрацию водных растворов выражают обычно числом *грамм-эквивалентов* вещества в одном литре раствора (г-экв/л).

Объемный анализ основан на *законе эквивалентов* – все вещества реагируют друг с другом в эквивалентных количествах. Иными словами, сколько эквивалентов определяемого компонента (а) содержится в пробе воды, столько эквивалентов реактива (b) вступит с ним в химическую реакцию. Это можно представить следующим образом:

$$N_a \cdot V_a = N_b \cdot V_b, \quad (4.1)$$

где  $N_a$  – концентрация аналита (определяемого компонента), г-экв/л;

$V_a$  – объем пробы, л;

$N_b$  – концентрация титранта (реактива), г-экв/л;

$V_b$  – объем титранта, л.

Неизвестную концентрацию анализируемого компонента можно представить в различной размерности:

$$N_{a, \text{г-экв/л}} = (N_b \cdot V_b) / V_a \quad (4.2)$$

$$C_{a, \text{г/л}} = ((N_b \cdot V_b) \cdot \mathcal{E}_a) / V_a \quad (4.3)$$

$$C_{a, \text{мг/л}} = ((N_b \cdot V_b) \cdot \mathcal{E}_a \cdot 10^3) / V_a \quad (4.4)$$

Процесс добавления химического соединения известной концентрации, к

пробе с компонентом неизвестной концентрации, называют титрованием.

Раствор реактива с точно известной концентрацией называют *рабочим или стандартным раствором*. В большинстве методов титриметрического анализа используют *индикаторы* – вещества изменяющие цвет раствора, по которым устанавливается завершение реакции. *К недостаткам титриметрического анализа относят:*

- использование большого количества реактивов;
- субъективная (визуальная) оценка момента окончания реакции;
- применение расчетов с использованием формул.

При использовании современного аналитического оборудования перечисленные недостатки устраняются с помощью использования *автоматических титраторов* с компьютерным управлением. Наиболее часто такое оборудование используется для определения содержания кислот или щелочей. *К достоинствам титриметрического анализа относят:*

- относительную быстроту определения;
- применение разнообразных типов химических реакций с образованием окрашенных комплексов либо нерастворимых соединений.

*Титриметрический метод широко используется при анализе природных вод, как в стационарных лабораториях, так и в полевых условиях.* Например, при определении компонентов, концентрация которых может достаточно быстро измениться –  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и др. *Титриметрическим анализом пользуются при определении:*

- общей и свободной щелочности;
- общей и свободной кислотности;
- временной и постоянной жесткости;
- катионов кальция и магния;
- хлорид-ионов;
- содержание фульво- и гуминовых кислот;
- химического потребления кислорода (ХПК);

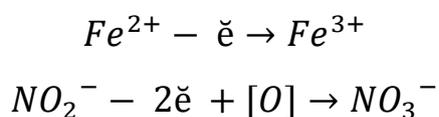
- перманганатной окисляемости компонентов;
- биохимического потребления кислорода (БПК).

*Общая щелочность* (при  $\text{pH} \geq 4,5$ ) обусловлена присутствием в воде анионов слабых кислот  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$ ,  $\text{H}_2\text{BO}_3^-$  и других ионов, участвующих в гидролизе. *Свободная щелочность* (при  $\text{pH} \geq 8,3$ ) обусловлена присутствием в воде ионов  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{OH}^-$ .

*Общая кислотность* (при  $\text{pH} \leq 8,3$ ) и *свободная кислотность* (при  $\text{pH} \leq 3,75-4,5$ ) воды, как правило, зависит от содержания диоксида углерода. Кислотность природных вод также может быть обусловлена присутствием органических кислот, главным образом гуминовых. В таких случаях  $\text{pH}$  воды не бывает ниже 4,5. Однако некоторые промышленные сточные воды могут содержать значительные количества сильных минеральных кислот или их кислых солей, которые нарушают кислотное равновесие. В таких пробах  $\text{pH}$  воды может иметь значения ниже 4,5. Свободная кислотность воды зависит от содержания в ней ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{HS}^-$  и присутствия карбоксильных групп ( $-\text{COOH}$ ), принадлежащих органическим кислотам. *Общая кислотность определяется суммарным содержанием растворенного  $\text{CO}_2$  и ионов, обеспечивающих свободную кислотность.*

*Жесткость воды* зависит от содержания в ней, главным образом, катионов кальция, магния, а также железа (II) и других металлов, карбонаты которых нерастворимы в природной воде. *Карбонатная или временная жесткость* обусловлена присутствием растворимых гидрокарбонатов. *Некарбонатная или постоянная жесткость* связана с присутствием в воде солей, не разрушающихся при нагревании, в первую очередь сульфатов ( $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{FeSO}_4$ .) Общая жесткость является суммой значений временной и постоянной жесткости.

*Окисляемость* характеризует присутствие в пробе воды компонентов, взаимодействующих с окислителями. Например:





Так как в процессе окисления электроны от одного вещества переходят к другому, то количество окислителя наиболее целесообразно выражать через эквивалентную массу универсального окислителя, т.е. через эквивалент кислорода. Поэтому под *окисляемостью* подразумевают количество кислорода, которое эквивалентно количеству расходуемого окислителя (мгО/л). *Общая окисляемость* – это кислородный эквивалент всех органических и неорганических соединений (за исключением хлорид-ионов), которые окисляются в условиях проведения эксперимента. Кислородный эквивалент только органических окисляющихся веществ называют *окисляемостью с поправкой*. Это значение находят вычитанием из величины общей окисляемости количества кислородных эквивалентов, присутствующих в пробе неорганических веществ – сульфидов, нитритов, сульфитов, ионов железа (II) и т.д. Окисляемость компонентов пробы воды оценивают с помощью двух методов: окислением перманганатом калия  $KMnO_4$  (метод Кубеля), при этом определяется так называемая *перманганатная окисляемость*, а также окислением бихроматом калия  $K_2Cr_2O_7$ , при этом находится так называемая *бихроматная окисляемость*. Бихроматную окисляемость называют химическим поглощением кислорода (ХПК). Определение окисляемости проб воды бихроматным методом не применимо для природных вод с большим содержанием хлорид-ионов, а также и при анализе проб воды с окисляемостью менее 20 мгО/л.

С помощью показателя *биохимическое потребление кислорода* (БПК) судят о степени загрязнения воды. В ходе определения находят количество кислорода, которое затрачивается на разложение органических веществ при окислении бактериями. Этот показатель определяют по изменению концентрации кислорода в воде до и после выдерживания пробы воды в темноте при 20 °С в течение 5 суток или 20 суток.

## Вопросы для самоконтроля

1. Какие показатели могут повлиять на правильность определения в ходе анализа?
2. Как оценить, соответствует ли чувствительность выбранного метода содержанию компонента в анализируемой пробе воды?
3. Какие данные в ходе объемного анализа необходимо получить, чтобы установить содержание аналита, вступившего в реакцию?

*Рекомендуемая литература: [1,2, 7].*

### 4.3 Способы выражения состава водных объектов

*Величины, используемые при выражении минерализации природных вод.*

*Выражение ионного состава в эквивалентной и атомной формах.*

*Допустимая и фактическая погрешность анализа состава природных вод.*

Одним из способов выражения состава раствора является концентрация. Различают массовую и молярную концентрацию. *Массовая концентрация* (г/кг) – это отношение массы растворенного вещества к массе раствора. Под *молярной концентрацией* (моль/л) понимают отношение количества вещества к объему раствора. Кроме того, состав раствора можно выразить через т.н. *относительные величины* – доли единицы или проценты. *Объемная доля* устанавливает отношение объема растворенного вещества к объему раствора. *Массовая доля* определяет отношение массы растворенного вещества к массе раствора. *Молярная доля* – это отношение количества растворенного вещества (число молей) к суммарному количеству всех компонентов раствора. Существуют и другие способы выражения компонентного состава раствора. В зависимости от величины минерализации природных вод, химический состав может выражаться различными величинами. Так, например, результаты анализа проб воды могут быть выражены в следующих единицах:

- *в процентах* – объемных, весовых или атомных (%об, %вес, %ат);
- *в промилле* – количество вещества (в г) в 1 кг раствора (‰, 1‰=0,1%);

- в граммах вещества – содержание в 1 кг образца воды (г/кг);
- в миллиграммах вещества – растворенного в 1 л воды (мг/л). Данная форма выражения используется при выявлении макрокомпонентного состава вод;
- в микрограммах вещества – растворенного в 1 л воды (мкг/л). Данная форма выражения используется при выявлении микрокомпонентного состава вод;
- в миллиграмм-эквивалентах (или грамм-эквивалентах) вещества – присутствующего в 1 л (или 1 кг) раствора, мг-экв/л;
- в содержании доли компонента, приходящегося на миллион всех частей – *parts per million*, т.е. миллионная доля (1 млн. доля =  $\text{млн}^{-1} = 1 \text{ ppm} = 10^{-3} \text{ г/кг} = \text{мг/кг}$ );
- в содержании доли компонента, приходящегося на миллиард всех частей – *parts per billion*, т.е. миллиардная доля (1 млрд. доля =  $1 \text{ ppb} = \text{млрд}^{-1} = 10^{-6} \text{ г/кг} = \text{мкг/кг}$ ).

Введение размерностей ppm и ppb для природных вод малой минерализации особенно широко представлено в зарубежной литературе и позволяет оперировать целыми числами. Важно отметить, что *Международное бюро мер и весов* использовать обозначение ppb не рекомендует, так как численное значение биллон (*billion*) в системе наименования чисел с короткой шкалой соответствует тысяче миллионов ( $10^9$ ), а в системе наименования чисел с длинной шкалой – миллион миллионов ( $10^{12}$ ).

*В настоящее время при указании состава природных вод принято:*

- количество главных ионов выражать в г/кг или в промилле (‰) – при минерализации природных вод более 1 г/кг;
- содержание компонентов выражать в мг/л – при минерализации природных вод менее 1 г/кг (т.к. 1 л воды при такой минерализации практически имеет массу 1 кг);
- присутствие компонентов выразить в микрограммах на 1 л воды, т.е.  $10^{-6}$  г/л или мкг/л – при очень малой концентрации ионов, независимо от общей минерализации воды.

Число знаков, присутствующих в результатах анализа, зависит, в большинстве случаев, от точности применяемого метода. Для многих определений достаточно привести первые три цифры, например 246; 35,7 или 2,43. При исследовании морских вод содержание главных ионов, как правило, выражают в промилле. Содержание микроэлементов принято представлять в мг/м<sup>3</sup>, а растворенных в воде газов – в мл/л.

При выражении результатов химического анализа воды, в эквивалентной форме (мг-экв) все ионы представляются в тех химически равноценных единицах, пропорционально которым они вступают в реакцию. Такая форма не только облегчает процесс поиска наиболее вероятного состава солей, которые могут выпадать в осадок, но и позволяет судить о правильности выполненного анализа. Природные водные растворы – очень специфический объект анализа, т.к. они электрически нейтральны, поэтому сумма анионов (в мг-экв/л) должна быть равна сумме катионов (в мг-экв/л).

Важно учитывать, что при выражении ионного состава исследуемой пробы в эквивалентной форме число эквивалентов катионов, присутствующих в растворе, должно равняться числу эквивалентов выявленных анионов. При контроле такого соответствия достоверность результатов анализа повышается. Если этого не наблюдается, то, очевидно, что при анализе обнаружены не все находящиеся в растворе ионы или допущены серьезные погрешности в ходе самого количественного определения.

При выявлении компонентного состава природных вод допускается небольшое расхождение повторных результатов. Допустимая погрешность при анализе вод с высокой минерализацией (суммарное содержание анионов более 15 мг-экв/л) составляет 2%. Если минерализация вод невелика, такое расхождение может быть более 2%. Так величина допустимой погрешности при анализе образцов с суммарным содержанием анионов 5,0-15 мг-экв/л составляет 3%. Допустимая погрешность в результатах эксперимента при суммарном содержании анионов 3,0-4,9 мг-экв/л равна 7 %.

Фактическую погрешность анализа (в %) можно определить по формуле:

$$P = \frac{|\Sigma_a - \Sigma_k|}{\Sigma_a + \Sigma_k} \cdot 100, \quad (4.5)$$

где  $\Sigma_a$  – сумма анионов в пробе воды, мг-экв;

$\Sigma_k$  – сумма катионов в пробе воды, мг-экв.

Расчет фактической погрешности эксперимента позволяет оценить точность выполняемого анализа. Если выясняется, что фактическая погрешность выше допустимой, то анализ пробы воды проводят заново. Наиболее трудоемким процессом является определение  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ , поэтому в большинстве случаев их содержание вычисляют по разности между суммой анионов и суммой катионов и представляют как количество щелочных металлов. Безусловно, что это определение является наименее точным, так как эта величина включает все погрешности, которые накопились в ходе отдельных определений.

Эквивалентная форма широко применяется для выражения величин щелочности и жесткости. Помимо ионной формы, в настоящее время применяется т.н. *атомная форма*, в которой содержание вещества выражается в виде основного атома, образующего этот ион. Так, например, содержание ионов  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  часто представляется через содержание азота (N), количество соединений фосфора – через содержание фосфора (P), соединений кремния – через кремний (Si). В основном такая форма выражения содержания применяется для небольших количеств ионов и наиболее удобна при изучении взаимного перехода некоторых ионов:  $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$ .

Следует учитывать, что, как правило, неорганические молекулы солей в растворе не присутствуют. Соль и в кристаллическом состоянии состоит из ионов, а при растворении ионы переходят в раствор. Исключением могут являться высокоминерализованные воды, в которых часть ионов связывается в комплексные соединения. Поэтому наиболее правильным выражением результатов количественного определения состава пробы воды является ионная форма, соответствующая современным теоретическим представлениям о

растворах.

### Вопросы для самоконтроля

1. В каких величинах принято представлять минерализацию морских вод?
2. В каких случаях концентрацию солей выражают в мг/л?
3. Какие преимущества имеет способ выражение концентрации компонентов в эквивалентной форме?
4. Когда эквивалентная форма выражения концентрации применяется наиболее часто?

Рекомендуемая литература: [1, 2, 7].

#### 4.4 Гидрохимические исследования на водных объектах

*Особенности сбора информации в ходе стационарных гидрохимических наблюдений. Обязательные, специальные и индивидуальные программы наблюдения за качеством природных вод. Изучение самоочищающей способности водных объектов по специальным программам. Критерии выбора участка для экспедиционных наблюдений.*

Гидрохимические исследования природных вод могут проводиться в виде стационарных, специальных и экспедиционных наблюдений. При стационарных наблюдениях проводятся наблюдения за т.н. *фоновым составом* и загрязнением поверхностных вод. В ходе специальных наблюдений решаются научно-исследовательские задачи. Экспедиционные наблюдения за водоемами осуществляются при появлении экстремальных ситуаций.

*Стационарные наблюдения проводятся с целью сбора систематической информации о загрязнении водных объектов.* Отбор проб природных поверхностных вод проводят в *пунктах режимных наблюдений*, которые организуют с учетом использования водоема или водотока в местах, подверженных антропогенному воздействию, и на незагрязненных участках водных объектов для наблюдений за фоновым составом. *Пункты режимных наблюдений могут размещаться:*

- в крупных поселениях, в которых сточные и ливневые воды сбрасываются в водные объекты;
- рядом с крупными промышленными предприятиями и электростанциями, работа которых предполагает сброс сточных вод;
- в местах отведения коллекторно-дренажных и сельскохозяйственных сточных вод;
- в участках крупных нерестилищ и зимовок ценных видов промысловых гидробионтов;
- в зонах поступления загрязненных вод из притоков в водоемы и водотоки.

Расположение режимных пунктов наблюдения на загрязненных объектах должно обеспечить как можно более полную характеристику масштабов и вида загрязнения. Пункты наблюдения за фоновым состоянием водоемов создают на территории природных национальных парков или государственных заповедников, а также в местах, которые являются уникальными природными объектами.

Пункты наблюдений могут состоять из одного или нескольких створов. Створ – это условное поперечное сечение водоема или водотока, в котором проводят комплекс мероприятий с целью получения данных о составе и свойствах воды. Количество створов устанавливают в зависимости от типа и источника загрязнения водного объекта. Пробы в створах отбирают по вертикалям с одного или нескольких *горизонтов*. *Вертикаль* – это условная отвесная линия от поверхности воды до дна водного объекта. Количество вертикалей определяют с учетом характерных особенностей зоны загрязнения и однородности химического состава вод исследуемого объекта. Первая вертикаль располагается, как правило, на расстоянии не более 500 м от берега (или источника загрязнения). Последнюю вертикаль располагают непосредственно за границами зоны загрязнения. При однородности химического состава воды в водотоке размещается одна вертикаль (на стрежне). При изменчивости химического состава в створе располагают не менее трех вертикалей – на стрежне и на расстоянии 3-5 м от берега. *Количество горизонтов на вертикали* определяется глубиной водоема или водотока. Наблюдения за качеством

природных вод могут проводиться как по обязательной, так и по сокращенной программам.

Обязательная программа включает визуальные наблюдения и гидрохимические исследования. В ходе визуальных наблюдений отмечаются процессы и явления, нетипичные для данного водного объекта (наличие пленки на поверхности воды и на береговой полосе, поверхностная взвесь, повышенная мутность, цветение, присутствие пены, обильное выделение газов, гибель гидробионтов и др.). Регистрируется уровень воды в водоеме либо расход воды (на водотоках). Измеряется температура, цветность, прозрачность, запах, рН. Определяется содержание взвесей, концентрация кислорода, диоксида углерода, главных ионов, органических веществ (по ХПК и БПК), биогенных элементов, а также основных загрязняющих веществ (пестициды, синтетические поверхностно-активные вещества, нефтепродукты, фенолы, тяжелые металлы).

Сокращенные программы включают меньшее число определяемых показателей. Первая сокращенная программа предполагает визуальные наблюдения, выявление расхода (или уровня) воды, содержания растворенного кислорода, измерение удельной электрической проводимости. В соответствии со второй сокращенной программой, кроме вышеперечисленных показателей дополнительно измеряются ХПК, БПК, взвешенные вещества, а также содержание 2-3 основных загрязняющих веществ, характерных для этого пункта. В дополнение к перечню показателей второй программы, в третьей программе предусматривается определение рН и всех загрязняющих веществ, характерных для данного водного объекта.

Определение содержания пестицидов предполагают индивидуальные программы. Наблюдения за содержанием пестицидов проводят с учетом особенностей их поступления, миграции и трансформации в водной среде. В отдельных пунктах наблюдений осуществляется определение хлорорганических пестицидов в донных отложениях. В некоторых пунктах определяется содержание нефтепродуктов в донных отложениях, а также полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) и ионов металлов.

Обязательные, специальные и индивидуальные программы работ в пунктах наблюдений могут различаться не только по объему определяемых показателей, но и по срокам наблюдений. Так, например, они могут проводиться:

- во время половодья (на подъеме, пике и спаде);
- во время летней межени;
- при наименьшем расходе;
- при прохождении дождевого паводка;
- осенью перед ледоставом;
- во время зимней межени.

В соответствии с определенной программой регламентируется количество проб воды, отбираемых для анализа, которое может изменяться в зависимости от особенностей водного режима отдельных водотоков:

- на водотоках с длительным половодьем (более месяца) и с паводочным режимом – пробы воды отбираются не менее восьми раз в год;
- на водотоках с устойчивой летней меженью – периодичность контроля составляет пять-шесть раз в год;
- на временных водотоках – не менее трех-четырёх раз в год.

Отбор проб по обязательной программе проводят в следующие периоды:

- зимой, при самом низком уровне и максимальной толщине ледяного покрова;
- в весенний период, при наибольшем уровне воды, во время максимального наполнения водоема;
- в летний и осенний периоды, при наиболее низком уровне.

Периодичность контроля содержания пестицидов в поверхностных водах устанавливают с учетом особенностей пункта наблюдений, а также *персистентности* определяемого вещества. Однако обязательное наблюдение за содержанием пестицидов в донных отложениях должно быть не менее двух раз в год, в сроки их максимального поступления в донные отложения, что зависит от особенностей обработки сельскохозяйственных угодий ядохимикатами в данном регионе.

Специальные наблюдения могут иметь как ограниченный, так и неограниченный срок действия. В ходе специальных наблюдений осуществляют контроль за:

- за фоновым состоянием водных объектов;
- выносом загрязняющих веществ в моря;
- качеством трансграничных поверхностных вод суши;
- содержанием хлорорганических пестицидов.

Число пунктов специальных наблюдений невелико, и, как правило, не превышает 2 % от общего числа пунктов режимных наблюдений. Одним из видов специальных наблюдений является исследование процессов самоочищения. Наблюдения проводятся с целью получения данных о состоянии водного объекта, которые могут быть использованы для:

- прогнозирования свойств воды загрязняемого водного объекта;
- регламентирования допустимых нагрузок на водоем;
- составления баланса химических веществ водоемов (водотоков);
- определения количества выносимых речным стоком химических веществ в моря, озера и водохранилища.

Главным критерием выбора участка для наблюдений является его репрезентативность. Во время наблюдения за водотоками изучаются физико-географические, гидрологические и гидродинамические особенности, а также условия, состав и режим поступления сточных вод. Во время изучения природных вод и донных осадков водоемов – состав загрязняющих веществ. *При обследовании водотоков* работы выполняются на нескольких створах. Один створ должен быть обязательно выше, а несколько створов – ниже источника загрязнения. Число вертикалей в створе определяется особенностями водотока. В пробах воды и донных отложений определяются те химические вещества, которые, предположительно, присутствуют в сточных водах. Работы проводятся в зонах наибольшей загрязненности вод и донных отложений.

При изучении процессов самоочищения в водном объекте необходимо

выбрать не менее трех створов наблюдений: фоновый, главный контрольный и замыкающий. Порядок выбора створов такой же, как и при изучении загрязненности водотоков. Фоновый створ должен быть расположен выше источника загрязнения, главный контрольный створ – в зоне перемешивания сточных вод с речными, а замыкающий створ – у нижней границы зоны наблюдений. Концентрация загрязняющих веществ в замыкающем створе не должна превышать допустимый уровень (полное самоочищение от загрязняющих веществ).

*На водохранилищах речного типа* отбор проб выполняется на четырех-пяти створах, проложенных в направлении от берега, на котором находится водовыпуск, до участка наибольших глубин (русло затопленной реки). Один из таких створов должен быть на расстоянии около 1 км выше сброса сточных вод, а остальные – равномерно размещаться в зоне, расположенной ниже стока. При этом створ ниже сброса должен быть на расстоянии не более 500 м от водовыпуска, а последний – возле границы зоны загрязнения. Пробы воды и донных отложений в каждом створе должны отбираться на четырех-пяти вертикалях, расположенных равномерно.

*На озерах* отбор проб проводится на четырех-пяти радиальных створах, первый из которых располагается в зоне выпуска сточных вод, а последний – у предполагаемой границы зоны загрязнения. В каждом створе размещаются четыре-пять вертикалей отбора проб на одинаковом расстоянии друг от друга. Первая вертикаль должна находиться на расстоянии 0,5 км от места выпуска сточных вод, а последняя – за пределами расчетной зоны загрязненности (у границы).

Кроме определения загрязняющих веществ, в исследуемом водном объекте проводится изучение его самоочищающей способности. Оценка самоочищающей способности водоема проводится по следующим показателям, характеризующим условия и ход протекания процессов: химическое потребление кислорода (ХПК), биохимическое потребление кислорода за 5 суток (ВПК<sub>5</sub>), pH, содержание растворенного в воде кислорода. Наблюдения за процессами самоочищения воды

рек проводятся несколько раз в год: в период весеннего половодья, когда условия для самоочищения являются наиболее благоприятными, а также во время зимней и летней межени при наиболее неблагоприятных условиях для самоочищения.

Изучение распространения загрязняющих веществ в озерах и водохранилищах должно быть проведено в наиболее критичные по гидрохимическим показателям периоды. Обязательными наблюдениями должны быть охвачены периоды максимальных и минимальных уровней воды в водном объекте. На основании результатов наблюдений определяют интенсивность процессов самоочищения.

Экспедиционные наблюдения на водоемах и водотоках проводят при необходимости получения данных о качестве воды вне режимных пунктов наблюдений. Место для расположения нового пункта наблюдений устанавливают на основании *предварительных исследований*, в ходе которых определяют источники, интенсивность и зону загрязнения, а также выявляют характерные для данного водоема (водотока) загрязняющие вещества. Предварительные исследования включают изучение:

- материалов о водопользователях и водном объекте (гидрологические, гидрохимические, гидробиологические, микробиологические, физико-географические особенности);
- сведений об источниках загрязнения (количество, состав, режим сброса сточных вод);
- особенностей конструкции и места выпуска сточных вод;
- эффективности работы очистных сооружений (вид, мощность и пр.);
- условий аварийных сбросов загрязняющих веществ.

На основании полученных данных составляют *карту-схему водного объекта* (водоема, водотока или его участков). На карту-схему наносят источники загрязнения, места сброса сточных вод, ориентировочное расположение створов. С учетом результатов анализа материалов выполняют обследование водоема или водотока, во время которого:

- проводят визуальный осмотр;

- уточняют источники загрязнения, режим сброса сточных вод, их количество и состав;
- выполняют расчеты разбавления сточных вод;
- определяют зоны загрязненности водного объекта;
- уточняют расположение створов, вертикалей, горизонтов;
- отбирают пробы воды.

В ходе визуального осмотра обращают внимание на основные параметры, характеризующие состояние водоема или водотока: цвет, прозрачность, запах, наличие взвешенных веществ, пены, нефтяных или масляных пленок. Выбор пунктов наблюдений и створов осуществляется по тем же правилам, что и в случае режимных наблюдений. Так при наличии организованного сброса сточных вод, один створ устанавливают выше первого источника загрязнения, а остальные – ниже последнего в зоне достаточно полного (не менее 80 %) смешения сточных вод с водами водотока или в ближайшем пункте водопользования. В водотоках, используемых для нужд рыбного хозяйства, створ устанавливают на расстоянии не более 500 м от места сброса сточных вод. При отсутствии организованного сброса сточных вод достаточно установить один створ.

Расположение вертикалей и горизонтов при проведении обследований проводят так же, как при проведении режимных наблюдений. Обследование осуществляют в сроки, связанные с основными фазами водного режима при условиях минимального и максимального расхода воды:

- 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, а также в летний и осенний периоды при минимальных уровнях;
- на небольших водоемах – при наиболее низких уровнях во время ледостава.

После выявления загрязняющих веществ, концентрации которых в воде превышают допустимые уровни, составляют программу работ, в соответствии с

которой устанавливают перечень определяемых показателей, периодичность и сроки проведения наблюдений.

### **Вопросы для самоконтроля**

1. В каких местах могут размещаться пункты режимных наблюдений?
2. В какие периоды производят отбор проб в ходе изучения распространения загрязняющих веществ в водоемах?
3. По каким показателям проводится оценка самоочищающей способности водного объекта?

*Рекомендуемая литература: [1, 7, 8].*

### **4.5 Прогнозирование изменений состава водных объектов**

***Оперативное и долгосрочное прогнозирование. Способы, применяемые в оперативном прогнозировании. Уравнение баланса вещества и бассейновая схема прогнозирования. Критерии достоверности прогноза состава природных вод водных объектов.***

Прогнозирование химического состава поверхностных вод суши проводится на основе результатов многолетних систематических гидрохимических и гидрологических наблюдений, а также на базе имеющихся данных об источниках загрязнения. *Прогнозирование* – это комплекс вероятностных суждений (прогнозов), полученный с помощью анализа тенденций развития процесса (явления или объекта), для интенсивного воздействия на ход предстоящих событий. В соответствии со сроками, на которые распространяется суждение, прогнозы делят на:

- *оперативный* – до 3 месяцев;
- *краткосрочный* – до 1 года;
- *среднесрочный* – на 1-5 лет;
- *долгосрочный* – на 5-20 лет;
- *сверхдолгосрочный* – более чем на 20 лет.

Наибольшее практическое значение имеют методы оперативного и долгосрочного прогнозирования изменений химического состава природных вод.

**Оперативное прогнозирование** изменений химического состава поверхностных природных вод характеризуется небольшими сроками (несколько суток, месяц, сезон). Этот вид прогнозирования предназначен для выявления снижения качества природных вод при аварийных сбросах сточных вод либо при значительном изменении гидрометеорологических условий. Как правило, такие прогнозы составляют для конкретных створов рек, расположенных ниже опасных источников загрязнения (одного или нескольких). На больших реках оперативный прогноз составляют для ближайшего створа водопользования, который расположен ниже сброса сточных вод. На малых и средних реках для этих целей используют:

- створы практически полного смешения сточных и речных вод;
- створы водопользования, расположенные вблизи зоны значительного влияния стоков на качество природных вод.

В зависимости от объема исходной информации в оперативном прогнозировании химического состава поверхностных вод применяют:

- расчетный способ определения баланса веществ;
- способ прогнозирования по гидрометеорологическим параметрам и уже имеющимся данным о степени загрязнения природных вод;
- комбинированный способ.

*Расчетным способом определения баланса веществ* пользуются для составления прогноза изменения химического состава природных вод в следующих ситуациях:

- в случае ввода в действие новых мощных выпусков неочищенных или недостаточно очищенных сточных вод;
- при явной угрозе аварийного сброса сточных вод;
- при состоявшемся аварийном сбросе сточных вод.

В этом случае в *уравнении баланса вещества* используются уже известные

значения параметров и эмпирических коэффициентов:

$$C_{\text{п}} = C_{\text{ф}} \cdot \eta_{\text{ф}} \varepsilon_{\text{ф}} + \sum_{i=1}^{n_i} C_i \cdot \eta_i \cdot \varepsilon_i, \quad (4.6)$$

где  $C_x$  – прогнозируемая концентрация загрязняющего вещества в створе;

$C_{\text{ф}}$  – фоновая концентрация загрязняющего вещества;

$C_i$  – концентрация загрязняющего вещества в  $i$ -том водовыпуске или притоке;

$\eta_{\text{ф}}$  и  $\eta_i$  – коэффициенты, учитывающие разбавление загрязняющих веществ в створе;

$n_i$  – количество водовыпусков (притоков);

$\varepsilon_{\text{ф}}$  и  $\varepsilon_i$  – коэффициенты устойчивости загрязняющего вещества, находящегося в фоновом створе реки и в  $i$ -м водовыпуске (притоке) соответственно.

Коэффициент устойчивости загрязняющего вещества в фоновом створе ( $\varepsilon_{\text{ф}}$ ) вычисляют с помощью тригонометрической функции (экспоненты) по формуле:

$$\varepsilon_{\text{ф}} = e^{(-k_{\text{ф}} \cdot \tau_{\text{ф}})}, \quad (4.7)$$

где  $k_{\text{ф}}$  – коэффициент скорости самоочищения вод от загрязняющего вещества за сутки в фоновом створе (для незагрязненных речных вод  $k_{\text{ф}}=0$ );

$\tau_{\text{ф}}$  – время, за которое речные воды «добегают» от фонового створа до контролируемого створа, сут;

$e$  – число, величина которого равна 2,7183.

Коэффициент устойчивости загрязняющего вещества в водовыпуске или притоке ( $\varepsilon_i$ ) вычисляют по аналогичной формуле:

$$\varepsilon_i = e^{(-k_i \cdot \tau_i)},$$

где  $k_i$  – коэффициент скорости самоочищения вод водовыпусков (притоков) от загрязняющего вещества за сутки;

$\tau_i$  – время, за которое загрязненные речные воды «добегают» от  $i$ -го водовыпуска (притока) до контролируемого створа, сут;

Время «добегания» (в сутках) от одного створа к другому определяют по формуле:

$$\tau = \frac{l}{X \cdot V_{cp}}, \quad (4.8)$$

где  $l$  – расстояние (по фарватеру реки) между створами, выбранными для наблюдения;

$X$  – количество секунд в сутках, 86400 с;

$V_{cp}$  – средняя скорость течения воды на участке между створами, выбранными для наблюдения.

Следует учитывать, что значения содержания загрязняющих веществ в водном объекте при кратковременном аварийном сбросе сточных вод, полученные с помощью расчета баланса вещества, являются ориентировочными.

*Прогнозирование, учитывающее гидрометеорологические параметры и уровень загрязнения природных вод*, применяют для оперативного прогноза в тех случаях, когда имеется достаточное количество данных, полученных в ходе продолжительных наблюдений за водным объектом и за режимом сброса сточных вод. К основным факторам, влияющим на концентрацию загрязняющих веществ в озерах и водохранилищах, относят:

- фактическую концентрацию загрязняющего вещества в сточных водах;
- объем сточных вод, поступающий в водоем в единицу времени;
- продолжительность сброса сточных вод, содержащих загрязнения;
- температуру воды.

Кроме перечисленных факторов, ожидаемая концентрация вещества в речных водах будет зависеть также от средней глубины и скорости течения воды в рассматриваемой зоне водного объекта.

*Комбинированный способ оперативного прогноза* позволяет использовать как уравнения баланса загрязняющих веществ, так и отдельные данные, учитывающие факторы загрязнения и самоочищения конкретного водного объекта. Этот вид прогнозирования позволяет составлять прогнозы не только для одного створа, где проводились наблюдения, но и для нескольких створов, расположенных выше и ниже рассматриваемого участка.

### ***Долгосрочное прогнозирование химического состава поверхностных вод***

– это сложный процесс, включающий большое число отдельных прогнозов. В этом случае чаще всего применяют *бассейновую схему*. В бассейне реки прогноз осуществляют с использованием данных, полученных в сети, состоящей из нескольких пунктов наблюдений, в состав которой обязательно включают пункты, расположенные на:

- наиболее загрязненных участках;
- наименее загрязненных участках, характеризующие фоновые концентрации веществ;
- участках, имеющих хозяйственное значение;
- участках, расположенных в крупных населенных пунктах;
- в створах, замыкающих крупные речные бассейны;
- в створах, с измеряющимся расходом воды.

В перечень прогнозируемых показателей могут входить вещества, подвергающиеся физическим превращениям и биохимическому окислению (взвешенные вещества, минерализация, содержание растворенного кислорода, БПК), а также вещества, имеющие достаточно сложные механизмы трансформации (пестициды, нефтепродукты, фенолы, СПАВ и пр.). Выбор прогнозируемых показателей определяется количеством и разнообразием тех или иных загрязняющих веществ, присутствующих в водоеме и поступающих в

водный объект со стоком, а также в соответствии с требованиями водопользователей и водопотребителей.

При составлении долгосрочного прогнозирования учитывают расчетную водность объекта, мощность и размещение загрязняющих водоем промышленных предприятий, расположение выпусков сточных вод, водоотведение, химический состав очищенных и неочищенных сточных вод, эффективность очистки, а также объем водоохраных мероприятий. Так, например, для прогнозирования изменений минерализации природных вод на последующие 10-15 лет, как правило, используют данные расхода и минерального состава речных вод за последние 30-45 лет. Достоверность прогноза в значительной мере зависит от используемого метода, при выборе которого должны учитываться гидродинамические и химико-биологические особенности водоемов и водотоков.

### **Вопросы для самоконтроля**

1. На какие стоки может распространяться прогноз изменений химического состава природных вод?
2. Для каких целей предназначен оперативный прогноз?
3. Какие способы применяют в оперативном прогнозировании?
4. Как рассчитывают содержание загрязняющих веществ в водном объекте при кратковременном аварийном сбросе сточных вод?
5. Какие преимущества имеет комбинированный способ оперативного прогнозирования?
6. Сколько пунктов наблюдений предполагает бассейновая схема долгосрочного прогнозирования?
7. Определение каких веществ входит в перечень прогнозируемых показателей?

*Рекомендуемая литература: [3, 6, 9].*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аксенов, В.И. Химия воды: аналитическое обеспечение лабораторного практикума: учебное пособие / В.И. Аксенов, Л.И. Ушакова, И.И. Ничкова; под редакцией В. И. Аксенова. – Екатеринбург : УрФУ, 2014. – 140 с.
2. Демченко, Е.А. Исследование качества воды : учебное пособие / Е.А. Демченко, Е.В. Нестерова. – Санкт-Петербург : СПбГЛТУ, 2013. – 80 с.
3. Никаноров, А.М. Гидрохимия : учебник / А.М. Никаноров. – 3-е изд. – Ростов/Дон : НОК, –2008. — 461 с.
4. Привезенцев, Ю.А. Гидрохимия рыбохозяйственных водоемов : учебное пособие / Ю. А. Привезенцев. – М : РГАУ МСХА, 2008. – 98 с.
5. Топалова, О.В. Химия окружающей среды : учебное пособие / О.В. Топалова, Л.А. Пимнева. – 3-е изд. – Санкт-Петербург : Лань, 2017. – 160 с.
6. Фомина, Н.В. Химия окружающей среды : учебное пособие / Н.В. Фомина. – Красноярск : КрасГАУ, 2018. – 140 с.
7. Химические методы изучения состояния окружающей среды : учебное пособие / составители О. Б. Кузнецова [и др.] ; под общей редакцией О. Б. Кузнецовой, З. В. Киреевой. – Вологда : ВоГУ, 2014. – 248 с.
8. Химия: очистка вод от тяжелых металлов гуминовыми кислотами: лабораторный практикум : учебное пособие / И.М. Мейдель, С.А. Эпштейн, В.И. Минаев, В.Г. Нестерова ; под редакцией С.А. Эпштейн. – Москва : МИСИС, 2014. – 29 с.
9. Шачнева, Е.Ю. Водоподготовка и химия воды : учебно-методическое пособие / Е.Ю. Шачнева. – 2-е изд. – Санкт-Петербург : Лань, 2018. –104 с.

Елена Валериевна Сухаренко

## **РЫБОХОЗЯЙСТВЕННАЯ ГИДРОХИМИЯ**

Курс лекций

для студентов направления подготовки

35.03.08 Водные биоресурсы и аквакультура

очной и заочной форм обучения

Тираж \_\_\_\_\_ экз. Подписано к печати \_\_\_\_\_

Заказ № \_\_\_\_\_ Объем 5,2 п.л.

ФГБОУ ВО «КГМТУ»

298309, г. Керчь, Орджоникидзе, 82