

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
Український науково-дослідний гідрометеорологічний інститут
МНС України та НАН України

В.К. Хільчевський
В.І. Осадчий
С.М. Курило

ОСНОВИ ГІДРОХІМІЇ

*Затверджено Міністерством освіти і науки,
молоді та спорту України
як підручник для студентів вищих навчальних закладів*

Київ
Ніка-Центр
2012

УДК 556.114(075.8)
ББК 26.22я73
Х45

Рецензенти:

доктор географічних наук, професор *Є.Д. Гопченко* (Одеський державний екологічний університет);

доктор хімічних наук, професор *П.М. Линник* (Інститут гідробіології НАН України, м. Київ);

доктор географічних наук, професор *І.П. Ковальчук* (Національний університет біоресурсів і природокористування України, м. Київ)

*Гриф надано Міністерством освіти і науки, молоді та спорту України
(лист № 1/11-1373 від 18.02.2011 р.)*

Хільчевський В.К.

Х45 Основи гідрохімії : підручник / В.К. Хільчевський, В.І. Осадчий, С.М. Курило. — К. : Ніка-Центр, 2012. — 312 с., 24 с. кольор. вкл.
ISBN 978-966-521-559-2

У підручнику викладено теоретичні основи гідрохімії, а також особливості регіональних і прикладних гідрохімічних досліджень з елементами гідроекології. Показано особливості хімічного складу різних типів природних вод, а також висвітлено питання радіоактивності гідросфери. Наведено характеристику методів аналітичних досліджень і узагальнення гідрохімічної інформації, оцінки якості води та заходів щодо охорони водних об'єктів від забруднення.

Для студентів географічних та гідрометеорологічних факультетів університетів, фахівців у галузі використання і охорони водних ресурсів.

УДК 556.114(075.8)
ББК 26.22я73

ISBN 978-966-521-559-2

© В.К. Хільчевський, В.І. Осадчий,
С.М. Курило, 2012
© Оригінал-макет. Видавництво
«Ніка-Центр», 2012

ПЕРЕДМОВА

Підручник висвітлює основи загальної гідрохімії, яка є базою у подальшому вивченні спеціальних розділів: регіональної гідрохімії, моніторингу якості вод і охорони гідросфери, хімії океану, радіоактивності природних вод, гідроекологічних аспектів водопостачання й водовідведення, інших спецкурсів відповідного профілю.

В підручнику використано матеріали і досвід відомих вчених-гідрохіміків: українських – В.І.Пелешенка і В.К.Хільчевського, які створили перший в Україні базовий підручник «Загальна гідрохімія» (1997); російських – О.О.Алекіна (1970), А.М.Ніканорова (1989, 2001) та інших авторів навчальних видань з гідрохімії, опублікованих у різні роки.

Основна мета підручника – показати залежність інтенсивності й напряму хімічних процесів, що відбуваються в природних водах, від динамічних умов навколишнього середовища.

Відомості про хімію природних вод і процеси, які виникають у воді під впливом природних і антропогенних факторів, ілюструються матеріалами з водних об'єктів нашої країни та регіонів світу. Приділено належну увагу висвітленню питання радіоактивності природних вод, що є надзвичайно актуальним у наш час. Окремі глави присвячено прикладному застосуванню гідрохімії. Коротко викладено історію розвитку гідрохімії в Україні.

Написанню підручника з основ гідрохімії сприяв досвід з підготовки фахівців на кафедрі гідрології та гідроекології (1949 р. – кафедра гідрології суші, 1976–2002 рр. – кафедра гідрології і гідрохімії) географічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка та сучасні гідрохімічні дослідження вчених університету й Українського науководослідного гідрометеорологічного інституту (УкрНДГМІ) МНС України та НАН України. Результати цих досліджень використано при створенні карт якості вод «Національного атласу України» (2007), монографії «Аналітична хімія поверхневих вод» (2007), «Гідрохімічного довідника» (2008) та низки монографій з гідрохімії регіональних басейнових систем, зокрема Західного Бугу (2006), Дніпра (2007), Південного Бугу (2009), Росі (2009), Горині (2011), Інгульця (2012).

Авторський колектив підручника: доктор географічних наук, професор, заслужений діяч науки і техніки України, завідувач кафедри гідрології та гідроекології Київського національного університету імені Тараса Шевченка В.К.Хільчевський; доктор географічних наук, член-кореспондент НАН України, директор УкрНДГМІ В.І.Осадчий; кандидат географічних наук, доцент кафедри гідрології та гідроекології С.М.Курило.

ВСТУП

Надзвичайна роль води пов'язана з її здатністю розчиняти. Утворення внаслідок цього складних розчинів солей, газів і органічних речовин лежить в основі природного процесу хімічного вивітрювання корінних вивержених порід і формування осадових, які становлять верхні шари літосфери, забезпечуючи родючість і розмаїття ґрунтів на поверхні або процеси життєдіяльності в природних водах – річках, морях і озерах. Від складу води залежать і її фізичні властивості – температура замерзання, величина випаровування, прозорість, характер протікання хімічних реакцій. Тому дослідження походження іонного складу води та його трансформації є важливим теоретичним питанням, а її хімічний склад (при водопостачанні, гідротехнічному будівництві, зрошенні, веденні рибного господарства) – практичним.

Суміжні з гідрохімією науки, які вивчають природні води – гідрогеологія, океанологія, геохімія, гідробіологія, – також використовують дані про хімічний склад вод.

Систематичні гідрохімічні дослідження входять до комплексу заходів боротьби із забрудненням природних вод.

Згадані фактори зумовили формування науки про хімію природних вод – гідрохімію. Для природних водних розчинів, на відміну від штучних, характерні специфічність якісного та кількісного складу, наявність іонів, газів, колоїдів, органічної речовини, залежність складу не лише від фізичних умов середовища, а й від біологічних процесів. Визначення гідрохімії як науки дав О.О.Алекін (1970), доповнили А.М.Ніканоров (1989) і В.І.Пелешенко та В.К.Хільчевський (1997): *гідрохімія* – це наука, яка вивчає хімічний склад природних вод, а також його зміни під впливом природних (хімічних, фізичних і біологічних) й антропогенних факторів і процесів.

Гідрохімія поділяється на кілька розділів. Вивчення хімічного складу вод річок, озер і водосховищ базується на методах і висновках гідрології, органічного життя у водах – на методах і висновках гідробіології. Дослідження океанів і морів пов'язано з океанологією, хімічного складу підземних вод – з методами гідрогеології та геохімії. Широко використовують аналітичну хімію під час розробки специфічних методів аналізу, а останнім часом – досягнення математики, кібернетики, аерокосмічні методи.

О.О.Алекін підкреслював, що гідрохімія в системі наук про Землю має двійчастий характер. З одного боку, вивчаючи хімію гідросфери, гідрохімія є частиною науки про хімію земної кори – геохімії; а з другого – гідрохімія повинна входити до комплексу дисциплін про гідросферу, тобто гідрологію. Виходячи з цього, за А.М.Ніканоровим, слід вважати гідрохімію однією з геолого-географічних наук.

Гідрохімія тісно пов'язана з *гідроекологією* – вченням про взаємозв'язки між гідрохімічними, гідрологічними й гідробіологічними процесами у водах, які містяться в різних компонентах навколишнього середовища та впливають на життєдіяльність організмів і мають склад і властивості, сформовані під дією природних і антропогенних факторів (В.К.Хільчевський та ін., 1995).

Історія розвитку гідрохімії. Гідрохімія – порівняно молода наука, її історія налічує кілька десятиріч. Проте, властивості води як однієї з основних стихій з давніх часів привертала увагу вчених, зокрема натурфілософів Стародавньої Греції та Стародавнього Риму. Пізніше інтерес до складу природних вод виник у Стародавньому Римі в зв'язку з використанням термальних вод.

Значний внесок у вивчення хімічного складу води зробив А.Лавуазьє (1743–1794). Проте, власне хімічний склад води відкрив Г.Кавендіш (1731–1810), який виявив, що під час вибуху суміші водню й кисню при співвідношенні 2:1 на стінках посудини конденсується туман, який і є звичайною водою (1784). Приблизно у той же час подібні досліди було зроблено А.Лавуазьє та Дж.Уаттом (1736–1819).

У Росії природні води як складний розчин, походження якого залежить від навколишнього середовища, вивчав М.В.Ломоносов (1711–1765).

Технічний прогрес у XIX ст. зробив необхідним дослідження водних розчинів при застосовуванні у різних технологічних процесах, значну роль у вивченні яких відіграла російська хімічна школа: Д.І.Менделєєв (1834–1907), О.М.Бутлеров (1828–1886), Н.С.Курнаков (1860–1941) та ін.

У 20-ті роки XX ст. гідрохімія стає самостійною науковою дисципліною. Так, у 1921 р. в колишньому СРСР утворюється перший у світі Гідрохімічний інститут (Новочеркаськ), очолюваний професором П.О.Кашинським. З 1978 р. інститут функціонує у Ростові-на-Дону (Росія), видає єдиний у світі друкований орган з гідрохімії «Гідрохімічні матеріали».

Особливо важливою у вченні про природні води є праця академіка В.І.Вернадського (1863–1945) «Історія природних вод» (1933–1936), в якій тісно пов'язано формування природних вод та історія земної кори.

Безперечною є заслуга в підготовці спеціалістів-гідрохіміків О.О.Алекіна, автора перших навчальних посібників «Загальна гідрохімія» (1948) й «Основи гідрохімії» (1953, 1970).

Пізніше побачили світ навчальний посібник для технікумів А.М.Ніканорова та Є.В.Посохова «Гідрохімія» (1985) і підручник А.М.Ніканорова «Гідрохімія» (1989, 2001) для вищих навчальних закладів.

Великий внесок у вивчення хімії підземних вод, океанів і морів зробив Інститут геохімії та аналітичної хімії імені В.І.Вернадського.

Гідрохімічні дослідження в Україні продовжують відповідні роботи, розпочаті в колишньому Радянському Союзі: спостереження за хімічним складом поверхневих вод у системі Гідрометслужби; вивчення хімічного складу вод як чинника, що зумовлює гідробіологічні процеси у водних об'єктах суші, – в установах Національної академії наук України й університетах; пошуки джерел мінеральних вод тощо. В цілому, починаючи з 20-х років XX ст. історію досліджень хімічного складу поверхневих вод в Україні можна поділити на

три періоди: перший – з 20 до 50-х років; другий – з 50 до 70-х років; третій – з 70-х років до наших днів.

Перший період (з 20 до 50-х років) – початок систематичних гідрохімічних досліджень поверхневих вод України. Дослідними центрами у довоєнні роки були: Дніпровська біологічна станція, реорганізована (1939) в Інститут гідробіології НАН України (м. Київ); Дніпропетровський університет; Всеукраїнська державна Чорноморсько-Азовська науково-промислова станція в Херсоні (1925); Інститут геологічних наук НАН України; Севастопольська біологічна станція; Харківський університет. У цей період організуються регулярні спостереження за гідрохімічним режимом на мережі пунктів Гідрометслужби на річках басейнів Дніпра, Дністра, Південного Бугу й річках Криму, дані яких були узагальнені О.О.Алекіним (1948). Ведуться дослідження гідрохімічного режиму Дніпровського водосховища (С.А.Гусинська, 1937, 1938), Дніпра в районі майбутнього Канівського водосховища та на ділянці вище Києва (М.В.Товбин, 1941), Десни (Вс.Цитович, 1936), гирлової ділянки Дніпра (Г.О.Шептицький, 1927, 1928), солоних озер і лиманів (Є.С.Бурксер, 1923, 1927, 1932), атмосферних опадів (Є.С.Бурксер, 1949).

Другий період (з 50 до 70-х років). У післявоєнні роки розгортаються комплексні гідрохімічні та гідробіологічні дослідження водних об'єктів. У гідрологічних щорічниках, які видаються Гідрометслужбою, наводяться таблиці даних щодо хімічного складу поверхневих вод України. В Інституті гідробіології (ІГБ) НАН України організовано відділ гідрохімії (1947), в якому проводяться дослідження гідрохімічного режиму поверхневих вод України: головних водних артерій країни – Дніпра, Дунаю, Дністра, Південного Бугу та їх приток, водосховищ, пригирлових ділянок річок, лиманів північно-західної частини Чорного моря (О.М.Алмазов, О.І.Денисова, 1955; О.М.Алмазов, 1962), а також каналів, малих річок і ставків (Г.Д.Коненко, 1952; Г.Д.Коненко, М.Л.Підгайко, Д.А.Радзимовський, 1961; Г.Д.Коненко, Н.М.Кузьменко, 1967).

У 1950-ті роки ведуться широкі гідрохімічні дослідження на Дніпрі в зв'язку зі створенням Каховського водосховища та Інгулецької зрошувальної системи (О.І.Денисова, О.М.Алмазов, 1961; О.І.Денисова, Ю.Г.Майстренко, 1962) і розпочатим будівництвом каскаду дніпровських водосховищ.

Результати подальших досліджень на Дніпрі, його притоках і створених водосховищах узагальнені в монографіях (Ю.Г.Майстренко, 1965; О.М.Алмазов, О.І.Денисова, Ю.Г.Майстренко та ін., 1967) та у низці статей. Було наведено повну гідрохімічну характеристику басейну Дніпра, встановлено особливості формування природного гідрохімічного режиму та його зміни при зарегулюванні стоку, зроблено прогноз щодо можливої зміни режиму гирлової ділянки річки після скорочення річкового стоку.

Разом з цим, значна увага приділяється вивченню гідрохімічного режиму Дунаю. В межах України дослідження здійснюються за єдиною міжнародною програмою, яку розроблено придунайськими країнами (О.М.Алмазов, 1955; О.М.Алмазов, Ю.Г.Майстренко, 1953, 1961).

Гідрохімічні дослідження виконуються і в інших установах Національної академії наук України, вищих навчальних закладах і галузевих науково-дослідних інститутах. Дослідження Інституту колоїдної хімії та хімії води НАН України спрямовано на розробку технологій очищення води (роботи академіка Л.А.Кульського та його колег, пізніше – академіка В.В.Гончарука). В Інституті геологічних наук (ІГН) НАН України вивчається хімія підземних вод, особливо мінеральних (А.Є.Бабинець, 1958). В Інституті комунальної гігієни Міністерства охорони здоров'я розробляються методи аналізу специфічних забруднювальних речовин у природних водах, узагальнюються дані мережі санепідемстанцій щодо забруднення водотоків і водойм країни. В Інституті гідробіології Дніпропетровського університету вивчається гідрохімічний режим малих річок і водосховищ середнього Придніпров'я, а також Дніпровського та Дніпродзержинського водосховищ, аналізується санітарний стан водойм. На кафедрі гідробіології Харківського університету досліджується гідрохімічний режим ставків, водосховищ і водойм-охолоджувачів ТЕС Харківської області та Донбасу.

Систематичні спостереження за хімічним складом поверхневих вод виконують лабораторії Гідрометслужби, Держводінспекції, санепідемстанцій.

Третій період (з 70-х років і до наших днів) характеризується значним зростанням використання водних ресурсів різними галузями економіки й відповідно розширенням досліджень антропогенного впливу на їх якість. Утворюються нові науково-дослідні та дослідно-виробничі установи, які проводять гідрохімічні дослідження прикладного характеру: Всесоюзний науково-дослідний інститут охорони вод (тепер Український науково-дослідний інститут екологічних проблем – УНДІЕП), Український філіал Центрального науково-дослідного інституту комплексного використання водних ресурсів (тепер Український науково-дослідний інститут водогосподарсько-екологічних проблем – УНДІВЕП), відділ гідрохімії в інституті Укрводпроект та Інституті гідротехніки і меліорації (тепер Інститут водних проблем і меліорації).

Продовжується розробка традиційної тематики з гідрохімії водосховищ із уточненням методів прогнозування змін їхнього гідрохімічного режиму (О.І.Денисова, 1979), поглиблення досліджень вмісту мікроелементів (О.П.Нахшина, 1983), форм міграції металів у прісних водах (П.М.Линник, Б.Й.Набиванець, 1986).

Проводяться дослідження гирлової ділянки Дунаю у зв'язку з проектуванням каналу Дунай–Дніпро за участі практично всіх науково-дослідних установ, в яких є гідрохімічні підрозділи. Ці роботи були узагальнені в монографії з гідроекології пониззя Дунаю (Т.А.Харченко, В.М.Тімченко, А.А.Ковальчук та ін., 1993).

Зарегулювання головних водних артерій України й значний відбір води на зрошення та водопостачання викликає потребу в дослідженні гирлових ділянок річок (Дніпра, Дунаю, Південного Бугу), лиманів (Дніпровського, Бузького, Дністровського), прогнозуванні гідрохімічного режиму Дніпровсько-Бузького лиману (Л.О.Журавльова, 1988) за різними варіантами скорочення

стоку Дніпра, в тому числі й під час спорудження загороджувальної греблі в районі м. Очаків.

Характерним для гідрохімічних досліджень в Україні в цей період є значне розширення вивчення радіоактивності природних вод, зумовлене найбільшою в світі екологічною катастрофою на Чорнобильській АЕС у квітні 1986 р.

В 90-ті роки ХХ ст. в зв'язку зі зміною економічних умов в Україні, в цілому, відбувається зниження водокористування. Але не зменшується антропогенний вплив на якість водних ресурсів. Вченими ІГБ НАН України (В.Д.Романенко, В.М.Жукинський, О.П.Оксіюк), УНДІВЕС (А.В.Яцик, А.П.Чернявська), УНДІЕП (А.Г.Верніченко) створюється нормативна методика екологічної оцінки якості поверхневих вод за відповідними категоріями (1998).

В ІГБ НАН України поглиблюються дослідження вмісту та розподілу важких металів у різних компонентах водних екосистем, які виконуються П.М.Линником та його колегами.

В ІГН НАН України під керівництвом академіка В.М.Шестопалова розроблено нову класифікацію мінеральних вод України (2003), виконуються дослідження міграції забруднювальних речовин у підземній гідросфері.

Хімією морських вод займаються в морському гідрофізичному інституті НАН України (С.П.Коновалов, О.Є.Совга та ін.), якістю вод морських екосистем в Одеському державному екологічному університеті (Ю.С.Тучковенко).

Значного розвитку набули гідрохімічні дослідження в Українському науково-дослідному гідрометеорологічному інституті МНС України та НАН України. У 1995 р. було створено відділ гідрохімії та радіаційного моніторингу. З 1998 р. відділ гідрохімії функціонує як окремий науковий підрозділ. Дослідження, виконані вченими УкрНДГМІ, присвячені теоретичним і прикладним основам формування хімічного складу поверхневих вод території України (В.І.Осадчий), закономірностям міграції важких металів (Ю.Б.Набиванець) та гумусових речовин (Н.М.Осадча) у різних компонентах водних екосистем, формуванню якості вод водойм-охолоджувачів АЕС. В УкрНДГМІ створено інформаційно-аналітичну систему «Хімічний склад та якість поверхневих вод України», яка базується на даних багаторічного моніторингу мережі Гідрометслужби і адаптована для всіх великих річкових басейнів.

Вчені УкрНДГМІ стали основними розробниками гідрохімічних розділів щорічної Національної доповіді з охорони навколишнього середовища в Україні, карт якості води до «Національного атласу України» (2007), видали «Аналітичну хімію поверхневих вод» (2007) та «Гідрохімічний довідник» (2008).

Серед виробничих установ, які виконують регулярний моніторинг якості поверхневих вод, крім Гідрометслужби, слід назвати регіональні структурні підрозділи Держводагентства України та Мінприроди України.

У Київському національному університеті імені Тараса Шевченка при кафедрі гідрології суші географічного факультету в 1970 р. утворюється проблемна науково-дослідна лабораторія гідрохімії, а в 1975 р. випускаються перші

фахівці-гідрологи зі спеціалізацією гідрохімія. З 1976 р. кафедра за ініціативи її завідувача професора В.І.Пелешенка дістала назву гідрології і гідрохімії, а проблемна лабораторія з 1993 р. — гідроекології та гідрохімії.

Під керівництвом В.І.Пелешенка співробітниками лабораторії та кафедри було розроблено гідрохімічне районування території України; проведено оцінку взаємозв'язку хімічного складу різних типів природних вод України і антропогенного впливу на нього; розроблено методи гідрохімічного картографування; впроваджено ймовірісно-статистичні методи для обробки гідрохімічної інформації (1971–1975). Отже, в Київському національному університеті імені Тараса Шевченка було засновано наукову школу з вивчення хімічного складу природних вод в умовах інтенсивного антропогенного впливу.

Згодом виникли нові наукові напрями: меліоративна гідрохімія (Л.М.Горєв); гідрохімія осушуваних земель (Д.В.Закревський); якість вод водоймоохолоджувачів АЕС (М.І.Ромась); агрогідрохімія, гідрохімія поверхнево-схилового стоку, гідроекологічні аспекти водопостачання й водовідведення (В.К.Хільчевський); біогенні елементи як показник антропогенного впливу на поверхневі води, дослідження гідрохімічних систем (С.І.Сніжко); мікроелементний склад природних вод і донних відкладів і методи його аналізу (В.М.Савицький і В.І.Осадчий). Результати досліджень викладено в численних статтях і монографіях, вони увійшли в «Довідник з водних ресурсів України» (1987), «Гідрохімічний атлас СРСР» (1990), довідник «Малі річки України» (1991). Видано підручники з гідрохімічних дисциплін: «Основи меліоративної гідрохімії», 1991 (Л.М.Горєв, В.І.Пелешенко), «Гідрохімія України», 1995 (Л.М.Горєв, В.І.Пелешенко, В.К.Хільчевський), «Загальна гідрохімія», 1997 (В.І.Пелешенко, В.К.Хільчевський). Опубліковано також низку навчальних посібників.

Створення в 1981 р. Богуславського гідролого-гідрохімічного стаціонару кафедри на р. Рось (Київська обл.) за ініціативи професора В.І.Пелешенка сприяло отриманню експериментальних даних з гідрохімії та гідрології поверхнево-схилового стоку, режиму малих водозборів, які було використано в докторських і кандидатських дисертаціях (В.К.Хільчевський, С.І.Сніжко, В.І.Осадчий, В.В.Гребінь).

Надзвичайно важливими були також гідрохімічні експедиції вчених кафедри і лабораторії в басейнах усіх основних річок України, на Шацьких озерах, міжнародні проекти щодо Дунаю, вивчення водоймоохолоджувачів АЕС, дослідження гідрохімічних умов на осушувальних і зрошувальних системах, оцінка складу осадів стічних вод деяких міст країни і можливості їх застосування у сільському господарстві. Продуктивною була співпраця з російськими науковцями з Московського державного університету імені М.В.Ломоносова та Гідрохімічного інституту (Ростов-на-Дону), в якому до 1992 р. співробітники кафедри захищали докторські і кандидатські дисертації зі спеціальності «гідрохімія». З 1993 р. в Україні працює дві спеціалізовані вчені ради із захисту докторських і кандидатських дисертацій за спеціальністю 11.00.07 «гідрологія суші, водні ресурси, гідрохімія» — в Київському національному

університеті імені Тараса Шевченка та Одеському державному екологічному університеті. Всього ж співробітниками кафедри гідрології та гідроекології з початку її заснування (1949 р.) до 2012 р. було захищено вісім докторських дисертацій, з яких шість – з гідрохімічної тематики (В.І.Пелешенко, 1981; Л.М.Горев, 1987; Д.В.Закревський, 1992; В.К.Хільчевський, 1996; С.І.Сніжко, 2002; М.І.Ромась, 2003).

У 2000 р. кафедру гідрології і гідрохімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка очолив професор В.К.Хільчевський (перший завідувач – випускник цієї кафедри). У 2002 р. за ініціативи завідувача її було перейменовано на кафедру гідрології та гідроекології. В ці роки розвиваються гідрохімічні дослідження, які тісно пов'язані з гідроекологічною проблематикою. Розроблено класифікацію поверхневих вод за мінералізацією (2003), створено відомчі нормативні документи зі здійснення моніторингу вод у системі Держводагентства України згідно з вимогами Водної рамкової директиви Європейського Союзу (2005). Видано низку монографій за редакції В.К.Хільчевського у співавторстві з його учнями та колегами, присвячених гідролого-гідрохімічній характеристиці мінімального стоку річок басейну Дніпра (2007); оцінці гідрохімічного режиму і якості водних ресурсів окремих річкових басейнів – транскордонного Західного Бугу (2006), Росі (2009), Південного Бугу (2009), Горині (2011), Інгульця (2012). Таким чином, було розвинуто дослідження з гідрохімії регіональних басейнових систем. Вчені кафедри взяли активну участь у розробці гідрохімічних і гідроекологічних розділів тритомної «Екологічної енциклопедії» (2007–2008), спільно з співробітниками Українського науково-дослідного гідрометеорологічного інституту МНС України та НАН України стали співавторами карт якості вод до «Національного атласу України» (2007).

У 2000 р. кафедрою засновано спеціалізований науковий періодичний збірник «Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія» (головний редактор – В.К.Хільчевський), а з 2001 р. – започатковано проведення Всеукраїнських наукових конференцій з міжнародною участю «Проблеми гідрології, гідрохімії і гідроекології» (I – 2001, II – 2003, III – 2006, м. Київ; IV – 2009, м. Луганськ; V – 2011, м. Чернівці). Ці науково-організаційні заходи сприяють висвітленню результатів гідрохімічних досліджень українських вчених.

Глава 1

БУДОВА РЕЧОВИНИ. ПРИРОДНІ ВОДИ ЯК РОЗЧИНИ

1.1. Будова атомів і молекул речовини

Будь-яка речовина складається з окремих надзвичайно дрібних частинок (молекул). *Молекула* – це найменша частинка речовини, яка зберігає її хімічні властивості. Молекули, в свою чергу, складаються з атомів. *Атом* – це найменша частинка хімічного елемента, яка зберігає його хімічні властивості. До складу молекули може входити різна кількість атомів. Наприклад, молекули інертних газів одноатомні, молекули водню й азоту двоатомні, води – трьохатомні тощо. Такі складні речовини, як білки та нуклеїнові кислоти, мають молекули, складені з сотень тисяч атомів.

Проте не завжди речовина складається з молекул. Багато речовин у твердому й рідкому стані (більшість солей) мають не молекулярну, а іонну структуру. *Іони* – це електричні заряджені частинки, які утворюються при втраті або приєднанні електронів (чи інших заряджених частинок) атомами (групами атомів). Позитивно заряджені іони, які рухаються до негативного полюса (катода), називаються *катіонами*, а негативно заряджені, які рухаються до позитивного полюса (анода), – *аніонами*.

Атом складається з трьох видів частинок: *електронів, протонів, нейтронів*. Перші утворюють оболонку атома, протони й нейтрони – ядро. Кількість протонів і нейтронів, які містяться в ядрі атома, називається масовим числом атома. Ядра всіх атомів даного елемента мають однаковий заряд, тобто містять однакову кількість протонів. Проте кількість нейтронів в ядрах цих атомів може бути різною. Атоми з однаковим зарядом ядра, але різною кількістю нейтронів називають *ізотопами*. Наприклад, природний хлор складається з двох ізотопів ^{35}Cl і ^{36}Cl , магній – з трьох ізотопів ^{24}Mg , ^{25}Mg , ^{26}Mg . У водню два стабільних ізотопи: протій (H) і дейтерій (D), відомий також радіоактивний ізотоп водню – тритій (T). Рух електрона навколо ядра здійснюється за трьома ступенями вільності (відповідно до осей координат) і включає власне обертання – *спін*.

Згідно з теорією Коссея, оболонки атомів хімічних елементів при утворенні сполук мають тенденцію наближатися до конфігурації найближчого інертного газу. Найменші потенціали іонізації мають атоми лужних

металів, які несуть на зовнішній оболонці один електрон (Cs, Rb, K, Na, Li) і, досить легко віддаючи його, утворюють однозарядні позитивні іони – *катіони*, електронна оболонка яких імітує оболонку атомів інертних газів (Li^+ – гелію, Na^+ – неону тощо). *Аніони* утворюються внаслідок здатності електронів приєднуватися до атома залежно від *спорідненості до електронона* (характеризується кількістю енергії, яка виділяється при утворенні аніона). Найвища спорідненість до електрона в атомів галогенів – приєднуючи електрон, вони також імітують електронну оболонку відповідного інертного газу (Cl^- – аргону, F^- – неону тощо). Здатність атома притягувати загальну електронну пару характеризує значення відносної *електронегативності*. За більшої електронегативності атома сильніше притягується до нього загальна електронна пара.

Електронегативність змінюється залежно від положення елемента в періодичній системі. На початку періоду розташовані елементи з найнижчою електронегативністю: типові метали, наприкінці – елементи з найвищою електронегативністю: типові неметали. В елементів однієї й тієї самої підгрупи електронегативність зі зростанням заряду ядра виявляє тенденцію до зменшення. Отже, чим більш типовим металом є елемент, тим нижча його електронегативність, чим більш типовим неметалом є елемент, тим вища його електронегативність.

Типи хімічних зв'язків. При взаємодії атомів між ними може виникати хімічний зв'язок, завдяки якому утворюються молекула і молекулярний іон. Чим міцніший хімічний зв'язок, тим більше енергії треба витратити для його розриву; тому енергія розриву зв'язку є мірою його міцності.

Хімічний зв'язок виникає внаслідок взаємодії електричних полів, які утворюються електронами та ядрами атомів, що беруть участь у створенні молекули або кристала. Взаємодія можлива лише тоді, коли електрони мають протилежні спіни. При однаково спрямованих спінах атоми взаємно відштовхуються і зв'язок між ними не утворюється. Основний внесок в утворення хімічних зв'язків належить електронам, що містяться на зовнішніх оболонках і називаються валентними, а орбіталі, на яких вони розташовані, – валентними орбіталями.

Розрізняють кілька типів хімічного зв'язку: ковалентний, металевий, іонний, донорно-акцепторний і водневий.

Ковалентний зв'язок утворюється при зближенні атомів з однаковою чи близькою електронегативністю й полягає в перекритті «електронних хмар». У результаті неможливо визначити належність електрона до будь-якого ядра атомів, які прореагували, оскільки електрони стають загальними.

Принципи механізму утворення хімічного зв'язку на прикладі молекули водню були поширені й на складніші молекули. Розроблена на цій основі теорія хімічного зв'язку дістала назву методу валентних зв'язків, який ґрунтується на таких положеннях:

1) ковалентний хімічний зв'язок утворюється двома електронами з протилежними спінами, причому згадана електронна пара належить двом атомам;

2) ковалентний зв'язок тим міцніший, чим більшою мірою перебиваються взаємодійні електронні хмари.

Металевим зв'язком називається хімічний зв'язок між атомами в металах та їх сплавах. Він має ту ж природу, що й ковалентний, але відрізняється специфічними особливостями. В металах електрони належать одночасно всім атомам, тобто є узагальненими і становлять загальну «електронну хмару», незакріплену за будь-якою групою атомів. Незакріпленість електронів пояснює властивості, характерні для металів — їх високу електричну провідність, тягучість, ковкість.

Іонний зв'язок виникає внаслідок напруженості електростатичного поля протилежно заряджених іонів. Вважається, що валентні електрони відриваються від одного атома і переходять до іншого, внаслідок чого атоми стають різнойменно зарядженими іонами й притягуються один до одного електростатичними силами. Іони бувають простими, тобто складаються з одного атома (наприклад, катіони Na^+ , K^+ , аніони F^- , Cl^-), або складними, тобто складаються з двох чи більше атомів (наприклад, катіон NH_4^+ , аніони OH^- , NO_3^- , SO_4^{2-}). Прості іони, які мають позитивний заряд, легше за все утворюються з атомів елементів із низьким потенціалом іонізації (Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba).

Утворення простих негативно заряджених іонів, навпаки, притаманне атомам типових неметалів, які мають спорідненість до електрона. Тому найпоширенішими сполуками з іонним типом зв'язку є солі лужних металів, наприклад NaCl, NaBr, CsF, NaI тощо.

Іонний зв'язок, на відміну від ковалентного, не має направленості. Взаємодія між іонами незалежно від напрямку здійснюється однаково внаслідок того, що електричне поле іона має сферичну симетрію, тобто зменшується з відстанню за певним законом у будь-якому напрямку. Між іонним і ковалентним типами зв'язків існує ще одна відмінність: іонний зв'язок не має насиченості. Це означає, що два різнойменних іони, які притягуються один до одного, об'єднавшись, зберігають здатність електростатичної взаємодії з іншими.

Донорно-акцепторний зв'язок є різновидом ковалентного. Коли валентна оболонка атома заповнена електронами більш як наполовину, частина атомних орбіталей зайнята парами електронів з антипаралельними спінами, які не беруть участі у зв'язку і називаються неподіленими електронами. Якщо валентна оболонка заповнена менш як наполовину, тоді навіть за максимально можливої кількості неспарених електронів частина атомних орбіталей лишається не зайнятою — вакантною.

При взаємодії атомів, один з яких має неподілені електрони, а інший — вакантну орбіталь, виникає донорно-акцепторний зв'язок, причому один атом (донор) надає неподілену пару електронів, інший (акцептор) — власну вакантну орбіталь, завдяки чому й утворюється полярний ковалентний зв'язок із підсумковим позитивним зарядом на донорі та з негативним — на акцепторі.

Водневий зв'язок пояснюють дією електростатичних сил. Між протоном атома водню й негативно зарядженим атомом сусідньої молекули виникає електростатичне тяжіння, що й приводить до виникнення водневого зв'язку. Це зумовлене надзвичайно малими розмірами атома водню й відсутністю внутрішніх електронних шарів, які відштовхуються негативно зарядженими атомами, внаслідок чого іон водню здатний проникати в електронні оболонки інших атомів. *Вода* – найпридатніша сполука для утворення водневих зв'язків. Атом кисню зв'язаний із двома значно меншими атомами водню. Сила притягання електронів атомом кисню настільки велика, що молекула води сильно поляризується, а атом кисню притягує протони сусідніх молекул. Так виникає водневий зв'язок у молекулі води. Енергія водневого зв'язку значно менша, ніж звичайного ковалентного. Проте цієї енергії вистачає, щоб зумовити асоціацію молекул, тобто об'єднання їх у димери чи полімери.

Дипольний момент (рис. 1.1). Молекула води має полярність, тобто два полюси – позитивний і негативний, які подібно до магніту створюють

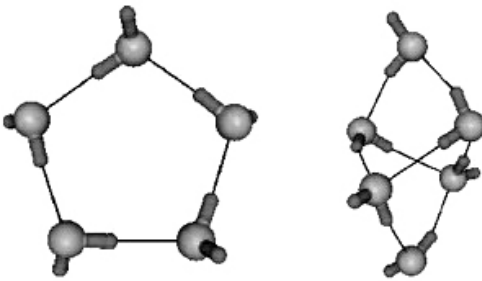


Рис. 1.1. Дипольний момент молекул води

навколо неї силові поля. Як наслідок для молекули води характерна дипольна будова (диполі). Їх зображують у вигляді овалів, полюси яких мають протилежні за знаком електричні заряди. При достатньому зближенні молекули води починають діяти одна на одну власними силовими полями: позитивно заряджений полюс однієї молекули притягує негативно заряджений іншої. В результаті складаються агрегати з

двох, трьох і більше молекул – асоційовані молекули. Кількісно полярність молекули описує дипольний момент, який виражається в дебаях (Д),

$$\mu = l q, \quad (1.1)$$

де l – відстань між електричними зарядами; q – абсолютне значення заряду електрона.

Для води дипольний момент, зумовлений неподіленою парою електронів, дорівнює 1,844 Д і напрямлений від позитивного кінця і до негативного. Наслідком є взаємне притягання полярних молекул і зміцнення зв'язку між ними. Висока полярність молекул води є однією з важливих причин її надзвичайної активності у багатьох хімічних процесах і спричинює електролітичну дисоціацію солей, кислот і лугів, а також розчинність електролітів.

Міжмолекулярна взаємодія. Коли речовина перебуває в газоподібному стані, її частинки – молекули чи атоми – хаотично рухаються, переважно перебувають на великих відстанях одна від одної, внаслідок чого сили взаємодії між ними надзвичайно малі. Якщо ж речовина перебуває у рідкому чи твердому стані, відстані між її частинками малі й сили взаємодії між ними великі настільки, що утримують частинки рідини чи твердого тіла одна біля

одної. Ці сили мають електричну природу й називаються силами міжмолекулярної взаємодії, або *силами Ван-дер-Ваальса*.

За природою вони поділяються на такі:

1) дипольні, коли молекули поляризовані, мають певний дипольний момент, а при зближенні різнойменні кінці диполів притягуються один до одного, як, наприклад, молекули H_2O або HCl ;

2) індукційні, коли при зближенні полярних і неполярних молекул перші індують тимчасовий диполь у неполярних молекул, завдяки чому виникають сили взаємного притягання;

3) дисперсійні, коли при обертанні електронів навколо ядра й коливальних рухів власне ядер утворюються миттєві диполі, здатні взаємно притягатись.

Сили Ван-дер-Ваальса слабкіші, ніж ковалентні, проте виявляються на більших відстанях і становлять лише невелику частину від загальної суми хімічних зв'язків.

1.2. Будова молекули води

Вода (H_2O) – найпростіша хімічна сполука водню з киснем (11,2% водню й 88,1% кисню за масою). Звичайно чиста вода – рідина без запаху, смаку та кольору (лише в шарі завтовшки понад 2 м має блакитний відтінок), головна складова частина гідросфери.

Температура плавлення води становить 0°C , а температура кипіння – 100°C . Найбільшу густину вода має при 4°C (маса 1 см^3 води – 1 г), при 0°C густина льоду – $916,8\text{ кг/м}^3$, густина води – $999,968\text{ кг/м}^3$. Тиск водяної пари при 0°C дорівнює $610,38\text{ Па}$, а при 100°C – $1013,08\text{ ГПа}$. Питома теплота плавлення льоду $332,43 \cdot 10^3\text{ Дж/кг}$. Питома електропровідність чистої води низька – $4,41 \cdot 10^{-6}\text{ Ом/м}$ (при 18°C).

Молекулярна маса води дорівнює 18, але трапляються молекули з молекулярною масою 19, 20, 21 і 22. Вони складаються з важчих атомів водню й кисню, які мають атомну масу відповідно більшу, ніж 1 і 16. Водень має два стабільні ізотопи: *протій* (H) і *дейтерій* (D), співвідношення H:D становить близько 6700. Відомий ще один радіоактивний ізотоп водню з періодом напіврозпаду 12,3 року – це *третій* (T). У кисню три стабільні ізотопи: ^{16}O , ^{17}O , ^{18}O . Концентрації ізотопів кисню повітря відносяться як $^{16}\text{O}:^{18}\text{O}:^{17}\text{O} = 2667:5,5:1$. Концентрація ^{18}O більша, ніж у малопоширеного зі стабільних ізотопів ^{17}O , завдяки чому збагачені важкими ізотопами води здебільшого належать до одного ізотопу ^{18}O і відповідно позначаються ^{18}O . Відомі також радіоактивні ізотопи ^{14}O , ^{15}O , ^{19}O з періодом напіврозпаду протягом кількох секунд. Молекули води можуть складатися з різних стійких ізотопів: H_2^{16}O ; HD^{16}O ; D_2^{16}O ; H_2^{18}O ; HD^{18}O ; D_2^{18}O ; H_2^{17}O ; HD^{17}O ; D_2^{17}O . Ізотопний різновид води, в якій протій (H) замінений його важким ізотопом – дейтерієм (D), називається *важкою водою* (D_2O), що міститься у природній воді у надзвичайно малій концентрації – 0,016%. Важка вода важча за природну на 11%, кипить

при температурі $101,42^{\circ}\text{C}$, замерзає при $3,88^{\circ}\text{C}$, менше (на 5-15%) розчиняє солі тощо. Уповільнює біологічні процеси, пригнічує живі організми.

Ізотопний склад поверхневих вод суші та атмосферних вод залежить від низки факторів і змінюється в широких межах. Найбідніша на важкі ізотопи вода зафіксована в атмосферних опадах полярних регіонів, а найзбагаченіша – в замкнених басейнах аридної зони.

Процес випаровування є однією з головних причин, яка створює диференціацію ізотопів у природних водах. Пружність парів важкої води дещо нижча за пружність парів звичайної, а оскільки процес випаровування є основним фактором кругообігу води, то збагачення вод важкими ізотопами у місцях випаровування та збіднення ними у місцях конденсації може викликати помітну різницю в густині води.

Дослідженнями встановлено і закономірності розподілу ізотопів водню в поверхневих і атмосферних водах: 1) прісні поверхневі води річок, озер та інших водойм, які поповнюються переважно за рахунок атмосферних опадів, містять дейтерію і кисню-18 менше, ніж океанічні води; 2) ізотопний склад прісних поверхневих вод визначається фізико-географічними умовами їх розташування.

Існування неподілених електронних пар зумовлює можливість утворення в молекулі води двох водневих зв'язків. Ще два зв'язки виникають за рахунок двох атомів водню. Завдяки цьому кожна молекула води утворює чотири водневі зв'язки (рис. 1.2). У молекулах води, з'єднаних водневим зв'язком, центри ядер атомів водню розташовані на відстані $h_1 = 9,5 \cdot 10^{-8}$ см від центра атома кисню. Відстань між атомами кисню – $h_2 = 27,6 \cdot 10^{-8}$ см. Кут зв'язку α , утворений двома атомами водню, у вершині якого розміщений кисень (Н-О-Н), має значення $104,7^{\circ}$, подібне до кута тетраедра. Внаслідок цього молекула води стає електричним диполем із дипольним моментом μ , який дорівнює $1,62 \cdot 10^{-8}$ Ом·м, і діелектричною сталою, яка дорівнює 87,74 при 0°C (рис. 1.3). Оскільки для молекули води характерна дипольна будова, то у воді одночасно присутні одиночні (моногідролні), подвійні та потрійні молекули, вміст яких змінюється залежно від температури.

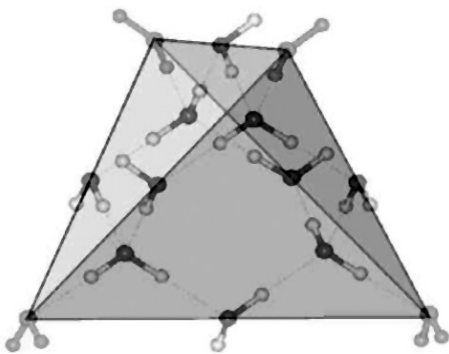


Рис. 1.2. Водневі зв'язки молекул води

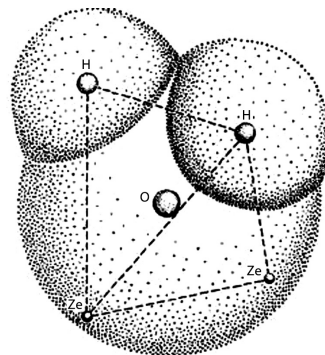


Рис. 1.3. Розташування атомів кисню і водню у молекулі води

У льоду домінують потрійні молекули, які мають найбільший об'єм. При підвищенні температури швидкість руху молекул зростає, і сили притягання між молекулами виявляються недостатніми для утримання їх поруч одна біля одної. У рідкому стані вода є сумішшю дигідролів, тригідролів і моногідролів. Зі збільшенням температури розпадаються, при температурі 100°C складаються переважно з моногідролів. Хімічно чиста вода має низку аномальних властивостей, зумовлених наявністю водневих зв'язків. Щільність води збільшується під час її нагрівання від 0 до 4°C. Максимальну щільність вода має при 4°C, і лише при подальшому її нагріванні щільність зменшується (табл. 1.1).

Таблиця 1.1. Аномальні властивості води

Властивість	Порівняння з іншими речовинами	Роль у фізичних і біологічних явищах
Тепломісткість	Найвища серед рідких і твердих речовин (за винятком NH ₃)	Зменшує межі температурних коливань; збільшує перенесення тепла водними течіями; сприяє зберіганню постійної температури тіла
Прихована теплота плавлення	Найвища (за винятком NH ₃)	Термостатичний ефект у точці замерзання внаслідок поглинання або виділення прихованої теплоти
Прихована теплота випаровування	Найвища з усіх речовин	Дуже важлива для теплового й водного процесів переносу в атмосфері
Теплове розширення	Температура максимальної густини зменшується з підвищенням солоності; для чистої води дорівнює 4°C	Для чистої та розведеної морської води максимум густини спостерігається при більш високій температурі, ніж температура замерзання; важливо для регулювання розподілу температури й зональності водою
Поверхневий натяг	Найвищий з усіх рідин	Важливо для фізіології клітини; зумовлює деякі поверхневі явища, утворення та властивості краплі
Здатність розчиняти	Розчиняє більшість речовин і в більших кількостях, ніж інші речовини	Пов'язує між собою фізичні та біологічні явища
Діелектрична стала	Для чистої води найвища з усіх рідин	Важлива для неорганічних речовин, оскільки зумовлює їх дисоціацію
Електролітична дисоціація	Дуже низька	Нейтральна речовина, проте містить H ⁺ і OH ⁻
Леткість	Найменша серед сполук водню з елементами підгрупи кисню	Повільна втрата вологості різними матеріалами

Властивість	Порівняння з іншими речовинами	Роль у фізичних і біологічних явищах
Прозорість	Висока	Сильно поглинає променисту енергію в інфрачервоній та ультрафіолетовій ділянках; у видимій частині спектра вибіркоче поглинання відносно мале, особливості поглинання важливі для фізичних і біологічних явищ
Теплопровідність	Найвища з усіх рідин	Основна роль належить у мікропроцесах, наприклад, у живих клітинах
В'язкість	Зменшується з підвищенням тиску, проходить через мінімум і лише потім зростає, як і для більшості речовин	Зумовлює гідродинаміку водних об'єктів і седиментацію завислих наносів

1.3. Вода як розчинник

Молекула води у зовнішньому електричному полі має тенденцію розташовуватись у просторі певним чином (рис. 1.4). Це явище дістало назву *орієнтаційної поляризації*, що властиво для речовин з полярними молекулами. Висока полярність молекул води є однією з важливих причин її високої відносно до багатьох речовин здатності розчиняти, що дає змогу утворювати з ними однорідні фізико-хімічні системи змінного складу – *розчини*. Розчинені в природних водах солі перебувають у дисоційованому стані у вигляді іонів. У твердому кристалічному стані іонні сполуки складаються з закономірно розміщених позитивних і негативних іонів. Розглянемо механізм розчинення. Молекулам води внаслідок їх будови й виникаючого навколо них силового поля притаманно притягувати молекули інших речовин. При контакті з водою іони, які утворюють її кристалічну ґратку, притягатимуться протилежно зарядженими частинками молекул води. Наприклад, при зануренні у воду кристалів галіту іон натрію (катіон) буде притягуватися негативним полюсом молекули води, а іон хлору (аніон) – позитивним (рис. 1.5). Щоб іони кристалічної ґратки відірвались один від одного та перейшли в розчин, необхідно подолати силу притягування цієї ґратки.

При розчиненні солей такою силою стає притягування іонів ґратки молекулами води, яке характеризується так званою енергією гідратації. За достатньо великого значення енергії гідратації порівняно з енергією кристалічної ґратки іони будуть відриватися від останньої і переходити у розчин. Залежно від природи речовини при її розчиненні звичайно відбувається виділення чи поглинання тепла.

Іони розчиненої речовини притягують та утримують певну кількість молекул води, так звану *гідратну оболонку*. Тому у водному розчині іони є

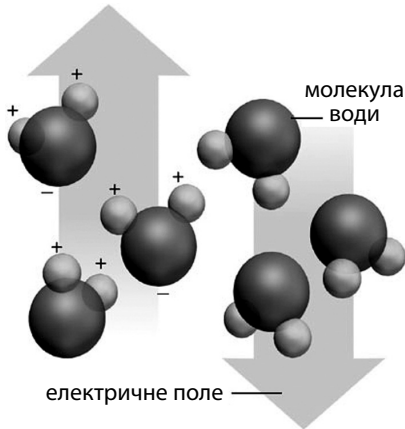


Рис. 1.4. Орієнтаційна поляризація молекул води

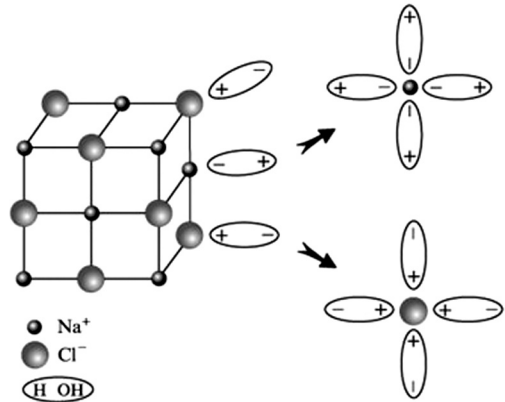


Рис. 1.5. Руйнування кристалу галіту молекулами води

гідратованими, тобто хімічно зв'язаними з молекулами води. При кристалізації багатьох солей частина гідратної води захоплюється кристалічними ґратками. Подібну кристалізаційну воду містять: гіпс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; мірабіліт $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; бішофіт $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; сода $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Кристалічні речовини, які містять молекули води, називаються *кристалогідратами*.

1.4. Процеси розчинення

Здатність речовини розчинятись у тому чи іншому розчиннику називається *розчинністю*. При цьому виділяється чи поглинається енергія. Рушійною силою процесу розчинення є зменшення вільної енергії (ізобарно-ізотермічного потенціалу) розчину порівняно з вільною енергією вихідних складових розчину.

При розчиненні:

$$\sum \Delta G_{\text{продукт реакції}} - \sum \Delta G_{\text{початкова речовина}} < 0. \quad (1.2)$$

Енергетика процесу розчинення характеризується ентальпією утворення розчину ΔH , яка або спадає ($H_2 - H_1 < 0$), або ж зростає ($H_2 - H_1 > 0$). При утворенні розчинів значно змінюється й ентропія ΔS .

Тверді речовини розчиняються здебільшого з поглинанням тепла, необхідного для руйнування кристалічної ґратки твердого тіла. Це потребує витрати значної кількості енергії, яка дорівнює енергії зв'язку між частинками кристалічних ґраток $Q_{\text{кр}}$. Якщо $Q_{\text{кр}}$ набагато вища за енергію гідратації $Q_{\text{гідр}}$, яка характеризує енергію зв'язку між іонами й розчинником, то розчинення не спостерігається. Якщо $Q_{\text{кр}}$ незначно перевищує $Q_{\text{гідр}}$, розчинення відбувається, проте енергія, якої не вистачає, береться з навколишнього середовища, тобто відбувається поглинання теплової енергії. Якщо $Q_{\text{кр}}$ менше за $Q_{\text{гідр}}$, то

речовина розчиняється, а надлишки енергії $Q_{\text{гидр}} - Q_{\text{кр}}$ виділяються у вигляді позитивної теплоти, наприклад, при розчиненні у воді лугів, багатьох солей магнію, літію, алюмінію.

Розчинення є не лише фізичним, а й хімічним процесом. Розчини утворюються при взаємодії між частинками розчиненої речовини та розчинника. Процес супроводжується дифузією, в результаті якої молекули, переходячи з однієї фази в іншу, рівномірно розподіляються у всьому об'ємі розчинника. Розчинність залежить від природи речовини, яка розчиняється, температури, тиску. Чим слабкіші зв'язки між іонами речовини, яка розчиняє, і сильніша взаємодія її частинок з частинками розчинника, тим більше значення розчинності. З підвищенням температури розчинність збільшується (якщо розчинення супроводжується поглинанням тепла) або зменшується (якщо розчинення супроводжується виділенням тепла). Звичайно розчинність твердих речовин з підвищенням температури зростає, а газів – знижується.

Мірою розчинності є концентрація насиченого розчину речовини. Кількісно розчинність можна виразити так само, як і концентрацію: у відносних масовій (%) і об'ємній (частки одиниці) формах, масовій ($\text{кг}/\text{м}^3$), молярній ($\text{кмоль}/\text{м}^3$), моляльній ($\text{кмоль}/1000 \text{ кг}$) формах, у кілограмах чи молях на 1 кг чистої води. Часто розчинність описують числом масових частин безводної речовини, яка насичує за даних умов 100 масових частин розчинника, та називають інколи *коефіцієнтом розчинності*.

Розчин вважається *насиченим*, якщо за даних умов він перебуває в динамічній рівновазі з речовинами, які розчиняють. *Розчини* з низьким вмістом розчиненої речовини називаються розбавленими, з високим – *концентрованими*.

Завдяки великому дипольному моменту, а через це – добре вираженій полярності вода має велику іонізуючу здатність і вважається ідеальним розчинником.

У воді можуть розчинятися тверді, рідкі та газоподібні речовини. За розчинністю у воді всі речовини поділяються на три групи: добре розчинні; погано розчинні; практично нерозчинні. Треба підкреслити, що скло, срібло, золото – приклади практично нерозчинних речовин, проте і вони в мізерних кількостях розчиняються у воді.

Розчинність твердих речовин. При постійній температурі й тиску ця величина є сталою у даному розчиннику і зумовлюється *добутком розчинності*, який є добутком молярних концентрацій іонів даної речовини у насиченому розчині. За законом дії мас, розчинення речовини ($AB \rightleftharpoons A + B$) регулюються константою рівноваги:

$$K = \frac{[A][B]}{[AB]}. \quad (1.3)$$

Оскільки у насиченому розчині в присутності твердої фази концентрація молекул AB є сталою величиною, то

$$[A][B] = \text{const} = L. \quad (1.4)$$

Стала L є функцією температури і тиску. Чим менша L , тим менш розчинна дана речовина. Правило добутку розчинності справедливе ще для

малорозчинних речовин; воно дає змогу обчислити концентрацію одного з іонів малорозчинної солі за відомою концентрацією другого. Добутки розчинності поширених у природних водах солей наводяться в спеціальних довідниках.

Розчинення солей, які містяться у водовмісних породах, залежно від гідрохімічних умов може мати суто дифузійний, суто кінетичний і дифузійно-кінетичний характер.

За характером взаємодії з водою найпоширеніші пороодоутворювальні мінерали, які переважно зумовлюють хімію природних вод, можна поділити на дві великі групи: мінерали, які розчиняються у воді *конгруентно* (від лат. *congruentis* – відповідний, що збігається), до них належать карбонати, сульфати, хлориди, деякі силікати; мінерали, які розчиняються у воді *інконгруентно* (алюмосилікати і більшість силікатів).

Взаємодія мінералів першої групи з водою має характер простого розчинення, й тому максимальна концентрація хімічних елементів у розчині зумовлюється ступенем розчинності їх сполук.

Розчинність твердих речовин у воді залежить не лише від їх хімічної природи, а й від температури, тиску, подрібненості (дисперсності), від наявності у воді газів і домішок.

Розчинність газів. У всіх природних водах розчинені гази. Звичайно газ розчинений у воді, але у разі надлишку частина його може перебувати у вільному (спонтанному) стані, тобто у вигляді маленьких бульбашок. Тому завжди існує рухома рівновага: розчинені у воді гази \Leftrightarrow вільні гази. Поглинання й виділення газу водою – найважливіший фізико-хімічний і фізичний процес, який супроводжується зміненням іонно-сольового складу води.

Гази перебувають у вигляді молекулярних розчинів. Переважно природні гази існують як газові суміші, які складаються з головних та другорядних компонентів. Розчинність газів у воді залежить від природи газу, температури, тиску і мінералізації води. Велику розчинність у воді мають H_2S і CO_2 .

Залежність розчинності газу від тиску зумовлюється *законом Генрі*: розчинність газів у даному об'ємі рідини (при постійній температурі) прямо пропорційна тиску газу:

$$C = KP, \quad (1.5)$$

де C – кількість розчиненого газу (розчинність), % за об'ємом; P – тиск даного газу над розчином, Па; K – коефіцієнт пропорційності, який виражає розчинність даного газу при тиску $0,506 \cdot 10^5$ Па.

У цілому закон справедливий для ідеальних газів, проте погано діє в разі невеликих тисків.

За умов високого тиску розчинність газів не має чіткої залежності від тиску, особливо для високих температур.

Розчинність суміші газів зумовлюється *законом Генрі–Дальтона*:

розчинність кожної складової суміші газів у рідині пропорційна парціальному (частковому) тиску даної частини над розчином.

Унаслідок різної розчинності компонентів, які утворюють газову суміш, хімічний склад вільного та рівноважного з ним розчинного газу неоднаковий.

Прикладом може бути атмосферне повітря. В ньому міститься азоту 78%, кисню 21%, а співвідношення становить 4:1. При парціальному тиску азоту 0,78 й кисню 0,21 розчинність газів при 0°C дорівнюватиме, %, за об'ємом:

$$C_{\text{азоту}} = 23,59 \cdot 0,78 = 18,40; \quad (1.6)$$

$$C_{\text{кисню}} = 49,22 \cdot 0,21 = 10,34. \quad (1.7)$$

Отже, співвідношення N_2/O_2 у розчиненому у воді вигляді дорівнює приблизно 2:1.

Гази H_2S і H_2 , парціальний тиск яких в атмосферному повітрі близький до нуля, за нормальних умов не можуть накопичуватись у воді біля поверхні водойм.

З підвищенням температури розчинність газів знижується. Вміст багатьох газів (O_2 , CO_2 , N_2) виражають у відсотках від значення їх повного насичення, за які беруть таку кількість газу, яка може розчинитись у воді при даній температурі та мінералізації (з урахуванням сухого атмосферного повітря й нормального тиску).

Дисперсною системою називається таке середовище, в якому у вигляді дуже дрібних частинок перебуває інша речовина. Властивості дисперсних систем, насамперед стабільність, залежать від розмірів частинок. Якщо подрібнена речовина доведена до розмірів менше, ніж $1 \cdot 10^{-6}$ м, така високодисперсна система дуже стійка й не розкладається навіть протягом тривалого часу.

До дисперсних систем належать розчини. Будь-який розчин складається з розчиненої речовини й розчинника. Умовно вважають розчинником речовину, яка є у надмірній кількості.

Залежно від розміру частинок розчиненої речовини розрізняють істинні та колоїдні розчини. *Розчини* називають істинними, коли розчинена речовина перебуває в них в іонізованому стані. В іонному розчині за принципом електронейтральності завжди містяться рівні кількості еквівалентів катіонів та аніонів. За природних умов іонні розчини звичайно утворюються при розчиненні простих солей.

Розчини, в яких речовина перебуває не в іонізованому стані, а у вигляді груп молекул («колоїдних частинок»), називаються *колоїдними*. Частинки таких розчинів мають розміри в межах $10^{-10} - 2 \cdot 10^{-8}$ м. У стійких колоїдних розчинах здебільшого частинки несуть електричні заряди, різні за величиною, але однакові за знаком. Колоїдні розчини називають *золями*. Золі здатні переходити в *гелі*, тобто перетворюватися на драглистоподібні маси в результаті укрупнення колоїдних частинок (процес коагуляції).

Колоїдні розчини бувають органічними й неорганічними. Навіть такий сильний електроліт, як $NaCl$ утворює колоїдний розчин у бензолі. Колоїдний стан характерний для речовин з малою молекулярною розчинністю. Найімовірніше існування колоїдів у природних водних розчинах: гідроксидів слабких катіонів; слабких електролітів, утворених слабкими катіонами й аніонами слабких кислот; малодисоційованих основних солей слабких металів; сульфідів тощо.

Виникненню колоїдів у природних водах сприяють слабкокисле і слабколужне середовища, дуже низька чи, навпаки, висока концентрація розчину, підвищена температура, наявність вільного кисню й особливо вугільної кислоти. Неорганічні колоїдні розчини утворюються переважно при гідролітичному розчиненні різних силікатів, що при гідролізі виділяють основи (лужні та лужноземельні метали), які й дають початок істинним розчинам.

1.5. Розбавлення

Розбавленими розчинами вважаються такі, в яких концентрація розчиненої речовини мала, внаслідок чого можна знехтувати взаємодією розчинених частинок. До розбавлених розчинів належать суміші газів, деякі розчини неелектролітів.

Неелектроліти не дисоціюють на іони у воді; відсутні іони і в розчинах неполярних газів, тому механізм утворення зазначених розчинів має багато спільного.

Розбавлені розчини неелектролітів підлягають *законам Рауля*, відповідно до яких встановлюються прості співвідношення між тиском пари кожного компонента розчину, значеннями його температур замерзання, кипіння та концентрацією певної речовини. Рауль виявив, що властивості розбавлених розчинів змінюються прямо пропорційно концентрації розчиненої речовини.

Існує аналогія між станами речовини газоподібним і в розбавленому розчині: завдяки дифузії частинок речовини заповнюється весь наданий їй об'єм.

У випадку однобічної дифузії крізь напівпроникну перегородку вільно проходять лише молекули води, а розчинена речовина не проникає. Такий механізм називають *осмосом*. Гідростатичний тиск, який треба прикласти, щоб затримати осмос, називається *осмотичним тиском*; він залежить від концентрації розчину та його температури, проте не залежить від природи розчиненої речовини та розчинника.

Досліджуючи це явище, Вант-Гофф виявив залежність осмотичного тиску від концентрації й температури розчину

$$P = CRT, \quad (1.8)$$

де C – концентрація розчину; R – універсальна газова стала; T – абсолютна температура розчину.

У природі існують речовини, властивості розчинів яких сильно відхиляються від законів Рауля, Вант-Гоффа. До них належать солі, кислоти й луги, які мають осмотичний тиск, тиск пари, температури кипіння та замерзання завжди більшими, ніж має бути відповідно до концентрації розчинів. Вант-Гофф, щоб поширити рівняння на розчини з «ненормальним» осмотичним тиском, ввів поправочний коефіцієнт i (ізотонічний), який показує, у скільки разів осмотичний тиск даного розчину більший від «нормального»:

$$P = iCRT, \quad (1.9)$$

За експериментами коефіцієнт i при розбавленні розчину зростає, наближаючись до 2-4.

Розчини, які утворюються при розчиненні солей, кислот та основ, проводять електричний струм, а молекулярні розчини струм не проводять. Речовини, водні розчини яких проводять електричний струм, називаються *електролітами*. Електроліти поділяються на дисоційовані та асоційовані.

Дисоційовані розчини – аніони та катіони перебувають винятково у простій формі. Сильними електролітами вважаються солі NaCl, KCl та інші мінеральні кислоти, основи лужних і лужноземельних металів. У водних розчинах (переважно розведених) вони повністю дисоціюють на іони.

Асоційовані електроліти поділяються на слабкі електроліти та іонні пари. До слабких електролітів належать сполуки, які існують у розчині у вигляді недисоційованих молекул та іонів. Це майже всі органічні кислоти, деякі мінеральні кислоти (H₂S, H₂SiO₃ та ін.), багато основ металів, рідше – неорганічні солі. До слабких електролітів належить і вода.

Протилежно заряджені іони, які утворюються в результаті електростатичної взаємодії, утворюють іонні пари. Процес асоціації виникає внаслідок збільшення концентрації розчину, коли між іонами зростає електростатичне притягання. Іонні пари бувають нейтральними ([MgSO₄]⁰, [CaCO₃]⁰) або несуть заряд ([CaHCO₃]⁺ тощо). До утворення іонних пар схильні карбонатні, кальцієві, магнієві іони, менше – калій, хлор і найслабкіше – натрій.

Дійсний стан поширених у природних водах аніонів – HCO₃⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻, катіонів – Ca²⁺, Mg²⁺ і Na⁺ здебільшого залежить від концентрації розчину. В розбавлених розчинах вони присутні в простій іонній формі. В міру зростання концентрації спостерігається посилення взаємодії іонів і утворення іонних пар, що може приводити до виникнення комплексних сполук у концентрованих розсолах. Розчини неелектролітів складаються з незаряджених частинок, переважно молекулярних розчинів. Розпад електролітів на іони під дією розчинника називається *електролітичною дисоціацією, або іонізацією*. Можна виділити три основні положення теорії електролітичної дисоціації:

1) всі електроліти дисоціюють у розчинах на позитивно і негативно заряджені іони;

2) під впливом електричного струму позитивно заряджені іони рухаються до катода і називаються катіонами, а негативно заряджені – до анода і називаються аніонами;

3) процес дисоціації зворотний: паралельно з розпадом молекул на іони (дисоціацією) йде процес сполучення іонів у молекули (моляризація).

Згідно з останнім положенням у рівняннях електролітичної дисоціації замінюють знак рівності знаком зворотності. У розчинах електролітів поряд з іонами присутні молекули.

Якщо швидкість дисоціації в міру розпаду молекул зменшується, то швидкість зворотного процесу – моляризації – зростає. Поступово швидкості обох процесів зрівнюються. Потім настає стан рівноваги, за якого відносна кількість недисоційованих молекул та іонів залишається постійною.

Відношення кількості дисоційованих молекул до загальної кількості молекул називається *ступенем дисоціації електроліту*. Не всі електроліти мають однакову здатність до дисоціації: деякі повністю розпадаються на іони, інші частково і різною мірою.

В природних водах, на відміну від ідеальних розчинів, при розрахунках стану системи користуються не фактичними концентраціями складових елементів, а їхніми активностями, оскільки, крім речовин, які входять до рівноважної системи, присутні й інші, що беруть участь в реакціях поза межами системи. *Активність* – це умовна ефективна концентрація елемента системи, коли починається його хімічна дія при реальних реакціях.

Активність іона a дорівнює його концентрації C , помноженій на коефіцієнт активності f : $a = fC$. Активність a завжди менша за аналітичну концентрацію C .

Коефіцієнт активності f визначає активну частину іонів у розчині, яка може вступати в реакцію:

$$f = C_a/C, \quad (1.10)$$

де C_a – активна концентрація іона; C – аналітична концентрація іона.

В концентрованих розчинах $f < 1$.

Для того щоб перейти від концентрації до активності, і навпаки, необхідно знайти значення коефіцієнтів активності іонів, які залежать від інтенсивності загального силового поля, створюваного іонами в розчині. Така інтенсивність вимірюється іонною силою й визначається як напівсума добутків молярних концентрацій усіх іонів у розчині на квадрат їх заряду:

$$\mu = 0,5 \sum C_i z^2, \quad (1.11)$$

де C – молярна концентрація іона; z – заряд іона (валентність).

Коефіцієнти активності індивідуальних іонів обчислюють за формулою Дебая–Хюккеля:

$$\lg f = \frac{-Az^2 \sqrt{\mu}}{1 + aB\sqrt{\mu}} + C\mu, \quad (1.12)$$

де z – валентність іона, для якого обчислюється коефіцієнт активності; a – ефективний діаметр іона; A і B – константи, які характеризують розчинник при даній температурі й тиску; C – константа, яка залежить від діелектричної сталої, ступеня гідратації та інших факторів; μ – іонна сила розчину.

1.6. Адсорбція

Сорбцією називається процес вибіркового поглинання рідких і газоподібних речовин твердою та рідкою фазами. Причиною виникнення сорбції є фізичні та хімічні процеси, які трапляються на межі поділу фаз. Тому сорбція тим більша, чим більшу поверхню має тверда фаза.

Адсорбцією називається змінення вмісту даного компонента в поверхневому шарі речовини порівняно з вмістом його у внутрішніх шарах. Адсорбція

має спонтанний характер, виникає на поверхні поділу двох фаз, де завжди є надлишкова поверхнева енергія, зумовлена особливим розташуванням молекул у поверхневому шарі.

Розрізняють *молекулярну адсорбцію*, коли поряд із молекулами розчиненої речовини адсорбуються й молекули розчинника, та *іонно-молекулярну адсорбцію*, коли трапляється вибіркове поглинання іонів одного з елементів електроліту, що супроводжується одночасним витисненням інших іонів того ж знака з поверхні адсорбенту. Речовина, на поверхні якої трапляється адсорбція, називається *адсорбентом*, а речовина, яка поглинається, – *адсорбатом*. Обмінні іони, скупчені на поверхні адсорбенту, називаються *ввібраним комплексом*. Розчинення адсорбату в адсорбенті, тобто перехід його з поверхні всередину останнього, називається *абсорбцією*.

Глинисті мінерали є найпоширенішим природним адсорбентом. наявність адсорбованих іонів у породах пов'язана зі здатністю твердих тіл до сорбції.

Розрізняють фізичну та хімічну сорбції. *Фізична сорбція* зумовлена електростатичними силами, за яких речовина, яка сорбується, зберігає хімічну індивідуальність. При *хімічній (хемосорбції)* взаємодія між сорбентом і речовиною, яка сорбується, супроводжується хімічною реакцією, в результаті утворюється поверхневий хімічний зв'язок між ними. Фізична сорбція має зворотний характер, звичайно супроводжується процесом десорбції. Хімічна сорбція здебільшого незворотна. Дослідження адсорбційних процесів свідчать, що перехідні метали сорбуються добре на оксидах і гідроксидах (особливо алюмінію, заліза, марганцю) при високих рН, а при низьких рН адсорбція майже відсутня. Було виявлено для кожного катіона і субстрату досить вузький діапазон рН, в якому спостерігається перехід від майже повної відсутності адсорбції до її майже повного здійснення.

Адсорбційна здатність гірських порід переважно пов'язана з наявністю в них колоїдних частинок, оскільки частинки більших розмірів практично не беруть участі в процесах поглинання і хімічно малоактивні.

Чим менша енергія гідратації іона, тим більша його здатність до статичної сорбції. Виходячи з цього позитивні одновалентні іони утворюють ряд: $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$; двовалентні іони – $\text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$; одновалентні негативні іони – $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^- > \text{OH}^-$ тощо. Вони мають схильність до адсорбції, пропорційну заряду іона та його радіуса.

Таку адсорбцію мають породи з великою питомою поверхнею – глинисті породи, доломіти. Наприклад, велика площа поверхні у водних оксидів марганцю й заліза у сукупності з надзвичайною тонкозернистістю забезпечує їх використання при очищенні стічних вод.

Різновидом сорбційних процесів є *іонний обмін*. Якщо на поверхні породи (адсорбенту), яка міститься в розчині електроліту, є комплекс поглинутих катіонів, виникає обмін між іонами розчину і ввібраного комплексу. Іонний обмін є спонтанним процесом, який триває до встановлення рівноваги. Завдяки іонному обміну природні води втрачають деякі катіони і

набувають інших, тобто трапляються якісні зміни складу води при стабільності її концентрації. Іонний обмін підлягає закону діючих мас і протікає в еквівалентних кількостях. Зі збільшенням концентрації іонів у розчині зростає іонний обмін.

Контрольні питання до глави 1

1. Чим зумовлюється дипольний момент молекул води?
2. Назвіть основні типи хімічних зв'язків.
3. Що таке дипольний момент?
4. У чому полягає сутність явища орієнтаційної поляризації?
5. Назвіть основні фізичні властивості води.
6. Що таке електролітична дисоціація?
7. Назвіть основні положення теорії електричної дисоціації.
8. Що таке активність іона і коефіцієнт активності?
9. Поясніть сутність процесів сорбції й адсорбції.
10. Що таке іонний обмін?

Глава 2

УМОВИ ФОРМУВАННЯ ХІМІЧНОГО СКЛАДУ ПРИРОДНИХ ВОД

Фактори, які зумовлюють формування хімічного складу природних вод, можуть бути прямими та опосередкованими, або головними та другорядними. *Прямі фактори* – ті, що безпосередньо впливають на склад води, її гідрохімічний тип (грунти, гірські породи); *опосередковані* – ті, що діють опосередковано, тобто через прямі фактори (наприклад, рельєф).

За характером впливу фактори, які зумовлюють формування хімічного складу природних вод, поділяються на такі групи: 1) фізико-географічні (рельєф, клімат, вивітрювання, ґрунтовий покрив); 2) геологічні (склад гірських порід, тектонічна будова, гідрогеологічні умови); 3) фізико-хімічні (хімічні властивості елементів, кислотно-лужні та окисно-відновні умови, змішування вод і катіонний обмін); 4) біологічні (діяльність рослин і живих організмів); 5) штучні (антропогенні, техногенні) – всі фактори, пов'язані з діяльністю людини.

Умови формування природних вод залежать від взаємодії та послідовності прояву зазначених факторів, неоднакових для поверхневих і підземних вод. Наприклад, фізико-географічні та біологічні фактори переважно впливають на склад поверхневих вод і є другорядними при формуванні підземних.

2.1. Фізико-географічні фактори

Рельєф належить до опосередкованих факторів, впливає на умови водообміну, від яких залежать мінералізація та хімічний склад природних вод. Ступінь розчленованості рельєфу зумовлює розміри поверхневого стоку й дренажність підземних вод.

Клімат передусім зумовлює метеорологічні фактори, від яких залежить водний режим поверхневих і підземних вод. Основними метеорологічними елементами є атмосферні опади, температура і випаровування.

Формування хімічного складу природних вод починається в атмосфері. З усіх природних вод найшвидші зміни мінералізації і складу спостерігаються в атмосферних опадах. Проте, незважаючи на таку мінливість, склад опадів в цілому є характерним для даної місцевості, відповідно до типу географічного ландшафту. Мінералізація атмосферних опадів переважно нижча, ніж у річ-

ках і озерних водах. Опади звичайно зменшують мінералізацію поверхневих і ґрунтових вод.

Температура повітря впливає на склад води як самосадочних озер, так і прісних поверхневих вод. В останньому випадку склад води змінюється внаслідок випадання з неї карбонату кальцію за підвищення температури. Тому влітку в умовах жаркого клімату трапляється садка кальциту в мілководних, добре прогрітих водоймах.

Хімічний склад води змінюється також під впливом низьких температур при промерзанні. В разі кристалізації льоду виділяються важкорозчинні сполуки, а в розчинах зберігаються найбільш легкорозчинні за низьких температур сполуки, до яких належать хлориди кальцію, магнію і натрію.

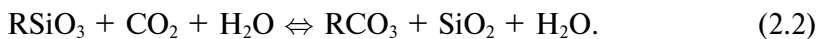
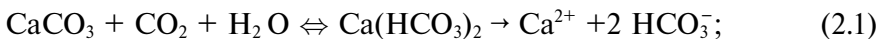
Випаровування є одним з важливих факторів формування мінералізації та хімічного складу поверхневих і ґрунтових вод. Найвагомішим цей фактор є в районах, де відношення сумарного випаровування до суми атмосферних опадів виявляється найбільшим, тобто в районах пустель, напівпустель і сухих степів. Під впливом випаровування в засолених поверхневих водоймах відбувається випадання солей в осад (спочатку менш, а потім більш розчинних). Води гідрокарбонатні перетворюються насамперед на сульфатні, а потім – сульфатно-хлоридні й навіть хлоридні.

Вивітрювання має суттєве значення у формуванні хімічного складу природних вод. Розрізняють фізичне, хімічне та біологічне вивітрювання гірських порід. На склад вод суттєво впливають два останні види вивітрювання.

Хімічне вивітрювання гірських порід складається з процесів розчинення, гідролізу, гідратації й окиснення. Ці процеси екзотермічні, тобто протікають з виділенням тепла.

Хімічне вивітрювання поділяється на вуглекислотне й сірчаноокислотне. Інтенсивність вуглекислотного вивітрювання визначається концентрацією CO_2 у водах. Проте з породою взаємодіє лише частина діоксиду вуглецю, яка називається агресивною, тобто є надлишковою відносно до рівноважного вмісту кальцію.

Вуглекислотне вивітрювання описується за схемою:



Якщо вуглекислотне вивітрювання руйнує кальцієвий силікат, то, як свідчить друга реакція, утворюється слабкорозчинний CaCO_3 , а під дією подальшого процесу вуглекислотного вивітрювання утворюється більш розчинна сполука кальцію згідно з першою реакцією.

При сірчаноокислотному вивітрюванні важливим компонентом є сірчана кислота, яка утворюється за окиснення сульфідів.

Сірчаноокислотне вивітрювання має таку схему:

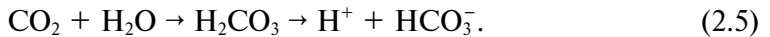


Завдяки спорадичному поширенню сульфідів у гірських породах сірчано-кислотне вивітрювання інтенсивно виявляється місцями, у зонах сульфідного орудення. Особливістю вод цієї зони є сильна кислотність і високий вміст важких металів.

Біологічне вивітрювання найбільш інтенсивне там, де кількість атмосферних опадів перевищує випаровуваність, а температура досить велика. Утворюється висока концентрація організмів, які виділяють органічні кислоти, що активно сприяють перетворенню кристалічних ґраток мінералів. Гумусові кислоти надають воді агресивності до гірських порід.

Ґрунти збагачують воду іонами, газами, органічними речовинами. Вплив ґрунтового покриву на формування вод подвійний: з одного боку, ґрунти можуть збільшувати мінералізацію атмосферних опадів, які фільтруються крізь них, а з іншого – змінювати хімічний склад ґрунтових вод, що вступають з ґрунтами у взаємодію. Кількісно це визначається типом ґрунтів. Якщо вода просочується крізь бідні на солі торф'янисто-тундрові чи болотні ґрунти, вона збагачується на органічні речовини і лише малою мірою – іонами. Подібне спостерігається й у підзолистих ґрунтах. Значно більшу кількість солей віддають у воду чорноземи й каштанові ґрунти. Найсильніше впливають на мінералізацію вод, які фільтруються, солончакові ґрунти.

Під час просочування води крізь ґрунт в результаті окиснення органічної речовини змінюється також і склад розчинених газів. Вміст кисню при цьому зменшується, а кількість CO_2 відповідно зростає. Діоксид вуглецю, що виділяється, є джерелом утворення гідрокарбонатних іонів:



При взаємодії ґрунтових вод з ґрунтами, крім вилуговування солей, змінюється склад води внаслідок іонного обміну, процесів мінералоутворення чи заміщення мінералів, які вже є в ґрунті поряд з іншими. Інтенсивність перетворення залежить від типу ґрунту, вмісту в ньому колоїдів, здатних адсорбувати іони, а також обмінювати поглинуті іони водних розчинів. Вбирні комплекси ґрунтів розрізняються за своїм характером. Ґрунти середніх широт, наприклад, чорноземи, звичайно мають у складі вбирного комплексу на першому місці кальцій, на другому – магній. У меншій кількості присутні інші катіони. Ґрунти північних широт сильно вилужені, до вбирного комплексу поряд з натрієм, кальцієм і магнієм входять іони водню.

2.2. Геологічні фактори

Гірські породи є провідним фактором формування мінералізації та хімічного складу природних вод. Головними розчинними мінералами, які переважно зумовлюють склад природних вод, є галіт NaCl , гіпс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, кальцит CaCO_3 , доломіт $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. Такі добре розчинні мінерали, як мірабіліт, астраханіт, глауберит, мають локальне поширення. Залягаючи на глибині, кам'яна сіль збагачує води на хлориди натрію. Мінералізація в цьому випадку

різко підвищується. Хлоридні натрієві високомінералізовані води й розсоли трапляються в багатьох районах земної кулі, їх розвиток збігається з поширенням соленосних фацій, при вилуговуванні яких вони утворюються.

Наявність у надрах гіпсомістких фацій є причиною виникнення сульфатних кальцієвих вод, мінералізація яких становить близько 2-3 г/дм³, що визначається розчинністю гіпсу. Гідрокарбонатні кальцієві води частіше утворюються при розчиненні карбонатів кальцію, досить поширених у природі (вапняки, вапняковий цемент у пісковиках, вапнякові ґрунти тощо). За відсутності діоксиду вуглецю розчинність CaCO₃ в нормальних умовах становить лише 13 мг/дм³. Розчинність карбонатів лужних металів різко зростає за наявності у воді CO₂, а в разі великої кількості діоксиду вуглецю розчинність CaCO₃ може перевищувати 1 г/дм³ (вуглекислі мінеральні води).

Гідрокарбонатні магнієві води є винятком серед осадочних порід, що зумовлено рідкісністю мінералів відповідного складу. Магnezіальні води утворюються шляхом вуглекислотного вивітрювання багатих на магній вивержених порід (перидити, габро, дуніти). У звичайних умовах їх мінералізація не перевищує 0,5-0,6 г/дм³.

Гідрокарбонатні натрієві (содові) води (HCO₃⁻ > Mg²⁺ + Ca²⁺) найчастіше формуються за вивітрювання масивно-кристалічних осадочних порід, які містять натрій. Аніони HCO₃⁻, виникаючи при розчиненні у воді CO₂, мають здебільшого біохімічне і частково повітряне походження. Поява іонів натрію у сполученні з гідрокарбонатами спостерігається за вивітрювання натрієвих польових шпатів тощо.

2.3. Фізико-хімічні фактори

Хімічні властивості елементів. Наявність у природній воді будь-якого елемента зумовлюється не тільки його загальним вмістом у породах і ґрунтах, а й міграційною здатністю (здатністю переміщуватися), яка залежить від фізико-хімічних констант даного іона та умов середовища. Сполучення внутрішніх і зовнішніх факторів і визначає поведінку хімічних елементів у природних водах. До *внутрішніх факторів* належать такі характеристики елементів: валентність, іонні радіуси, іонні потенціали; до *зовнішніх* – енергетика Землі, склад атмосфери, біогенні умови й клімат.

Поведінка іонів у водних розчинах залежить від валентності та іонних радіусів: чим більша валентність для багатьох металів, тим менш розчинні сполуки вони утворюють і, відповідно, нижча їх міграційна здатність. Одновалентні лужні метали переважно утворюють легкорозчинні сполуки (NaCl, Na₂SO₄, Na₂CO₃), двовалентні лужноземельні – менш розчинні (CaCO₃, CaSO₄, MgCO₃). Ще менш розчинні сполуки тривалентних металів (Al³⁺, Fe³⁺). Проте існують і винятки, такі, наприклад, як MgSO₄ – добре розчинна сіль, а AgCl розчиняється погано. Різновалентні іони одного елемента характеризуються різною рухливістю у водному середовищі.

Рухливість гідратованих іонів тим більша, чим більші іонний радіус і валентність. Згідно з цим найвища міграційна здатність має бути в іонів: $\text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{CO}_3^{2-}$; $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$. Проте залежно від характеру середовища рухливість іонів значно змінюється. Наприклад, нітрати (NO_3^-) в результаті засвоєння їх рослинами і процесів денітрифікації найчастіше повністю затримуються у процесі руху. Лише в специфічних умовах вони накопичуються у ґрунтових водах. Рухливість калію значно нижча, ніж у кальцію й магнію внаслідок поглинання його рослинами і тваринами.

Міграційна здатність елементів залежить значною мірою від рН, при якому відбувається випадання гідроксидів. Багато хімічних елементів рухливі у широкому діапазоні рН і можуть інтенсивно мігрувати як у кислому, так і в лужному середовищах (натрій, калій, цезій, літій, рубідій, фтор, бром, йод та ін.). У розбавлених розчинах осадження починається при більш високих рН.

Окисно-відновні процеси мають суттєвий вплив на міграційну здатність елементів, їх розсіювання та концентрацію. Розрізняють окиснювальні та відновлювальні умови. Всі *окиснювальні умови* характеризуються наявністю у водах вільного кисню атмосфери. Крім кисню, окисниками можуть бути елементи, що мають високі ступені окиснення, такі як Fe^{3+} , Mn^{4+} , S^{6+} , Cu^{2+} та ін., а також азотна кислота та її солі, концентрована сірчана кислота, хлорна і бромна вода та інші хімічні елементи, здатні приймати електрони. Отже, головним критерієм окиснювальних умов є наявність вільного кисню у водах. За його нестачею таким показником є тривалентне залізо.

В підземних водах на певній глибині утворюється «киснева поверхня», нижче якої вода не містить вільного кисню. Глибина залягання цієї поверхні в умовах інтенсивного та тривалого водообміну в породах, які не містять органічних речовин (нафту, вугілля тощо), досягає сотень метрів, а в окремих випадках – глибини 1 км і більше від рівня підземних вод.

У *відновлювальних умовах* кисню немає, а з'являються такі гази, як NH_3 , H_2S . Важливими агентами відновних реакцій у природних водах є мікроорганізми, які розкладають органічну речовину. В умовах відновлювального середовища тривалентне залізо і чотиривалентний марганець переходять у двовалентну форму, сульфати переходять у сульфіди. Наявність у водах H_2S призводить до осадження металів, які утворюють нерозчинні сульфіди, тобто PbS , ZnS , CuS , Ag_2S тощо. Лужні та лужноземельні метали (Na , K , Ca , Mg) легко втрачають валентні електрони й переходять у стан позитивно заряджених катіонів, тому вони є також сильними відновниками. Вони розкладають воду, виділяючи з неї водень. Отже, одним з головних критеріїв відновлювальних умов є двовалентне залізо та відсутність кисню.

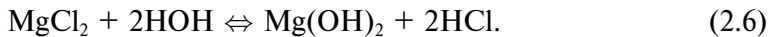
Здатність до окиснення й відновлення характеризується *окисно-відновним потенціалом* (Eh) атомів та іонів, що вимірюється у вольтах, стосовно стандартної окисно-відновної реакції, потенціал якої дорівнює нулю. Такою реакцією вважають перехід водню з газоподібного стану до стану іона ($\text{H}_2 - 2e = 2\text{H}^+$). Наприклад, при окисненні іон гідроксиду заліза Fe^{2+} переходить в Fe^{3+} , віддаючи власний електрон. При цьому розчин гідроксиду заліза Fe^{3+} матиме вищий електричний потенціал, ніж розчин гідроксиду заліза Fe^{2+} .

Eh може бути негативним або позитивним. У першому випадку це означає, що дана система є більш окиснювальною порівняно зі стандартною водневою системою, у другому – вона належить до більш відновлювальної системи, ніж стандартна.

В природних водах Eh буває від +700 до –500 мВ. Поверхневі та ґрунтові води, які містять вільний кисень, мають вужчий інтервал Eh – від +150 до +700 мВ. Тріщинно-ґрунтові води вивержених порід на глибині 250-300 м мають Eh більше за 0. Підземні води нафтових родовищ мають Eh значно нижче за 0 (до –500 мВ). За таких умов розвиваються процеси відновлювання Fe^{3+} , SO_4^{2-} та ін.

Гідроліз солей. Багато речовин вступають у реакцію обмінного розкладання, яка називається гідролізом, при якому спостерігається зрушення рівноваги дисоціації води $H_2O \Leftrightarrow H^+ + OH^-$ за рахунок зв'язування одного з іонів розчиненої речовини з утворенням малодисоційованого або важкорозчинного продукту. *Гідроліз* – це хімічна взаємодія іонів розчиненої солі з водою, яка супроводжується зміненням реакції середовища. Внаслідок зворотності гідролізу рівновага цього процесу залежить від усіх факторів, які впливають на рівновагу іонного обміну.

Гідролізу підлягають солі слабких кислот і слабких основ. Солі, утворені сильною кислотою і сильною основою, гідролізу не підлягають. Як приклад можна навести процес гідролізу хлористого магнію:



У цьому випадку зв'язується OH^- , і рівновага зсувається в бік накопичення іонів водню. Розчин стає кислим. Тому природні води, які містять великі концентрації $MgCl_2$, агресивні відносно до бетону (так звана магнієва агресія).

Властивість кислот і основ віддавати іони H^+ і OH^- характеризується константами дисоціації. Кислоти, розташовані у послідовності стосовно їхньої здатності знижувати рН природних вод, наведені в табл. 2.1. Аналогічно розташовані константи дисоціації основ за здатністю підвищувати рН природних вод (табл. 2.2).

Таблиця 2.1. Константи дисоціації кислот

Кислота	$K_{дис}$	Кислота	$K_{дис}$	Кислота	$K_{дис}$	Кислота	$K_{дис}$
HCl	$1 \cdot 10^7$	H_2AsO_4	$6 \cdot 10^{-3}$	H_2CO_3	$4,5 \cdot 10^{-7}$	H_3BO_3	$6 \cdot 10^{-10}$
H_2SO_4	$1 \cdot 10^{-3}$	HF	$6,6 \cdot 10^{-4}$	H_2S	$6 \cdot 10^{-8}$	H_4SiO_4	$2,2 \cdot 10^{-10}$

Таблиця 2.2. Константи дисоціації основ

Основа	$K_{дис}$	Основа	$K_{дис}$	Основа	$K_{дис}$
NaOH	5,9	$Ca(OH)_2$	$4,3 \cdot 10^{-5}$	$Fe(OH)_2$	$1,3 \cdot 10^{-4}$
LiOH	$6,75 \cdot 10^{-1}$	$Mg(OH)_2$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	NH_4OH	$1,8 \cdot 10^{-5}$

За наявності у воді іонів деяких лужних металів (Na^+ , K^+) та аніонів слабких кислот (HCO_3^- , CO_3^{2-} , H_2S^- , H_2BrO_3^- , HSiO_4^-) виникає гідроліз цих аніонів, що призводить до розкладання води і зв'язування іона H^+ у сполуку, яка слабо дисоціює. Активність іона OH^- стає більшою, ніж активність H^+ . Отже, інтенсивність зростання рН у реакціях гідролізу збільшується зі зменшенням константи дисоціації кислоти.

Оскільки в природних водах серед аніонів слабких кислот переважає іон HCO_3^- , то вважається, що лужність природних вод зумовлюється здебільшого гідролізом карбонатних іонів.

У формуванні кислотно-лужних умов велике значення має також гідроліз катіонів. За наявності у воді аніонів сильних кислот і елементів з низькими константами дисоціації гідроксидів або комплексних сполук трапляється зв'язування іона OH^- . Активність іона H^+ стає більшою за активність OH^- , і зменшується рН розчину. Отже, зменшення рН у реакціях гідролізу катіонів є тим сильнішим, чим менша константа дисоціації основи.

Реакції гідролізу важливі при формуванні іонно-сольового складу природних вод – вони спричинюють розкладання складних породоутворювальних мінералів і перетворення їх на менш розчинні (переважно глинисті) сполуки шляхом заміщення катіонів породи на водневий іон води.

Змішування вод – це один з найпоширеніших у природі процесів, який швидко протікає й охоплює одночасно дуже великі об'єми вод, що взаємодіють. Вперше детальні дослідження змішування підземних вод виконав у 1909 р. О.М.Огільві, потім у 1925 р. – В.П.Шишокін, який запропонував аналітичне рівняння цього процесу як прямолінійного:

$$y = ax + v, \quad (2.7)$$

де x і y – вміст двох складових частин у даному об'ємі води; a і v – постійні параметри, загальні для даної пари частин.

Подальші дослідження свідчать, що висновки стосовно опису процесу змішування рівнянням прямої лінії достовірні лише у вузьких межах. Ймовірно причиною відхилення цього процесу від прямолінійного закону є осадження солі з розчинів, які змішуються.

Характер взаємодії визначається мінералізацією й хімічним складом вод, які змішуються. Так, інтенсивне випадання осаду трапляється при змішуванні вод, які містять несумісні солі-антагоністи, наприклад, NHCO_3 і CaSO_4 , Na_2SO_4 і CaCl_2 . В результаті реакцій формується вода нового складу, відмінного від початкового.

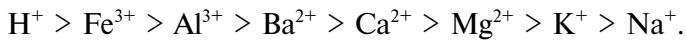
У річках й озерах явище змішування поширене внаслідок впадання приток з різним хімічним складом вод, а також за рахунок живлення підземними водами, а також внаслідок скидання стічних вод. Тому склад води цих водних об'єктів не скрізь однаковий.

Катіонний обмін є результатом взаємодії, з одного боку, дрібнодисперсної (глинистої) частини гірських порід, а з іншого – водного розчину. Через це він впливає як на фізичні властивості породи, так і на хімічний склад води.

Інтенсивність катіонного обміну залежить від багатьох факторів, головними з яких є ступінь дисперсності породи, природа катіонів, що обміню-

ються, рН середовища, концентрація електролітів у розчині. Звичайно, чим вища дисперсність породи, тим більша здатність її до обміну. Тому вплив катіонного обміну на хімічний склад відзначається в глинах і глинистих породах.

Вивчення обмінних реакцій свідчить, що поглинання катіонів за інших однакових умов залежить від їх валентності, тобто чим вища валентність, тим сильніше вони поглинаються й утримуються породою. Якщо ж катіони мають однакову валентність, поглинання зростає за відносною атомною масою. За енергією обміну катіони розташовуються в такому порядку (за К.К.Гедройцом):



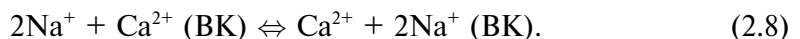
Надзвичайна роль у реакціях катіонного обміну належить водню. Його енергія обміну не тільки вища, ніж в одновалентних, а й у двовалентних катіонів.

Якщо, наприклад, кальцієва вода циркулює серед порід, у вбирному комплексі яких міститься натрій, то кальцій, який має більшу енергію обміну, активно витіснятиме натрій з породи, посідаючи його місце. Внаслідок зворотності ця реакція не дійде до кінця, проте в результаті іони натрію досягнуть в розчині домінуючого значення й вода з кальцієвої стане натрієвою.

Впливає на поглинання катіонів і реакція середовища. Чим більше водневих іонів у воді (чим менше рН), тим сильніше вони перешкоджають проникненню інших катіонів до колоїдного комплексу. Обмінна властивість ґрунту підвищується при збільшенні рН розчину, з яким ґрунт перебуває в рівновазі. Зокрема, при зростанні рН середовища від 6 до 11 обмін може зростати у 2-3 рази.

Спостереження свідчать, що також зі збільшенням концентрації елементів обмінна властивість зростає. Наприклад, якщо концентрація натрію достатньо висока, то частина іонів кальцію з вбирного комплексу буде витіснена іонами натрію.

Відповідно між вбирним комплексом породи й взаємодійним з ним іонним складом води встановлюватиметься рухлива рівновага, за якої кількість поглинутих катіонів залежить як від адсорбційної здатності, так і від концентрації. Таку рівновагу іонного складу води з вбирним комплексом (ВК) породи зображують схемою:



Рівновага зсувається вправо при збільшенні концентрації іонів Na^+ і вліво – при її зменшенні чи збільшенні вмісту іонів Ca^{2+} .

Розрізняють дві категорії катіонів у гірських породах: ті, що легко переходять у розчин і здатні брати участь у реакціях (обмінні катіони), та сильно закріплені в кристалічних ґратках мінералів, які важко переходять у розчин внаслідок руйнування ґраток при вивітрюванні (необмінні катіони).

У природних водах обмін переважно катіонний, а не аніонний. Пояснюється це тим, що колоїдний склад порід і ґрунтів утворюється здебільшого

з SiO_2 , Al_2O_3 та інших негативно заряджених міцел, завдяки чому вони поглинають заряджені катіони.

Процеси катіонного обміну інтенсивні в ґрунтових водах у глинистих, суглинкових і супіщаних породах, тобто в тих, що містять колоїди. За таких умов виникають сульфатні натрієві і гідрокарбонаті натрієві води.

2.4. Біологічні фактори

До цих факторів належать життєдіяльність рослин і тваринних організмів. Вони зумовлюють біогенну метаморфізацію природних вод, збагачують у деяких випадках води на мікрокомпоненти. Вибіркова здатність рослин накопичувати хімічні елементи полягає в тому, що окремі види рослин вбирають з розчину і накопичують у своїх тканинах надзвичайну кількість хімічних елементів.

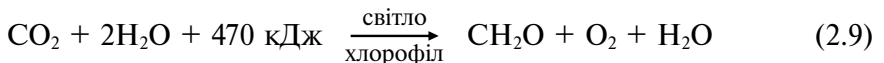
Серед рослин є так звана група фреатофітів, найбільш пов'язана з ґрунтовими водами. До неї належать осока, очерет, а також ціла низка видів деревної рослинності й кущів. Усі види фреатофітів мають добре розвинену кореневу систему, яка заглиблюється до 20-30 м.

До групи фреатофітів належать соленакопичувальні види рослин – галофіти, які мають здатність накопичення іонів натрію і хлору. Якщо, наприклад, кермек і полин ростуть на одному й тому ж ґрунті, то кермек вбирає переважно сульфати, а полин – хлориди.

Рослинність впливає на характер ґрунтових реакцій. Так, хвойні ліси сприяють збільшенню кислотності завдяки кислим властивостям їх органічних залишків (рН водної витяжки з хвої дорівнює 4). Трав'яниста рослинність, навпаки, сприяє накопиченню основ у ґрунтових розчинах.

Водні рослини змінюють газовий та хімічний склад водойм.

У процесі *фотосинтезу* води збагачуються киснем, зменшується і концентрація CO_2 , який поглинається при цьому. Крім того, таким чином у водоймах створюється органічна речовина (первинна продукція):



У цьому рівнянні CH_2O символізує вуглеводи. В цілому ж фотосинтез – досить складний багатоступінчастий процес, який включає сукупність фотохімічних і біохімічних процесів.

Отже, в результаті життєдіяльності рослин водойми збагачуються на органічну речовину, необхідну для життєдіяльності тваринних організмів. Крім того, акумулюється хімічна енергія, яка створює умови для протікання багатьох хімічних реакцій. Мікроорганізми, особливо важливі в процесах метаморфізації хімічного складу природних вод, розвиваються як у поверхневих, так і в підземних водах, що залягають на глибині 1000 м і більше, при температурі від кількох градусів нижче нуля до 85-90°C. Діапазон мінералізації вод, придатних для мікроорганізмів, також широкий – галофільні

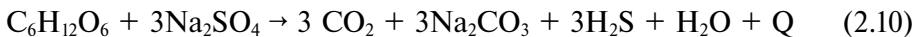
бактерії існують в солоних водах. Однак високі мінералізація і температура пригнічують діяльність бактерій.

Бактерії бувають *аеробні та анаеробні*. Перші живуть і розвиваються лише за наявності вільного кисню, який використовується для дихання, другі – в разі його нестачі, а необхідний для них кисень беруть з органічних сполук (наприклад, вуглеводів) чи з мінеральних солей – нітритів, сульфатів тощо.

Аеробні умови характерні для поверхневих вод суші, для річкових і озерних водойм і неглибоких морів. Анаеробна бактеріальна діяльність трапляється в застійних водних басейнах – болотах, лиманах, на дні глибоких морів і в товщі осадових порід нижче зони аерації.

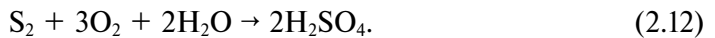
В поверхневих і підземних водах виявлено різні групи бактерій: десульфуючі, сульфатредукувальні бактерії, амоніфікатори, денітрифікатори й багато інших. Десульфуючі бактерії належать до числа анаеробних організмів і сприяють відновленню сульфатів та утворенню сірководню.

Десульфування приводить до того, що з води зникають сульфатні іони, з'являються H_2S і CO_2 , змінюється хімічний тип води:



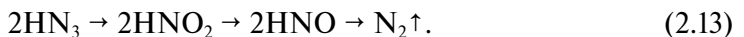
Десульфування сульфатних натрієвих вод сприяє утворенню карбонатних натрієвих (содових вод).

У поверхневих водах можуть протікати процеси, в результаті яких H_2S окиснюється до S_2 сіркобактеріями:

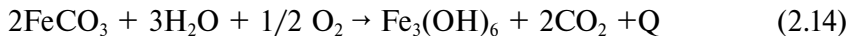


Амоніфікатори – бактерії, які спричиняють виникнення аміаку за рахунок розкладу органічних речовин, що містять у своєму складі білок. Нітрифікатори окиснюють аміак до нітритів і нітратів.

Денітрифікатори розкладають нітрити і нітрати з виділенням вільного азоту:



Впливають на хімічний склад природних вод і залізобактерії. Вони здатні відкладати гідроксид заліза (гідрогель) $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$:



Залізобактерії здатні відкладати і марганець. Мають найбільшу активність у холодних водах (5-10°C), інколи утворюють великі скупчення.

В процесі життєдіяльності мікроорганізми впливають на газовий режим водойм і хімічний склад води. При диханні мікроорганізмів поглинається кисень і виділяється діоксид вуглецю:



Це рівняння характеризує загальний баланс речовин при диханні. На противагу від фотосинтезу даний процес супроводжується утворенням молекул води.

Мікроорганізми розкладають у водоймах залишки відмерлих рослинних і тваринних організмів. Такий процес може закінчуватися повним розкладом органічних речовин з утворенням простих мінеральних сполук (CO_2 , H_2O , CH_4 тощо). Ця діяльність мікроорганізмів важлива для природного очищення вод (процесів самоочищення).

Крім того, мікроорганізми вилучають з води різні хімічні елементи (N, P, K, S, Ca, мікроелементи).

2.5. Антропогенні фактори

До них належать усі фактори, які впливають на формування складу вод внаслідок діяльності людини. Антропогенні фактори ще називають *техногенними*. За характером дії вони поділяються на хімічні й фізичні. *Хімічний вплив* – це нахождення до водних об'єктів речовин зі стічними водами, з атмосфери, а також з інших джерел, що змінює природний хімічний склад вод. *Фізичний вплив* – це зміни фізичних параметрів. Обидва впливи називають антропогенним забрудненням, а речовини, які надходять при цьому, – забруднювальними. Загальним для них є способи проникнення у водні об'єкти: пряме чи розсіяне скидання стічних вод (і твердих відходів) промисловості, житлово-комунального і сільського господарства; надходження з атмосфери; при експлуатації суден; з донних відкладів тощо.

У результаті антропогенного впливу в природні води потрапляють як іони, подібні до тих, що звичайно входять до складу незабруднених вод (хлориди, сульфати, натрій тощо), так і компоненти, які в природних водах не спостерігаються (пестициди, синтетичні поверхнево-активні речовини, деякі важкі метали). Поширення забруднювальних речовин у прісноводних екосистемах має певні закономірності (рис. 2.1).

Отже, антропогенні фактори можуть спричинити зростання (або зниження) концентрації у природних водах компонентів, присутніх у незабруднених водах; зміни спрямованості природних гідрохімічних процесів; збагачення природних вод сторонніми речовинами.

Наприклад, зміни у спрямованості гідрохімічних процесів можуть виникати через нафтову плівку, яка утворилася внаслідок аварійних скидів із суден на межі поділу повітря – вода, оскільки вона значною мірою зумовлює хімічний і біологічний цикли, зокрема стан карбонатної системи. Це також впливає на фізичні характеристики – перенесення кисню, проникнення світла, випаровування. Крім того, речовини, які містяться у плівці, можуть бути центрами комплексоутворення з металами. При розтіканні плівки нафти поверхнею води вона утворює мультимолекулярний шар, який здатний вкрити великі поверхні. Приблизно 15 т мазуту протягом 6-7 діб розтікається і вкриває поверхню близько 20 км².

Сторонніми природним водам сполуками й елементами, які надходять внаслідок антропогенного впливу, вважають пестициди, синтетичні поверхнево-активні речовини (СПАР), деякі органічні сполуки, окремі важкі

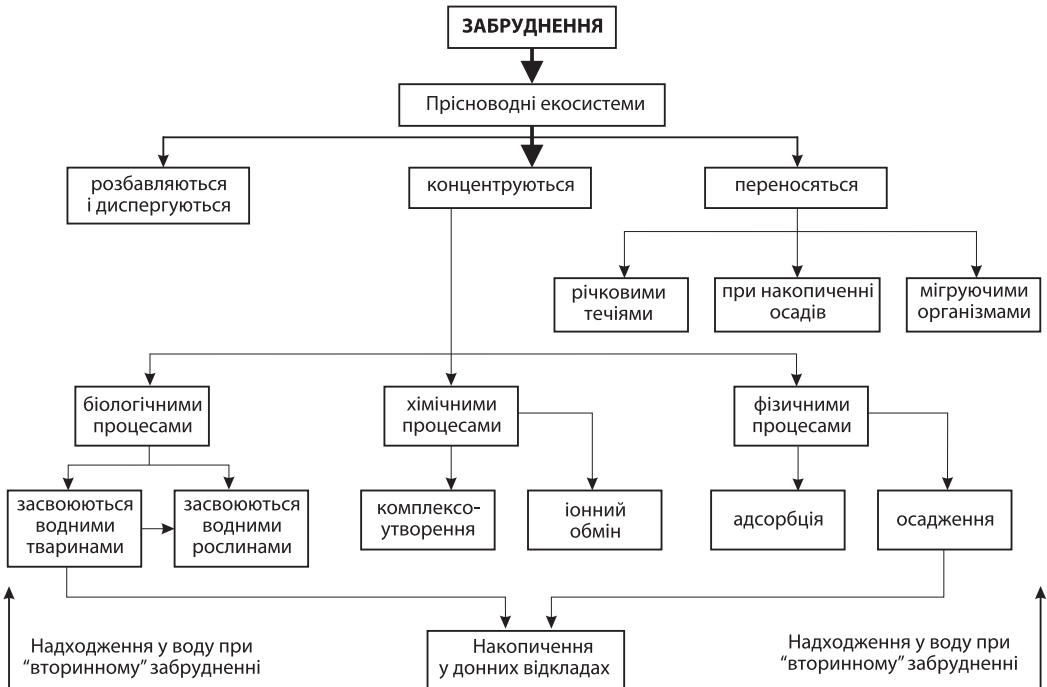


Рис. 2.1. Схема розподілу забруднювальних речовин у прісноводних екосистемах (за А.М.Ніканоровим)

метали. Виявлено, що у природі води потрапляє більш ніж 30 мікроелементів за рахунок господарської діяльності. Найбільшу рухливість мають елементи групи молібдену, селену, урану й ванадію, якщо вони містяться у вигляді оксидів. Рухливість залежить від рН. Наприклад, у кислому середовищі висока рухливість характерна для Mo, V, U, Se, Sr, Zn, Cu, Ni, Hg, As, Cd та ін., у лужному й нейтральному – Mg, F, Sr, Ra. Слід зазначити, що у нейтральному середовищі дуже низька рухливість у таких елементів, як Al, Ti, Sn, Ag, Te, Cr, Zn, Cu, Co, Ni, Hg. Мікроелементи природного й антропогенного походження змішуються, тому виникають труднощі при визначенні їх за генезисом у валовому вмісті мікроелементів у воді.

2.6. Гідрохімічна зональність

Це лише окремий випадок прояву загального для природи закону зональності. Розрізняють два основних типи зональності: *географічну*, або *горизонтальну*, *геологічну*, або *вертикальну*. Чергування географічних зон можна простежити на поверхні Землі в напрямі з півночі на південь, а геологічних зон – у міру заглиблення в її надра. На великих висотах можна також зафіксувати зміну повітряних мас (оболонки чи зон), які відрізняються

за своєю густиною і, ймовірно, за хімічним складом, тобто спостерігається вертикальна зональність.

Наочним прикладом географічної є зональність ґрунтів на земній поверхні, яку описано В.В.Докучаєвим.

Залежно від впливу на водні ресурси розрізняють аридний і гумідний клімат. *Аридний клімат (пустельний)* характеризується високими температурами і сильним випаровуванням, яке значно перевищує кількість опадів. В аридних кліматичних умовах формуються засолені ґрунти (солончаки, солонці) і ґрунтові води високої мінералізації. *Гумідний клімат*, навпаки, характеризується більшою, ніж випаровуваність, кількістю опадів, які фільтруються в ґрунт, утворюючи промивний режим; надлишок вологи стікає поверхнею у вигляді річок і струмків. Ґрунти стають добре промитими, з малою кількістю розчинених солей, а ґрунтові води характеризуються помірною чи низькою мінералізацією.

Гідрохімічна зональність, крім кліматичних умов і ґрунтового покриву, зумовлюється й рослинністю.

Гідрохімічна зональність властива поверхневим і атмосферним водам, а також ґрунтовим водам, тобто першому від поверхні водоносному горизонту. Згадані природні води перебувають під безпосереднім впливом кліматичних, ґрунтових і геоботанічних факторів, тобто фізико-географічних. Провідна роль належить, безумовно, клімату.

Суть гідрохімічної зональності полягає в тому, що в напрямі з півночі на південь переважно спостерігається поступове зростання мінералізації та зміна хімічного складу природних вод, тобто змінення гідрохімічних зон. Головна причина – зміна кліматичних зон. Води аридної зони в цілому більш мінералізовані, ніж води гумідних зон. Винятком є підземні води, які залягають глибше, ніж ґрунтові, і не підлягають закону географічної зональності.

Достатньої інформації для чіткого відокремлення гідрохімічних зон атмосферних опадів поки що не існує. Проте виявлено деякі закономірності. Відомо, що більша мінералізація атмосферних опадів спостерігається в зоні недостатнього, а менша мінералізація – надлишкового зволоження. Середня мінералізація опадів на півночі Європи становить 10 мг/дм³, а на півдні – 60 мг/дм³. Оподи морських узбереж відрізняються підвищеною мінералізацією і хлоридним складом від атмосферних опадів північної лісової зони, дуже слабо мінералізованих із вмістом багатьох органічних речовин. Найбільшу кількість мінеральних солей мають у розчині оподи аридної зони.

Гідрохімічна зональність спостерігається і в річкових водах, незважаючи на їхню динамічність і мінливість мінералізації за сезонами року. Води річок аридної зони більш мінералізовані, ніж гумідної. Середньорічна мінералізація річкових вод змінюється від десятків мг/дм³ для вологих територій до тисяч мг/дм³ для пустельних районів.

У разі прояву на поверхні Землі гідрохімічних зон важливим є геологічний фактор. Насамперед впливом цього фактора пояснюється поява у північних районах невеликих солоних річок («солонюков») й озерець. Такі водойми з азональною мінералізованою водою утворюються внаслідок жив-

лення їх солоними джерелами. Останні ж пов'язані з соляними покладами, які залягають на глибині. Наприклад, у районі Солікамського родовища солей трапляються солоні озера й невеликі річки.

Чіткіше географічна зональність виражена в озерних водах, які внаслідок уповільненого водообміну більшою мірою сприйнятливі до впливу такого вагомого метеорологічного фактора, як випаровування. Завдяки цьому в умовах аридного клімату в зонах сухих степів, напівпустель і пустель формуються соляні і самосадочні озера.

Соляні озера належать до безстічних замкнених западин. Безстічні умови також є наслідком посушливості.

Поряд із соляними в аридних кліматичних умовах існують і прісні озера. На відміну від перших, вони проточні й живляться річками. Озеро, яке має стік, не піддається засоленню.

На півночі розташована зона озер слабкої мінералізації, води яких мають високий вміст органічних речовин і кислу реакцію.

В зоні тундри широко розвинені болота з досить прісною (ультрапрісною) водою, які майже не містять солей ($10-20 \text{ мг/дм}^3$), проте надзвичайно збагачені органічною речовиною й мають виразну кислу реакцію.

Зона живлення ґрунтових вод переважно збігається з ділянкою їх поширення, внаслідок чого вони сприйнятливі до впливу місцевих факторів — гідрогеологічних, метеорологічних, ґрунтових, геоботанічних тощо, що й зумовлює їхню гідрохімічну зональність.

На півночі ґрунтові води звичайно мають дуже слабку мінералізацію. Тут розташована зона гідрокарбонатно-кремнеземних вод. У межах Руської рівнини розвинена зона гідрокарбонатних кальцієвих вод слабкої або помірної мінералізації ($200-500 \text{ мг/дм}^3$) за незначного вмісту сульфатів і хлоридів. Південніше сформована зона ґрунтових вод підвищеної мінералізації ($500-1000 \text{ мг/дм}^3$ і більше): вміст хлоридів і сульфатів збільшується, місцями води стають хлоридно-сульфатними. Ще південніше, в сухих степах, напівпустелях і пустелях, зональними є сильно мінералізовані сульфатно-хлоридні натрієві ґрунтові води так званого континентального засолення.

Серед зональних вод трапляються й азональні, які не підлягають закону зональності, що зумовлено найчастіше місцевими факторами.

Вертикальна гідрохімічна зональність полягає в закономірній зміні у міру заглиблення в надра Землі зон підземних вод, які відрізняються за мінералізацією і хімічним складом, а часто й за гідродинамічними умовами. Такий тип зональності характерний для артезіанських басейнів.

Контрольні питання до глави 2

1. Назвіть основні фактори формування хімічного складу природних вод.
2. Які види вивітрювання найбільш суттєво впливають на формування хімічного складу природних вод?

3. Назвіть основні фізико-хімічні фактори формування хімічного складу природних вод.
4. Що таке гідроліз?
5. У чому полягає сутність процесів катіонного обміну?
6. Що таке аеробні й анаеробні умови у водному середовищі?
7. Яким чином мікроорганізми впливають на хімічний склад природних вод?
8. У чому полягає антропогенний вплив на формування хімічного складу природних вод.
9. Яким типам природних вод властива гідрохімічна зональність?
10. Чим пояснюється наявність вертикальної і горизонтальної гідрохімічної зональності?

Глава 3

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ХІМІЧНОГО СКЛАДУ ПРИРОДНИХ ВОД

Хімічний склад природних вод є комплексом розчинених газів, мінеральних солей та органічних сполук, до нього входять майже всі відомі хімічні елементи. Сучасні фізико-хімічні методи дають змогу визначити понад 80 елементів, присутніх у гідросфері Землі. Проте багато елементів міститься в природних водах у надзвичайно малих кількостях, які неможливо виявити внаслідок недостатньої чутливості методів аналізу.

3.1. Основні групи хімічних елементів у природних водах

Розподіл хімічних елементів у природних водах зумовлюється типом природної системи, властивостями елементів і відповідає основним геохімічним закономірностям. Зі зростанням порядкового номера в періодичній системі елементів спостерігається зменшення концентрації елементів, а поширеність хімічного елемента парного переважно більша від сусідніх непарних.

Хімічний склад природних вод у гідрохімії умовно поділяється на сім груп:

- 1) *розчинені гази* – кисень, азот, сірководень, діоксид вуглецю тощо;
- 2) *головні іони* (макрокомпоненти) – K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} ;
- 3) *біогенні речовини* – сполуки азоту, фосфору, силіцію і заліза;
- 4) *органічні речовини* – різноманітні органічні сполуки, які належать до органічних кислот, складних ефірів, гумусових речовин, азотовмісних сполук (білки, амінокислоти, аміни) тощо;
- 5) *мікроелементи* – всі метали, крім головних іонів (K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+});
- 6) *радіоактивні елементи* – виділяємо їх із групи мікроелементів, враховуючи специфіку походження та впливу на життєдіяльність організмів (В.К.Хільчевський, 1997);
- 7) *забруднювальні речовини* (пестициди, синтетичні поверхнево-активні речовини, феноли, нафтопродукти тощо).

Особливе значення мають іони водню H^+ , які містяться в природних водах у надзвичайно малих кількостях, проте дуже важливі для хімічних і біологічних процесів.

Виділення цих груп носить умовний характер, оскільки деякі елементи, наприклад кальцій і калій, засвоюються й необхідні організмам, як і біогенні, а концентрації деяких з останніх часто менші від мікроелементів.

Крім наведених, до якісних характеристик складу природної води належать жорсткість (твердість), лужність, окиснюваність, які зумовлені сукупністю кількох компонентів складу води.

Користуються також поняттям *мінералізація води* – сумою всіх визначених при аналізі мінеральних речовин у мг/дм³ (або г/кг – ‰, якщо сума більша за 1000 мг/дм³), які містяться у даній воді. В океанологічній практиці замість мінералізації використовують поняття *солоність води* (визначають у проміле ‰).

Сума іонів (Σ_i) – близьке до мінералізації поняття – сума всіх видів іонів у мг/дм³ або г/дм³, концентрація яких більша за 0,1 мг/дм³.

Сухий залишок – загальна маса речовини, отримана після випаровування фільтрованої води і подальшого висушування осаду при температурі 105°C до постійної маси (мг/дм³, ‰). І хоча це поняття застаріле, не нормативне в гідрохімії, воно зустрічається в літературі.

3.2. Розчинені гази

Розчинені гази завжди присутні у природних водах. Походження цих газів зумовлене такими факторами:

1) складом атмосфери (азот N₂, кисень O₂, аргон Ar та інші інертні гази, діоксид вуглецю CO₂);

2) біохімічними процесами (діоксид вуглецю, метан CH₄ та інші важкі вуглеводні, сірководень H₂S, азот N₂, водень H₂);

3) процесами дегазації мантиї й метаморфізацією гірських порід у глибинних шарах земної кори при високих температурах і тиску (CO₂, оксид вуглецю CO, H₂S, H₂, CH₄, аміак NH₃, хлористий водень та інші сполуки водню з галогенами та бором).

Перша група газів характерна переважно для поверхневих вод, дещо менше – для підземних, друга – для поверхневих і підземних вод, третя – переважно для підземних. Найпоширенішими у поверхневих водах є кисень і діоксид вуглецю, в підземних – сірководень і метан.

За поширеністю гази умовно поділяються на три групи: 1) досить поширені, утворюють великі скупчення – N₂, O₂, CO₂, CH₄; 2) менш поширені, лише окремі утворюють невеликі скупчення – H₂, H₂S, He, Ar, BB (важкі вуглеводневі гази); 3) локально поширені, утворюють скупчення лише в момент формування – NH₃, SO₂, HCl, HF та інші агресивні гази третьої групи, які швидко вступають у реакції з породами навколишнього середовища і втрачають своє значення як газоподібні компоненти.

Кисень є сильним окисником і відіграє особливу роль у формуванні хімічного складу природних вод. У природних водах міститься у вигляді розчинених молекул, має високу активність, а в чистому вигляді у значних кількостях міститься лише в атмосфері.

На вміст кисню у воді впливають дві групи протилежних процесів – які підвищують і які знижують його концентрацію. До перших, які збагачують киснем, належать такі: процес абсорбції водою кисню атмосфери; виділення кисню водяною рослинністю при фотосинтезі.

Збагачення води киснем при абсорбції відбувається лише тоді, коли ним не насичені поверхневі шари водойми.

В результаті фотосинтезу виділяється кисень при асиміляції діоксиду вуглецю водяною рослинністю. Фотосинтез більш інтенсивний при підвищених температурах води (оптимального є 20°C), сонячному освітленні та збільшеному вмісту поживних речовин (N, P тощо); він трапляється не лише на поверхні водойми, а й на невеликих глибинах залежно від прозорості води.

До другої групи процесів, які знижують вміст кисню у воді, належать ті, що пов'язані зі споживанням його на окиснення органічних речовин: біологічні (дихання організмів), біохімічні (дихання бактерій, втрата кисню при розкладанні органічних речовин) і хімічні (окиснення Fe^{2+} , Mn^{2+} , NO_2^- , H_2S тощо) (рис. 3.1). Вміст кисню у воді зменшується внаслідок виділення його в атмосферу. Це трапляється тоді, коли вода при даній температурі та тиску перенасичена киснем. Виділення кисню відбувається лише у поверхневих шарах, а споживання – на різних глибинах, хоч і з неоднаковою інтенсивністю.

Інтенсивність і співвідношення наведених процесів, які зумовлюють вміст кисню у воді, завжди направлені на досягнення нормальної концентрації, тобто тієї, за якої вода за даної температури і тиску буде насичена киснем. Завдяки цьому на поверхні водойм вміст кисню найчастіше близький до нормального. Перенесення кисню на глибину залежить від динамічних

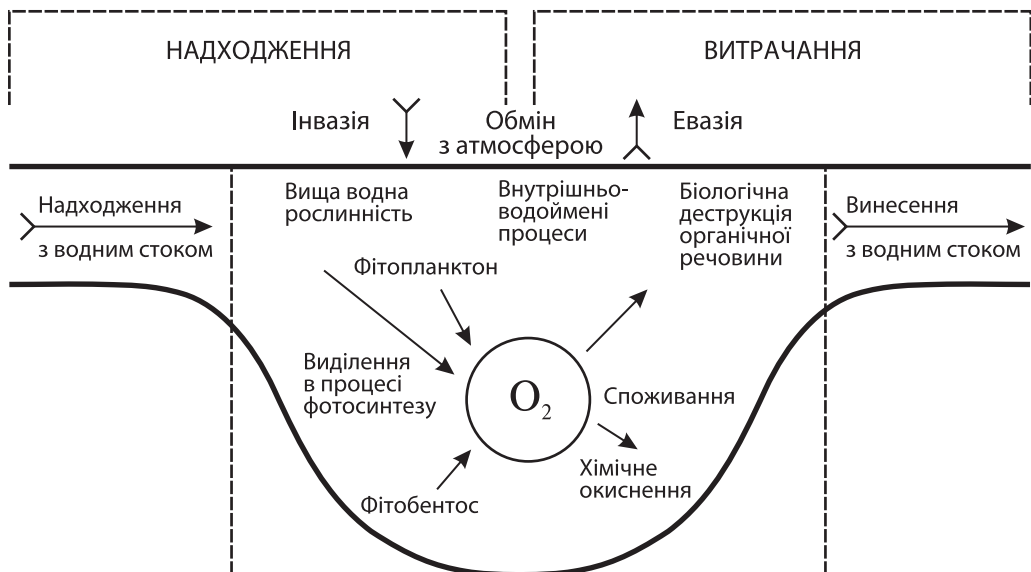


Рис. 3.1. Схема кругообігу розчиненого кисню у водних об'єктах (за В.Д.Романенком)

умов, оскільки дифузія кисню дуже повільна (хвилювання, течії, турбулентне перемішування).

Досить велике значення має розчинений кисень у природних водах, оскільки його наявність визначає ступінь аерованості води і можливість існування в ній життя. Концентрація O_2 у природних водах коливається у певних межах, які лімітуються законом Генрі–Дальтона ($0-14 \text{ мг/дм}^3$) і рідко перевищує їх. Залежність синтезу від освітлення й температури створює періодичні постійний та добові коливання вмісту кисню. Максимальна кількість кисню протягом доби спостерігається в другій половині дня, мінімальна – вранці. Протягом року значні зміни трапляються у літній період, коли підвищення температури води призводить до зниження розчинності кисню, незважаючи на високе продукування його при фотосинтезі. Тому влітку вміст кисню стає меншим, ніж узимку. Для виявлення впливу процесів фотосинтезу зручніше виражати значення кисню не лише в абсолютній формі (мг/дм^3), а й у відносній, яка показує ступінь насичення води киснем, %:

$$O_2 = (a \cdot 100 \cdot 760) / (Np), \quad (3.1)$$

де a – кількість кисню в мг/дм^3 , визначена за аналізом; N – нормальна концентрація кисню за даної температури, мінералізації й тиску 760 мм рт. ст. (з таблиць); p – тиск атмосфери даної місцевості.

Відносний вміст кисню іноді значно перевищує нормальний. Це трапляється або в результаті процесу фотосинтезу за недостатнього перемішування шарів води, або ж під впливом фізичних факторів, наприклад підвищення температури води. В останньому випадку, якщо кисень ще не виділився в атмосферу, у воді виявляється деякий надлишок його відносно нормального вмісту при новій температурі води (явище *гістerezису* – запізнення). Частіше й вагомніше перенасичення води киснем виникає внаслідок фотосинтезу. Так, навесні 1985 р. у Запорізькому й Каховському водосховищах спостерігалися концентрації кисню у поверхневому шарі відповідно $19,0$ і $22,4 \text{ мг/дм}^3$, що становить 198% і 230% насичення. Слід зазначити, що в Азовському морі на початку серпня 1915 р. на глибині 15 м спостерігали 158 і 168% насичення.

Звичайно ж, перевищення нормального вмісту кисню у воді досягає кількох відсотків і згладжується завдяки перемішуванню водних мас.

Кисню належить важлива роль, оскільки він є компонентом, що задає потенціал і зумовлює окиснювальні умови середовища. Як сильний окисник кисень має важливе санітарно-гігієнічне значення, сприяючи швидкій мінералізації органічних залишків. У техніці враховують деполаризаційну дію розчиненого кисню, від чого залежить інтенсивність корозії металів.

Кисень має ряд ізотопів, серед яких найголовніші так звані звичайний ^{16}O і ^{18}O – важкий кисень. Кисень повітря більш збагачений важким ізотопом, ніж кисень, який виділяється при фотосинтезі.

Діоксид вуглецю міститься у воді переважно у вигляді розчинених молекул газу CO_2 , частина яких (близько 1%) взаємодіє з водою, утворюючи вугільну кислоту:



Як правило, не відокремлюють CO_2 і H_2CO_3 , а під діоксидом вуглецю розуміють їх суму ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3$).

Головним джерелом CO_2 у природних водах є процеси окиснення органічних речовин з виділенням CO_2 . До них належать дихання водних організмів і різні види біохімічного розпаду й окиснення органічних залишків. Величезна кількість CO_2 утворюється при вулканічних виверженнях. Поглинання водою діоксиду вуглецю з атмосфери, на відміну від кисню, є важливим для вод морів та океанів, менш суттєвим – для вод суші.

Вміст діоксиду вуглецю насамперед зменшується при фотосинтезі. При дуже інтенсивному фотосинтезі з повним поглинанням газоподібного CO_2 останній може бути виділений також з іонів HCO_3^- :



Діоксид вуглецю витрачається також на розчинення карбонатів:



Вміст CO_2 у воді, особливо у водах суші, зменшується при переході CO_2 в атмосферу. Взагалі CO_2 атмосфери регулює вміст CO_2 у поверхневих водах.

Діоксид вуглецю в атмосфері і діоксид вуглецю у воді перебувають у стані рухомої рівноваги. Якщо парціальний тиск CO_2 , розчиненого у воді ($p\text{CO}_2$ води), вищий за парціальний тиск CO_2 в атмосфері ($p\text{CO}_2$ атм), то діоксид вуглецю виділяється в атмосферу; якщо ні ($p\text{CO}_2$ води < $p\text{CO}_2$ атм), то CO_2 поглинається водою з атмосфери. Як правило, води суші, в яких можуть розкладатися органічні речовини, мають більший вміст CO_2 і виділяють його в атмосферу. Лише при надзвичайно сильному фотосинтезі, коли CO_2 практично зникає у воді, може поглинатися CO_2 з атмосфери (рис. 3.2).

Вміст діоксиду вуглецю в природних водах змінюється від кількох десятків часток до 3-4 тис. мг/дм³. Найменша концентрація CO_2 спостерігається в поверхневих водах, особливо мінералізованих (моря, солоні озера), найбільша – у підземних і забруднених стічних водах. У воді річок і озер концентрація CO_2 нечасто перевищує 20-30 мг/дм³. Вміст діоксиду вуглецю в поверхневих водах, який пов'язаний з інтенсивністю фотосинтезу, закономірно змінюється протягом року – зменшується навесні та влітку і зростає восени до максимуму наприкінці зими. Подібні менш виражені зміни спостерігаються протягом доби.

Діоксид вуглецю, як і кисень, надзвичайно важливий для життєдіяльності організмів газ: для рослин, наприклад, він є джерелом вуглецю, без якого в природних водах не існувало б життя. Крім того, діоксид вуглецю відіграє важливу роль у гідрохімічних процесах: збільшує розчинність води і стає джерелом утворення іонів HCO_3^- і CO_3^{2-} .

Азот хімічно малоактивний, погано розчиняється у воді й у нафті, внаслідок чого перебуває в земній корі на різних глибинах й інколи може переважати у вільних газових скупченнях.

Надходить азот у земну кору з повітря, а також утворюється біохімічним шляхом. Незважаючи на низьку хімічну активність, азот необхідний для рослин і тварин. У циклічних процесах, пов'язаних з живою речовиною, беруть

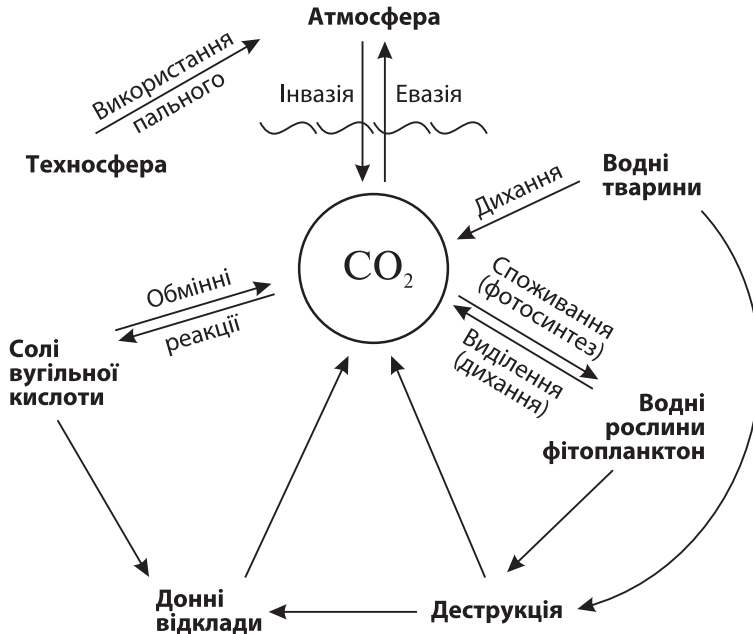


Рис. 3.2. Схема кругообігу діоксиду вуглецю у водоймах

участь N_2 , NO_2^- , NO_3^- , NH_4^+ . Частина азоту виводиться з циклу, утворюючи стійкі органічні сполуки, поховані в осадових породах.

У розчиненому стані азот присутній у всіх природних водах. Вміст його в середньому становить 10-15 мг/дм³.

Сірководень – горючий газ, з неприємним специфічним запахом. Надзвичайно отруйний. H_2S є продуктом розпаду білкових речовин, які містять у своєму складі сірку, внаслідок чого скупчення його часто спостерігаються у природних шарах водойм, де осаджуються органічні залишки. Наявність його у незабруднених водах – порівняно рідкісне явище.

При нульовому парціальному тиску сірководню в атмосфері тривала присутність його в поверхневих водах неможлива. Крім того, сірководень легко окиснюється розчиненим у воді киснем, внаслідок чого в річках і озерах H_2S може скупчуватися лише у придонних шарах, переважно взимку, коли утруднена аерація водної товщі. Сірководень трапляється також у деяких придонних морських водах у разі ускладнення вертикальної циркуляції (фіорди Норвегії, Аравійське море) або активної діяльності сірководневих бактерій (Чорне море).

Метан – горючий газ без кольору і запаху, набагато легший за повітря, має велику теплотворну здатність. CH_4 належить до газів біохімічного походження; основним джерелом утворення метану стають дисперсні органічні речовини у породах. Метан часто скупчується в значних кількостях під великим тиском у глибини підземних водах закритих структур, з нафтоносними родовищами. У чистому вигляді він іноді утворюється в болотах при гнитті болотної рослинності. У природних водах перебуває у молекулярно-

дисперсному стані і хімічно не взаємодіє з водою. Молекули метану неполярні, що зумовлює його низьку активність.

Етан, пропан і бутан – це гомологи метану (супутні гази), які не утворюють самостійних скупчень, супроводжують метан в газах нафтових родовищ, в яких їх вміст досягає 20-25%. Метан та його гомологи є пошуковими показниками на нафту, для поверхневих вод не характерні. Оскільки парціальний тиск метану і його гомологів в атмосфері близький до нуля, тривала присутність їх у поверхневих водах неможлива. Переходячи в атмосферу, вони окиснюються киснем. У підземних водах глибоких водоносних горизонтів вміст зазначених газів може досягати десятків мг/дм³, особливо в районах нафтових і газових родовищ.

3.3. Іони водню і окисно-відновний потенціал

Іони водню. Абсолютний вміст іонів водню порівняно з іншими іонами надзвичайно малий. За концентрацією вони посідають ледь не останнє місце, поступаючись навіть урану, нікелю, кобальту, сріблу та багатьом елементам, які ще рідше трапляються у воді. Проте величезна роль іонів водню у природних водах зумовлюється передусім їх утворенням при дисоціації у водних розчинах багатьох кислот та їх похідних, які пов'язані з ними в єдину систему. Це забезпечує кількісний бік рівноваги хімічної системи, дає змогу за концентрацією іонів водню обчислювати концентрації інших компонентів.

Іон водню завжди присутній у природній воді завдяки тому, що виникає при дисоціації води:



Оскільки активності іонів приблизно дорівнюють їх концентраціям, а активність води близька до одиниці, то використовують приблизний вираз для константи рівноваги:

$$K_v = [\text{H}^+] [\text{OH}^-], \quad (3.6)$$

яку називають *іонним добутком води*. При 22°C іонний добуток води дорівнює $1 \cdot 10^{-14}$; а оскільки при дисоціації утворюється однакова кількість іонів водню й гідроксиду, то ймовірно, що в чистій воді $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{10^{-14}}$ г-молів/дм³. Звідси маємо відоме в хімії положення про нейтральну реакцію водного розчину при $\text{H}^+ = 10^{-7}$ г/дм³, лужну – при $\text{H}^+ < 10^{-7}$ г/дм³ і кислу – при $\text{pH}^+ > 10^{-7}$ г/дм³. Реакція дисоціації води є ендотермічною: з підвищенням температури рівновага в ній зсувається вправо, тобто ступінь дисоціації води зростає. Отже, за температури понад 22°C іонний добуток води збільшується й активність іонів H^+ і OH^- зростає, а за температури менше ніж 22°C – зменшується і відповідно до цього знижується активність іонів H^+ і OH^- .

Концентрації іонів водню та гідроксиду надзвичайно малі, внаслідок чого їх виражають у вигляді логарифмів з оберненим знаком (pH):

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+], \quad \text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-]. \quad (3.7)$$

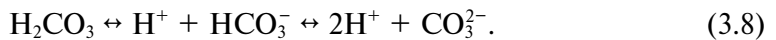
H^+ і OH^- переводяться в рН і рОН через вирішення відповідних логарифмічних рівнянь. Для зручності переводу H^+ в рН використовують готові таблиці. Отже, $pH + pOH = pK_b$, де $pK_b \in -\lg K_b$. При нейтральній реакції, тобто при рівності іонів водню і гідроксилу, $pH = pOH = 7$. Якщо розчин кислий, то $pH < 7$, якщо розчин лужний то $pH > 7$.

Природні води залежно від рН поділяються на сім груп

<i>Води</i>	<i>pH</i>
Сильнокислі	< 3
Кислі	3-5
Слабкокислі	5-6,5
Нейтральні	6,5-7,5
Слабколужні	7,5-8,5
Лужні	8,5-9,5
Сильнолужні	> 9,5

У природній воді, яка є складним розчином, концентрація іонів водню залежить від дисоціації та гідролізу й інших сполук, крім води. Суттєвими для рН води є такі природні компоненти: 1) діоксид вуглецю та його похідні; 2) органічні гумусові кислоти; 3) солі важких металів. Часто для рН води важливе значення має також забруднення вод промисловими стічними водами.

Для більшості природних вод рН зумовлюється переважно співвідношенням концентрацій вугільної кислоти та її іонів. Вугільна кислота у воді дисоціює з утворенням іонів H^+ :



Вугільна кислота є слабкою і в нормальних умовах дисоціює незначно. Так, для першого ступеня дисоціації її константа становить всього $K_1 = 3,7 \cdot 10^{-7}$, а для другого – ще менше: $K_2 = 5,7 \cdot 10^{-11}$.

У природній воді іони HCO_3^- утворюються у великих кількостях як результат дисоціації гідрокарбонатів $Ca(HCO_3)_2$, і $Mg(HCO_3)_2$, які, збільшуючи концентрацію HCO_3^- , зменшують H^+ (збільшення рН) в бік лужної реакції, тобто появи іонів OH^- згідно з рівнянням гідролізу

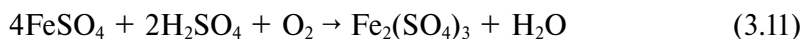
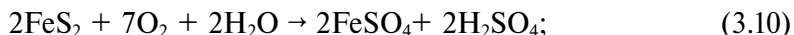


Тому для поверхневих вод з невеликим вмістом діоксиду вуглецю характерна слабколужна реакція. Проте за наявності великих кількостей CO_2 і порівняно невеликих HCO_3^- рН може бути нижче, ніж 7,0.

Гумусові кислоти, які присутні в ґрунтах (особливо кислих), у перегній лісової підстилки, а також у болотних водах, є джерелом збагачення вод на іони водню. Це зумовлює слабкокислу реакцію вод лісової зони.

Внаслідок гідролізу солей важких металів утворюються сильнокислі води (рН < 3), при окисненні сульфатів – сульфати заліза, міді, свинцю й інших металів, які гідролітично розщеплюються. Наприклад, гідроліз сульфату заліза проходить за такою схемою: $FeSO_4 + 2H_2O = Fe(OH)_2 + 2H^+ + SO_4^{2-}$. Подібний процес розвивається в зоні окиснення сульфідів металів і особливо

характерний для шахтних і рудникових вод. Так, окиснення піриту має два етапи:



Води збагачуються на сульфат металів і знижують рН за рахунок появи сірчаної кислоти. У сірчаноокислих водах легко мігрує більшість металів (алюміній, мідь, цинк тощо).

Кислі і слабкокислі води (рН = 3,0-6,5) виникають при розкладанні органічних речовин і надходження у води вугільної кислоти, фульвокислот, інших органічних кислот. У таких водах легко мігрують метали у формі бікарбонатів і комплексних сполук з органічними кислотами. Слабкокислі води поширені у зоні гіпергенезу.

Нейтральні та слабколужні води (рН = 6,5-8,5), які характеризуються наявністю $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ і $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, є менш сприятливим середовищем для більшості металів, що осаджуються у формі нерозчинних солей. Проте аніоногенні елементи (Si, Ge, As, V, U, Mo, Se тощо) мігрують легко. При розкладанні органічних сполук також утворюються вугільна та органічні кислоти, які повністю нейтралізуються CaCO_3 та іншими мінералами кальцію, а також Na, K, Mg, яких багато у ґрунтах. Підвищення рН до 8,5-10,5 здебільшого пов'язане з присутністю соди (Na_2CO_3 , або NaHCO_3). Вищі значення рН (до 11,5) характерні для термальних вод. Величини рН, найхарактерніші для природних вод, можна схематично зображено на рис. 3.3 (див. кольорову вклейку).

Показник рН належить до надзвичайно важливих індикаторів, які визначають наявність і форму перебування у водному розчині більшості хімічних елементів. Він є також важливою константою біологічних процесів. Наприклад, рН крові людини становить 7,36; найменші відхилення від цього значення призводять до серйозних розладів у життєдіяльності організму, і лиш наявність потужних буферів забезпечує стабільність рН крові. Розвиток і життєдіяльність водяних рослин також залежить від значення рН.

Окисно-відновний потенціал. З величиною рН кількісно пов'язаний окисно відновний потенціал E_h , або редокс-потенціал, дуже важливий для присутніх у розчині елементів та їхніх форм. Якщо в розчині відбувається зворотна окисно-відновна реакція (з приєднанням і віддачею електронів) і встановлюється рівновага між окисненими й відновленими формами компонентів реакції, то при зануренні в такий розчин пластинки з платини або золота між пластинками і розчином виникає різниця потенціалів, яка характеризує величину окисно-відновного потенціалу. Величина E_h залежить від відношення концентрацій окисненої [ок] й відновленої [відн] форм даного елемента або його сполуки в молях і величини рН, якщо в реакції беруть участь іони водню. Його величина виражається рівнянням

$$E_h = E_0 + 0,0591 / n \cdot \lg[\text{ок}] / [\text{відн}] \cdot [\text{H}^+]^m, \quad (3.12)$$

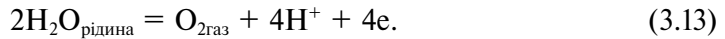
де E_0 – нормальний окисно-відновний потенціал даної системи, який харак-

теризує Eh при однакових окисненій і відновленій формах; n – кількість відданих чи отриманих електронів; m – кількість іонів водню в даній реакції.

У природних водах окисно-відновний потенціал зумовлюється всією сукупністю окиснювальних і відновлювальних процесів та коливається в межах від -400 до $+700$ мВ. У підземних водах для величини Eh важливим є співвідношення між Fe^{2+} і Fe^{3+} , Mn^{4+} і Mn^{2+} , формами сірки різної валентності та іншими елементами змінних валентностей. В поверхневих водах головний фактор, який впливає на Eh, – розчинений кисень.

Значення рН і Eh легко визначити аналітично, тому вони зручні для виявлення стану і форми, в яких перебувають елементи і характеристики типів природних вод залежно від двох важливих факторів: кислотності розчину та наявності в ньому кисню.

Існування води як хімічної сполуки також лімітується певними межами Eh і рН. Згідно з наведеною залежністю верхня межа стійкості води зображується у вигляді функцій рН і Eh. Так, при тиску $P_{\text{O}_2} = 9,8 \cdot 10^4$ Па



Відповідно для даної системи

$$\text{Eh} = E_0 + 0,0591 / 4 \lg P_{\text{O}_2} [\text{H}^+]^4 / [\text{H}_2\text{O}]^2. \quad (3.14)$$

Активність $[\text{H}_2\text{O}]$ для маломінералізованих вод може бути прирівняна до одиниці, величина нормального потенціалу кисню дорівнює 1,23. Замінюючи H^+ на рН, дістанемо

$$\text{Eh} = 1,23 + \frac{0,059}{4} \lg P_{\text{O}_2} - 0,059\text{pH}, \quad (3.15)$$

$$\text{Eh} = 1,23 - 0,059\text{pH}. \quad (3.16)$$

Аналогічно при $P_{\text{H}_2} = 9,8 \cdot 10^4$ Па

$$\text{Eh} = \frac{0,059}{2} P_{\text{H}_2} - 0,059\text{pH}. \quad (3.17)$$

3.4. Головні іони

До головних іонів, які містяться у природних водах, належать: Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} і K^+ .

Вміст хлоридних, сульфатних і гідрокарбонатних солей натрію, магнію, кальцію і калію становить у прісних водах 90-95%, а у високомінералізованих – понад 99% усіх солей. Головні іони зумовлюють хімічний тип вод, їх також називають *макрокомпонентами*. У маломінералізованих водах переважають іони HCO_3^- і Ca^{2+} , у високомінералізованих – Cl^- і Na^+ , іони Mg^{2+} мають проміжне положення між Na^+ і Ca^{2+} , подібно до іонів SO_4^{2-} – між HCO_3^- і Cl^- . Змінення складу води відповідно до величини загальної мінералізації пояснюється неоднаковою розчинністю хлористих, сульфатних і карбонатних солей лужних і лужноземельних металів (табл. 3.1).

Таблиця 3.1. Розчинність деяких солей, % (масова частка)

Іон	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻
Na ⁺	26,40	16,0	8,76
K ⁺	25,58	9,91	24,9
Mg ²⁺	35,3	30,0	—
Ca ²⁺	42,7	0,204	—

Мала розчинність карбонатних солей кальцію обмежує концентрацію гідрокарбонатних і карбонатних іонів до 1000 мг/дм³ (крім вод з високим вмістом CO₂). Порівняно невелика розчинність сульфату кальцію обмежує вміст сульфатів. Найбільші концентрації характерні лише для хлоридних іонів, що пов'язано з високою розчинністю солей хлористоводневої кислоти. Проте й при малих концентраціях кальцію сульфатні і карбонатні іони можуть міститися у водах у підвищених концентраціях.

Завдяки відмінностям у розчинності добре розчинні солі легко вививаються з ґрунтів і порід у місцевостях з підвищеною вологістю, тому їх мало у водах.

Мікрокомпоненти містяться у водах у кількостях, набагато менших від головних іонів. Деякі компоненти, розчинені у водах, мають проміжне положення між макро- й мікрокомпонентами. До них належать H⁺, NH₄⁺, NO₃⁻, H₂S і O₂, які у деяких типах вод набувають переважного значення. Масова концентрація головних іонів у досить прісних водах виражається першими одиницями міліграмів у 1 дм³, а в розсолах може досягати кількох сотень проміле (‰).

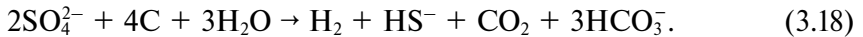
Хлоридні іони не утворюють важкорозчинних мінералів і не накопичуються біогенним шляхом, бо вони мають високу міграційну здатність. Розчинність хлоридних солей натрію, магнію і кальцію дуже висока (див. табл. 3.1), внаслідок чого хлоридні іони без перешкод мігрують з водами. Вони містяться у всіх природних водах — від слідів до десятків і сотень грамів на 1 дм³ у розсолах (наприклад, до 60 г/дм³ у воді Тилігульського лиману). Зі збільшенням загальної мінералізації води вміст їх зростає. Домінуючого значення вони набувають переважно у високомінералізованих водах і розсолах. Основними джерелами надходження іона в природі води є: хлористі мінерали (галіт NaCl, сильвін KCl тощо) гірських порід, ґрунтів (особливо солончаків) і скупчення солей; атмосферні опади; вулканічні викиди; промислові і господарсько-побутові стічні води.

У природних водах аніони хлору найчастіше урівноважуються катіонами Na⁺ (NaCl), рідше — Mg²⁺ (MgCl₂) і Ca²⁺ (CaCl₂), у виняткових випадках — K⁺ (KCl).

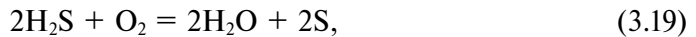
Сульфатні іони також мають добру рухливість, поширені в поверхневих природних водах, поступаючись Cl⁻ у високомінералізованих водах, але переважаючи у більшості мало- та помірномінералізованих водах. Вміст сульфатних іонів, на відміну від хлоридних, лімітується наявністю іонів Ca²⁺,

які утворюють з Ca^{2+} порівняно малорозчинний CaSO_4 . При невисокому вмісті Ca^{2+} у мінералізованих водах спостерігаються концентрації SO_4^{2-} до десятків г/дм³.

Сульфатні іони біологічно нестійкі і за відсутності кисню (анаеробні умови) можуть відновлюватися до сірководню. При цьому основна роль належить сульфатредуквальним бактеріям, які починають діяти за наявності органічної речовини. Такий процес називається *сульфатредукцією*, спостерігається в деяких морях (наприклад, у Чорному морі) і водах нафтоносних родовищ за приблизною схемою



Надалі сірководень при контакті з повітрям знову окиснюється до сірки:



а потім – до SO_4^{2-} .

В результаті десульфування води збагачуються на H_2S і CO_2 ; у них знижується вміст SO_4^{2-} і з'являється сода. Якщо десульфуванню піддаються сульфатно-кальцієві води, то сода не утворюється.

Оскільки сірка є життєво важливим елементом у складі білків, амінокислот і багатьох інших сполук, вона активно захоплюється живою речовиною. Рослини засвоюють сірку у формі SO_4^{2-} . З цим пов'язане біогенне накопичення сірки у гумусовому горизонті ґрунту. Отже, ряд процесів затримує накопичення сірки в природних водах у міру зростання мінералізації води.

Поверхневі й підземні води неглибоких горизонтів майже завжди містять сульфати. На великих глибинах, на яких відсутній кисень, часто залягають безсульфатні води.

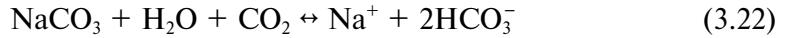
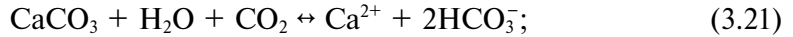
Надходження сульфатів у воду пов'язане переважно з осадочними породами. Певне значення у збагаченні вод іонами SO_4^{2-} мають процеси окиснення сульфідів, поширених у земній корі. Значна кількість сульфідів, і особливо H_2S , виділяється при вулканічній активності й окиснюється до SO_4^{2-} . Низькі значення концентрації іонів SO_4^{2-} зумовлюються сульфатами, внесеними дощовими водами. У пустелях поверхневі та ґрунтові води збагачуються сульфатами при вилуговуванні солончаків, які містять, крім галіту, гіпс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) та мірабіліт ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Деяка кількість сульфатів антропогенного походження потрапляє у поверхневі води при розкладанні речовин у промислових і господарсько-побутових стічних водах, а також з атмосферними опадами при спалюванні палива.

Гідрокарбонатні та карбонатні іони – найважливіша частина хімічного складу природних вод, оскільки основний внесок іонного складу маломінералізованих вод належить переважно гідрокарбонатам кальцію і магнію. Тому вивчення вугільної кислоти та її похідних (HCO_3^- і CO_3^{2-}) потребує особливої уваги.

Лише невелика частина гідрокарбонатів утворюється у природних водах внаслідок подальшої метаморфізації продуктів хімічного вивітрювання вивержених порід:



Основне джерело цих іонів – поширені в природі карбонатні породи (вапняки, мергелі, доломіти), розчинення яких описується рівняннями:



Пряма реакція (зліва направо) характеризує розчинність карбонатних порід і, відповідно, формування хімічного складу води та ерозію земної поверхні, а в техніці – корозію будівельних матеріалів (передусім бетону). Зворотна реакція (справа наліво) – випадання CaCO_3 і Na_2CO_3 з розчину, тобто утворення осадочних порід має величезне значення в геохімії, а в техніці – випадання карбонатного накипу.

Обидва іони HCO_3^- і CO_3^{2-} , як похідні вугільної кислоти, перебувають в розчині в динамічній рівновазі між вугільною кислотою й складовими іонами в певних кількісних відношеннях.

Зміна вмісту одного з компонентів цієї рівноваги приводить до змінення іншого. Ці іони утворюють *карбонатну систему хімічної рівноваги*, надзвичайно важливу для природних вод.

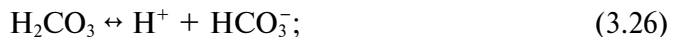
Карбонатна система є найскладнішою в природних водах. Загальний вміст компонентів Σ_{CO_2} , моль/дм³, має вигляд суми:



Крім вугільної кислоти та її похідних, з карбонатною системою безпосередньо пов'язані іони водню та кальцію й опосередковано – весь комплекс розчинених речовин. Кількісна залежність у загальній гетерогенній рівновазі визначається такими окремими рівняннями:



дисоціацією першого і другого ступенів вугільної кислоти:



і рівновагою, яка зумовлює розчинність твердої фази



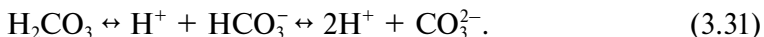
Під величиною H_2CO_3 в гідрохімії часто розуміють загальну кількість розчиненої CO_2 ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3$), припускаючи, що розчинена CO_2 перебуває у вигляді H_2CO_3 .

Перший і другий ступені дисоціації вугільної кислоти, згідно з законом дії мас, характеризується при $t = 20^\circ\text{C}$ константами (за К.Бухом)

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4 \cdot 10^{-7}, \quad (3.29)$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4,6 \cdot 10^{-11}. \quad (3.30)$$

Величини K_1 і K_2 – термодинамічні константи дисоціації вугільної кислоти, які залежать від температури і тиску. Характеризуються відношенням концентрацій між компонентами системи при рівновазі, яка встановилась:



Вилучення з розчину H_2CO_3 , або зростання кількості H^+ , зсуває рівновагу вліво, що переводить HCO_3^- і CO_3^{2-} у H_2CO_3 ; навпаки, зменшення H^+ спричиняє розпад H_2CO_3 на HCO_3^- і CO_3^{2-} . Внаслідок цього аналогічно визначити концентрацію окремих компонентів карбонатної системи неможливо, оскільки гідрокарбонатні та водневі іони беруть участь одночасно в першому і другому ступенях дисоціації в розчині, пов'язуючи всі компоненти в єдину рухому рівновагу. Вміст окремих компонентів можна лише розрахувати виходячи з константи окремих рівноваг. Так, знаючи загальну суму всіх похідних вугільної кислоти Σ_{CO_2} , можна виразити концентрацію кожного з компонентів карбонатної системи ($\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2$, HCO_3^- , CO_3^{2-}) як функцію величини рН, оскільки іони водню, беручи участь на всіх ступенях дисоціації, є добрим показником стану рівноваги. Теоретично це було описано співвідношенням між компонентами карбонатної рівноваги, які залежать від рН води (табл. 3.2).

Таблиця 3.2. Співвідношення між компонентами карбонатної рівноваги залежно від рН води, % (молярна частка)

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

Розподіл CO_2 , HCO_3^- і CO_3^{2-} у розчині залежить від його рН (рис. 3.4). Вміст водневих іонів впливає на буферні властивості системи. За нормальних умов рН природних водних систем становить 7,0-8,5, основним за таких умов у розчині є бікарбонат-іон. Проте слід підкреслити, що HCO_3^- , CO_3^{2-} і H_2CO_3 не залежить від рН, а навпаки, саме співвідношення форм карбонатної рівноваги зумовлюють здебільшого в природних водах значення рН.

Тому часто показник рН використовується лише як характеристика стану рівноваги. В кислих водах переважає діоксид вуглецю, оскільки



При $\text{pH} < 5$ концентрація гідрокарбонатних іонів практично дорівнює нулю. В нейтральних і лужних водах переважають гідрокарбонатні іони.

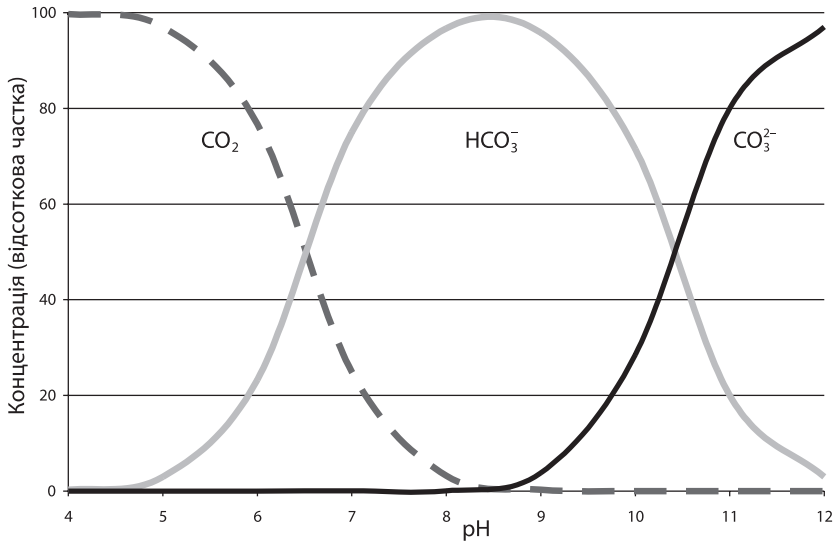


Рис. 3.4. Розподіл CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-} в залежності від значення рН

Карбонатні іони утворюються у водах при $\text{pH} > 8$, а в сильнолужних вони стають домінуючими. Отже, за наявності певної форми вугільної кислоти можна робити висновок щодо рН даної води.

Гідрокарбонатні іони трапляються в будь-яких природних водах, крім кислих. Вони домінують у водах низької і досить часто — у водах помірної мінералізації. Накопичення HCO_3^- у водах лімітується наявністю Ca^{2+} , який утворює з HCO_3^- слаборозчинну сіль CaCO_3 . У природних водах, де переважає Ca^{2+} , не спостерігається великого вмісту іонів HCO_3^- , звичайно у річках і озерах вміст не перевищує 380 мг/дм^3 . Наприклад, вміст HCO_3^- у воді р. Південний Буг становить $270\text{--}350 \text{ мг/дм}^3$, у воді оз. Світязь — 120 мг/дм^3 . У підземних водах за наявності великих кількостей діоксиду вуглецю CO_2 концентрація HCO_3^- значно зростає.

Карбонат-іони (CO_3^{2-}) у природних водах містяться порівняно рідко. Внаслідок низької розчинності карбонатів кальцію і магнію вміст CO_3^{2-} майже не перевищує у водах кілька мг/дм^3 . Проте в природі відомі води, в яких вміст CO_3^{2-} і HCO_3^- становить грами і навіть десятки г/дм^3 . Це так звані содові, лужні, води; в них карбонатні іони зв'язані з іонами натрію, причому кальцію і магнію мало.

До названих на початку джерел надходження в природні води HCO_3^- треба додати CO_2 повітря та мікробіохімічні процеси. Повітря класичної маси продуктів вивітрювання містить до 1% і більше CO_2 на глибині 6 м від поверхні Землі досягає 7%. Значні концентрації CO_2 часто зумовлюють високий вміст HCO_3^- у підземних водах.

Іони натрію серед катіонів найпоширеніші. Всі солі натрію добре розчинні, що зумовлює міграцію Na^+ переважно в іонорозчинному вигляді. За міграційною здатністю натрій поступається лише хлору, оскільки може

вступати в обмінні реакції з вбирним комплексом порід і відповідно виводитися з розчину. Це пояснює відставання концентрацій Na^+ від Cl^- , яке іноді спостерігається при зростанні мінералізації води.

У водах з низькою мінералізацією натрій найчастіше перебуває на третьому місці за концентрацією катіонів. З підвищенням мінералізації вміст Na^+ зростає, й у водах, які мають мінералізацію кілька грамів на 1 дм^3 , Na^+ стає переважним катіоном. У морській воді іони Na^+ становлять понад 80% маси всіх катіонів. Наприклад, у воді Чорного моря – 86, Азовського – 89, у Світовому океані – 80%.

Більшість іонів натрію урівноважується іонами хлору, утворюючи рухливу і стійку рівновагу. Певна частина катіонів Na^+ мігрує у формі сірчано-кислих солей, інші – у формі нестійких вуглекислих солей.

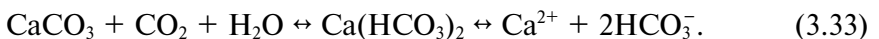
Одним із джерел надходження Na^+ у воді є продукти вивітрювання вивержених порід (граніти). У земній корі вміст Na^+ становить 2,5% за масою. Більша частина його атомів входить до складу силікатів.

Другим важливим джерелом Na^+ у водах є поклади його солей, переважно кам'яної, а також розсіяні в ґрунтах і породах його сполуки (кристалики мінералів галіту, мірабіліту тощо). Крім того, одновалентні іони натрію витісняються з вбирного комплексу порід і ґрунтів двовалентними іонами кальцію і магнію, що сприяє його накопиченню у водах.

Іони кальцію. Кальцій серед лужних і лужноземельних металів має найвищий кларк – 3,6. Кларк – масовий відсоток вмісту елемента у породах. Кальцієвий вміст у вапняках, мергелях та деяких інших породах може перевищувати 10% (досягати 40%). У живій речовині вміст кальцію становить 0,5%. Цей елемент бере активну участь у біологічних процесах, після відмирання організмів кальцій швидко переходить у мінеральну форму і надходить у ґрунт. Тому ґрунтові розчини є переважно кальцієвими, кальцій переважає і у вбирному комплексі ґрунтів і порід.

Для слабомінералізованих вод характерним є домінуючий вміст кальцію серед катіонів. Гідрокарбонатні кальцієві води мають регіональне поширення у добре дренованих місцевостях. Якщо мінералізація зростає, то відносний вміст Ca^{2+} швидко зменшується, що пояснюється порівняно обмеженою розчинністю сірчано-кислотних і низькою розчинністю вуглекислих солей кальцію. В результаті при випаровувальному концентруванні природних вод, яке трапляється в аридних умовах, безперервно виводяться з розчину величезні кількості Ca^{2+} у вигляді $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і CaCO_3 . Завдяки цьому кількість Ca^{2+} у природних водах майже не перевищує 1 г/дм^3 . Лише в глибинних хлоридних кальцієвих розсолах вміст кальцію становить десятки г/дм^3 .

Джерелом надходження Ca^{2+} у природі води є вапняки, доломіти, гіпс, які розчиняються у воді:



Іони кальцію звільняються і надходять у води при вивітрюванні силікатів, які містять кальцій. Ca^{2+} потрапляє у воду при фільтруванні її крізь ґрунт.

У природних водах іони кальцію завжди перебувають у сполученні з аніонами HCO_3^- і Ca^{2+} .

Іони магнію. Магній за своїми хімічними властивостями близький до кальцію (кларк – 2,1), проте характер міграції магнію інший. Біологічна активність магнію менша, у вбирному комплексі порід магній зв'язується слабше, ніж кальцій; цей елемент входить до складу вторинних силікатів.

Магній є майже в усіх типах природних вод, проте нечасто домінує серед катіонів. Краща розчинність сульфату й гідрокарбонату магнію порівняно з сульфатом і гідрокарбонатом кальцію сприяє зростанню концентрації Mg^{2+} у природних водах.

Надходження іонів магнію пов'язано переважно з розчиненням доломітів, мергелів або продуктів вивітрювання основних (габро), ультраосновних (дуніт, перидотит) та інших порід.

3.5. Генезис іонного складу природних вод

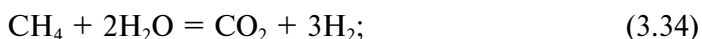
Першоджерелами мінерального складу природних вод були гази, які виділялися з надр Землі при дегазації мантії, і продукти хімічної взаємодії води з кристалічними виверженими породами (гранітами, сієнітами, діоритами, базальтами тощо), з яких складається земна кора. Наведені першоджерела мінерального складу природних вод важливі й тепер, хоча їх роль у сучасних умовах формування хімічного складу набагато менша порівняно з роллю осадочних порід.

Походження аніонів. Походження аніонного складу води пов'язане переважно з газами, які виділяються при дегазації мантії, за складом подібних до сучасних вулканічних газів. Це підтверджується зіставленням вулканічних та розчинених газів у речовині метеоритів і вивержених порід. Тому тепер, як і в минулому, в атмосферу поряд із паром води надходять водневі сполуки хлору HCl , азоту NH_3 , сірки H_2S , бромі HBr , вуглецю CH_4 і кисневі сполуки вуглецю CO_2 і CO .

Початковий склад атмосфери Землі сильно відрізнявся від сучасного. Атмосфера мала відновний характер, у ній не було газів сучасної атмосфери (азоту, кисню), проте був інший вміст діоксиду вуглецю. На думку багатьох учених, близький склад до такого мають атмосфери інших планет Сонячної системи. В давню епоху на Землі не було солей кисневих кислот (сульфатних, нітратних), які становлять суттєву частину мінералізації сучасних вод. Якщо вода й існувала в рідкому стані, то її хімічний склад мав своєрідний характер. Наступна поява таких сполук пов'язана з еволюцією складу первинної атмосфери, який за 4,5 млрд років існування Землі корінним чином змінився.

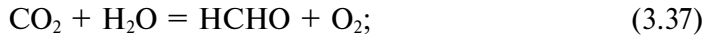
Таке перетворення було спричинене певними факторами:

1) *фотохімічні реакції* розкладання молекул газів під впливом космічних випромінювань у найвищих шарах атмосфери:

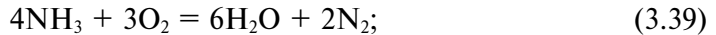
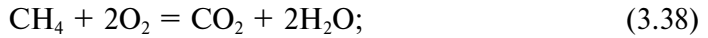




2) *фотосинтетична діяльність організмів*, у результаті якої виділявся кисень і зв'язувався вуглець з діоксиду вуглецю:



3) *окиснення газів* (після появи кисню):



Отже, протягом багатьох мільйонів років в атмосфері надходили азот, діоксид вуглецю, водень і кисень. Найбільш стійким з них був азот, кількість інших трьох зменшувалась у міру їх виникнення. Зокрема, діоксид вуглецю зв'язувався при фотосинтезі та хімічному вивітрюванні кристалічних порід, водень втрачався як найлегший газ у космічний простір (процес дисипації), а кисень втрачався на окиснювальний процес, зокрема, окиснення сполук заліза й газів. Слід відзначити появу в атмосфері постійного вмісту кисню, що свідчило про новий етап в еволюції атмосфери – формування окиснювальної атмосфери. Зникають аміак, сірка, метан, сірководень і якісний склад атмосфери стає подібним до сучасного. В атмосфері поступово накопичується вільний азот N_2 , який утворюється при окисненні та дисоціації аміаку.

Дальша еволюція атмосфери торкалася лише кількісних співвідношень між газами. У воді з'явилися сульфатні, нітратні іони та іони інших кисневих кислот. До процесів хімічного вилуговування алюмосилікатів додалось окиснення сульфідів та сірки на материку. На дні континентальних морів, які висихали, з'явилися відклади гіпсу, ангідриту. Сліди перших окиснених продуктів, які свідчать про появу в атмосфері кисню, належать до періоду 2-3 млрд років тому.

Походження катіонів природних вод пов'язане з виверженими кристалічними породами, хоч можна припустити, що частину катіонів було винесено безпосередньо з надр Землі (табл. 3.3).

Під дією води розкладалися вивержені породи, це підсилювалося кислими продуктами, які надходили з надр Землі. Утворені на суші продукти було винесено водами в моря та океани. За хімічним складом вивержені кристалічні породи, з яких складається основна частина земної кори, переважно належали до складних алюмосилікатів, за мінералогічним складом – переважно до польових шпатів (63-65%) (табл. 3.4).

Вивержені породи поступово розкладалися. Цей процес можна ще називати вивітрюванням. Спочатку йшло фізичне вивітрювання, тобто подрібнення породи під дією коливань температури, потім розтріскування при замерзанні води, механічне розтирання тощо. Зокрема, мінерали альбіт та анортит, які утворюють найпоширеніший породотвірний мінерал плагіоклаз (становить 47% від усіх вивержених порід), зазнають хімічного вивітрювання під дією води за такими схемами:



Таблиця 3.3. Середній хімічний склад усіх вивержених порід (за О.М.Заварницьким)

Інгредієнт	Вміст, %	Інгредієнт	Вміст, %	Інгредієнт	Вміст, %
SiO ₂	59,09	MgO	3,49	H ₂ O	1,4
Al ₂ O ₃	15,35	CaO	5,08	TiO ₂	1,05
Fe ₂ O ₃	3,08	Na ₂ O	3,84	P ₂ O ₅	0,30
FeO	3,80	K ₂ O	3,13		

Таблиця 3.4. Основні породотвірні мінерали у вивержених породах (за О.М.Заварницьким)

Мінерал	Складова частина, %
Кварц	20-12
Плагіоклаз (альбіт-анортит)	47
Ортоклаз	16-18
Рогова обманка, біотит чи піроксен	19-20
Магнетит і апатит	5



а інший поширений мінерал – ортоклаз – за схемою:



За наявності аніонів кислот (вугільної, соляної або сірчаної) утворюється не гідросилікат, а сіль відповідної кислоти: NaHCO₃, Ca(HCO₃)₂, або Na₂SO₄ і CaSO₄, а силікатна кислота виділяється у вигляді SiO₂ або складнішого мінералу.

Як бачимо, внаслідок хімічного вивітрювання, з одного боку, утворюються нерозчинні продукти вивітрювання, зокрема, глинисті мінерали (каоолініт, монтморилоніт, галуазит, гідрослюди та ін.) і різновиди оксиду силіцію (кварц, опал та ін.); з другого боку, різні розчинні у воді діоксидні, сірчано-кислотні або хлористі солі, які утворюють у розчині іони Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, HCO₃⁻, SO₄²⁻ (при окисненні сульфідів). Крім того, виникають HSiO₃, недисоційована силікатна кислота H₄SiO₄. Невелика кількість іонів інших елементів також переходить у розчин.

Отже, наявність катіонів у природній воді забезпечувалась переважно при розкладанні алюмосилікатів земної кори, з чим і пов'язана перевага в катіонному складі іонів Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, а аніонів – при розкладанні здебільшого продуктів дегазації мантії.

Кругообіг солей. Тривалий процес хімічного вивітрювання кристалічних порід протягом багатьох мільйонів років привів до утворення потужної товщі осадочних порід, переважно глинистих і піщаних, що відрізнялися фракційністю, цементацією та складом. Частина солей переходила в розчини, якими просочені осадочні породи, або у вигляді іонів поглиналася

породами, особливо глинистими. Під дією текучих вод солі вимивались або, навпаки, за відповідних кліматичних умов концентрувались у породах. Інша частина солей з річковими водами надходила в океан, де менш розчинні з них осаджувалися й утворювали в глибоких западинах океану потужні поклади карбонатних порід, а добре розчинні накопичувались у воді. Нарешті, третю частину солей річки виносили в давні моря, розташовані на місці сучасних материків, в яких утворювались товщі відкладів малорозчинних карбонатів, а за відповідних кліматичних умов – лагуни з відкладами більш розчинних солей (сульфатів і хлоридів). Під дією текучих вод солі вимивались або, навпаки, за відповідних кліматичних умов концентрувались у породах. Інша частина солей з річковими водами надходила в океан, де менш розчинні з них осаджувалися й утворювали в глибоких западинах океану потужні поклади карбонатних порід, а добре розчинні накопичувались у воді. Нарешті, третю частину солей річки виносили в давні моря, розташовані на місці сучасних материків, в яких утворювались товщі відкладів малорозчинних карбонатів, а за відповідних кліматичних умов – лагуни з відкладами більш розчинних солей (сульфатів і хлоридів). Під дією метеорних і текучих вод легкорозчинні морські солі відкладів знову розчинялись і надходили в моря й океани. При зміні умов частина з них могла знову потрапити на сушу. Досить імовірно, що протягом тривалої історії Землі неодноразово проходили подібні цикли міграції солей із суші у море і знову на сушу. Крім того, частина солей, особливо давніх морів, утворюючи важкі розсоли, просочувалась у товщу осадочних порід, завдяки чому виникали глибинні підземні води, що надзвичайно повільно (протягом багатьох мільйонів років) розвантажувались в океан.

Отже, між сушею й океаном існує постійний обмін солями, що забезпечує певну диференціацію, спрямовану на накопичення в океанічній воді легкорозчинних солей, які виносяться з суші текучими метеорними водами. Такий обмін деякою мірою проходить і через атмосферу.

А.Полдерват оцінює кількість солей на Землі приблизно так: у воді океану міститься $56 \cdot 10^{15}$ т, на дні океану і морів – $307 \cdot 10^{15}$ т (карбонати), на континентах – $90 \cdot 10^{15}$ т. Значну частину розчинених солей мають розсоли надр Землі.

3.6. Біогенні речовини

До біогенних елементів у природних водах належать сполуки азоту, фосфору і силіцію. Азот і фосфор обов'язково входять до складу тканин будь-якого живого організму, без них не розвиваються водні рослини й тварини. Концентрації біогенних елементів цілком залежать від інтенсивності біохімічних і біологічних процесів у водоймах. Слід зазначити, що виділення цієї групи досить умовне, оскільки в процесах життєдіяльності в природних водах беруть участь й інші елементи (кальцій, магній, калій тощо).

Сполуки азоту. В природних водах азот перебуває у вигляді неорганічних і різноманітних органічних сполук.

Неорганічні сполуки: амонійні (NH_4^+), нітритні (NO_2^-), нітратні (NO_3^-) іони.

В органічних сполуках азот перебуває переважно в складі білка тканин організмів і продуктів його розпаду. Органічними сполуками, які містять азот, є: суспензії (залишки організмів), колоїдні й розчинені молекули, які утворилися внаслідок біологічних процесів і біохімічного розкладання залишків організмів.

Зворотний перехід азоту зі складних органічних сполук у мінеральні форми, який називається процесом *регенерації біогенних елементів*, може виникати при біохімічному розпаді органічних сполук, що містять азот. Швидкість розпадання органічних речовин до неорганічного азоту неоднакова: для речовин, які виділяються тваринами (фекалії, напівперетравлена їжа водних тварин тощо) і вона більша, ніж у складних білкових сполуках.

Аміак NH_3 є кінцевим неорганічним продуктом складного процесу мінералізації органічних речовин, які містять азот. Іони засвоюються рослинами при фотосинтезі й окиснюються в нітрити і нітрати. Цей процес відбувається за наявності кисню під дією бактерій; складається з двох фаз (рис. 3.5). Перша – перехід NH_4^+ в NO_2^- здійснюється під впливом бактерій нітрифікаторів (сімейство *Bacteria Nitrosomonas*) за схемою

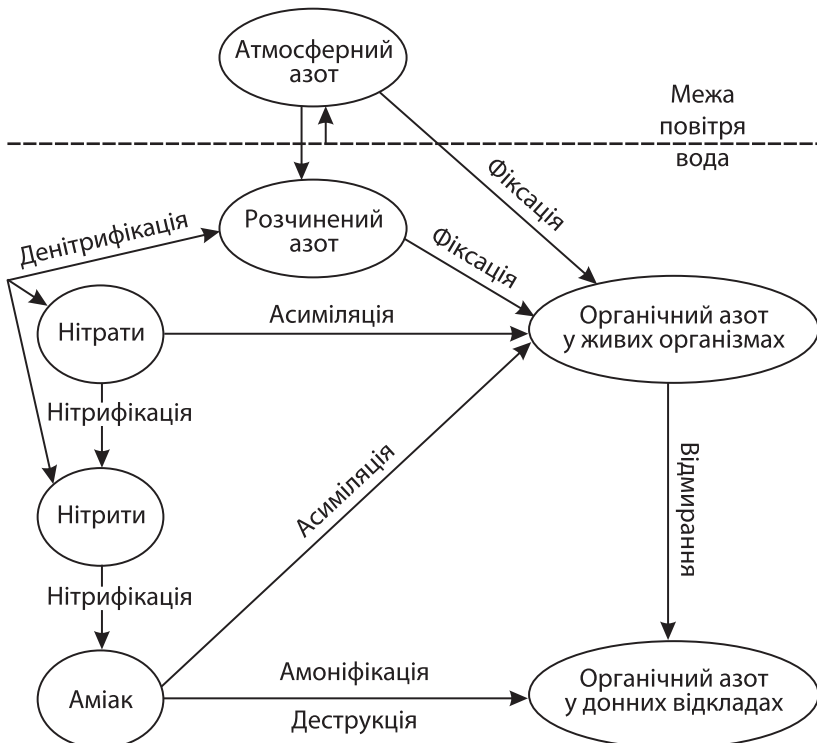
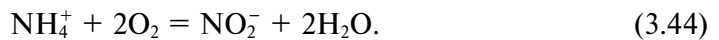


Рис. 3.5. Кругообіг азоту у водоймах

Нітритні іони надзвичайно нестійкі й під впливом інших бактерій (рід *Nitrobacter* Win) окиснюються в нітратні іони:



Енергія, яка виділяється при наведених екзотермічних реакціях, використовується бактеріями для їхнього розвитку. Процес нітрифікації може відбуватися лише в аеробних умовах. Отже, нітратні іони поряд із деякими неорганічними сполуками є кінцевим продуктом складного процесу мінералізації органічної речовини.

Існують інші джерела надходження азоту та процеси, які зменшують його вміст. Із джерел зв'язаного азоту насамперед слід відзначити надходження нітратів з дощовою водою, крім того, – менш поширений, проте важливий для життя в природних водах процес зв'язування азоту азотфіксуючими бактеріями (*Clostridium Pasteurianum* *Azotobacter*).

Зменшення кількості зв'язаного азоту у водах зумовлюється денітрифікацією, що виникає за нестачі кисню й наявності безазотистих речовин (крохмаль, клітковина тощо), на окиснення яких витрачається кисень нітратів. При цьому азот виділяється у вільному стані:



Денітрифікація для органічного життя небажана, оскільки переводить зв'язаний азот, необхідний при побудові білка, у вільний стан – в атмосферу.

Кругообіг сполук азоту у воді здійснюється за схемою:

рослини → тварини → продукти розпаду → NH_4^+ → NO_2^- → NO_3^- → рослини.

Існує також великий кругообіг азоту на Землі, який включає сушу й атмосферу.

Крім наведених природних, існують джерела надходження сполук азоту з промисловими і господарсько-побутовими стічними водами, а також зі стічними водами з сільгоспугідь. Ці сполуки є одним з показників погіршення санітарного стану водойм.

Концентрація *амонію* у незабруднених поверхневих водах становить соті частки мг/дм^3 щодо N, іноді підвищується до $0,5 \text{ мг/дм}^3$.

В анаеробних умовах, де неможливий процес нітрифікації, спостерігаються підвищені концентрації NH_4^+ , які трапляються в підземних водах закритих структур, зв'язаних з нафтоносними шарами (понад 100 мг/дм^3). Подібне явище спостерігається і в застійних ділянках морів. Наприклад, у глибинних шарах Чорного моря вміст NH_4^+ досягає $1,2 \text{ мг/дм}^3$ щодо N.

В умовах фотосинтезу в поверхневих водах режим іонів NH_4^+ має певні особливості: зменшення навесні та влітку внаслідок асиміляції рослинами і збільшення восени при підсиленні процесу розпаду органічної речовини, яка накопичувалась протягом літа.

Нітрити через їх нестійкість містяться у природних водах у незначних кількостях. Протягом більшої частини року в поверхневих водах вміст нітритів не виявляється аналітично або становить лише тисячні частки мг/дм^3 щодо N.

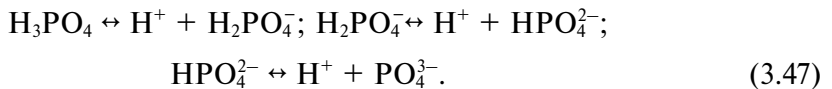
Дещо збільшується їх вміст наприкінці літа, коли підсилюється розпад органічної речовини. В ґрунтових водах вміст нітритів вищий. Оскільки нітрити є проміжним нестійким продуктом у процесі нітрифікації, підвищення їх вмісту свідчить про інтенсифікацію розкладання органічних залишків і затримку окиснення NO_2^- до NO_3^- , проте свідчить і про забруднення водойми, тобто є важливим санітарним показником.

Нітрати серед інших неорганічних сполук зв'язаного азоту найбільш стійкі, головним споживачем їх є рослини. Завдяки цьому в поверхневих водних шарах для режиму NO_3^- характерно зменшення, іноді й повне зникнення у вегетаційний період. Нестача нітратів часто припиняє розвиток певних видів водних рослин. Восени з відмиранням рослин у процесі мінералізації органічних речовин нітрати накопичуються і досягають максимуму взимку. Концентрація NO_3^- звичайно в прісних поверхневих водах становить соті й десятки частки мг/дм^3 щодо N, у ґрунтових водах – значно вища, особливо в населених пунктах.

Підземні водоносні горизонти більшою мірою сприйнятливі до нітратно-го забруднення, ніж поверхневі водойми, оскільки в підземних водах споживач нітратів (біота) практично відсутній. Забруднення підвищує вміст нітратів до рівня, коли вони стають переважаючими в аніонному складі. Сильним фактором забруднення є азотні добрива, які спричинили, наприклад, високий вміст NO_3^- , близько 50-1000 мг/дм^3 (рідше 2000-3000 г/дм^3) у підземних водах на значній території Молдови і прилеглий території України.

Сполуки фосфору. В природних водах розчинений фосфор міститься у вигляді неорганічних та органічних сполук (органічний фосфор), причому останні перебувають як у розчиненому, так і в колоїдному стані. Крім того, фосфор буває у воді у вигляді суспензій неорганічного (апатити, фосфорити тощо) та органічного (з організмів) походження.

Неорганічний фосфор трапляється переважно у вигляді похідних ортофосфатної кислоти H_3PO_4 , яка дисоціює:



При $\text{pH} \geq 7$ переважає форма HPO_4^{2-} (близько 90%) з домішками H_2PO_4^- (приблизно 10%). У кислих водах неорганічний фосфор присутній переважно у вигляді $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$. Основною формою для поживних речовин є HPO_4^{2-} .

Концентрація фосфору, як і азоту, зумовлює обмін фосфору між його неорганічними та органічними формами, з одного боку, і живими організмами – з іншого. Обмін фосфору спостерігається при двох протилежних процесах – фотосинтезі та розкладанні органічної речовини.

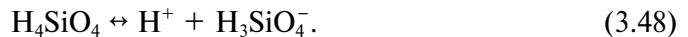
Фосфати активно споживаються фітопланктоном, фітобентосом і вищими водними рослинами. Різке зниження концентрації фосфатів при інтенсивному фотосинтезі призводить до спадання росту й розвитку рослин. У процесі життєдіяльності біоти й деструкції органічної речовини більшість фосфатів, використаних рослинами і тваринами, повертається у воду. Лише деяка частина потрапляє на дно водойм із залишками організмів. Регенера-

ція фосфору значно швидша, ніж азоту, завдяки тому, що азот входить до складу білка як одна з основних його структурних одиниць, тоді як фосфор у вигляді залишків фосфорної кислоти та її ефірів легко відщеплюється від органічних сполук при їх розпаді.

Основним джерелом неорганічного фосфору в природних водах є різні форми фосфату кальцію (апатиту) $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ і $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{P}$, найбільш поширених як у вивержених, так і в осадових породах. У природних водах фосфор міститься в надзвичайно малих кількостях внаслідок низької розчинності його сполук та інтенсивного поглинання їх гідрокарбонатами. Вміст сполук фосфору звичайно становить соті та десяті частки міліграма на 1 дм^3 і лише в мінеральних водах може досягти одиниць і навіть десятків. Підвищені концентрації фосфору у водах свідчать інколи про їх забруднення.

Силіцій – другий за поширеністю (після кисню) елемент у земній корі. Він є постійним компонентом складу природних вод і лише низька розчинність сполук силіцію пояснює його незначний вміст у воді.

Уявлення щодо форми сполук, в яких перебуває силіцій у розчині, до цього часу неповні й недостатні. Вода містить силіцій у розчиненому стані у вигляді силікатної і метасилікатної кислот (H_2SiO_3), а також як колоїди на кшталт $x\text{SiO}_2 \cdot \gamma\text{H}_2\text{O}$ та дисперсний кристалічний SiO_2 у складі кварцу, силікатів і алюмосилікатів. Припускається, що силікатна кислота має будову ортосилікатної кислоти H_4SiO_4 . При дисоціації вона утворює низку похідних, серед яких надзвичайно важливим є лише іон H_3SiO_4^- :



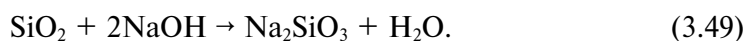
Вміст H_4SiO_4 і H_3SiO_4^- залежить від рН розчину (табл. 3.5).

Таблиця 3.5. Співвідношення форм похідних силікатної кислоти у воді залежно від рН, % (молярна частка)

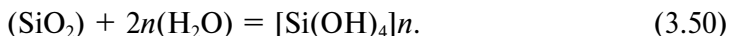
рН	$[\text{H}_4\text{SiO}_4]$	$[\text{H}_3\text{SiO}_4^-]$
7	99,9	0,1
8	98,6	1,4
9	87,7	12,3
10	41,5	58,5

Поширення кремнезему у вигляді кварцу, опалу, халцедону, кристобаліту й інших мінералів забезпечує безперервне надходження невеликих кількостей цього компонента в природні води. Хімічне вивітрювання кремнезему полягає в конгруентному розчиненні відповідно до реакції $\text{SiO}_2 \text{ (тверда фаза)} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_4\text{SiO}_4$.

У геохімії існує уявлення про перенесення кремнезему у вигляді більш розчиненого силікату натрію Na_2SiO_3 , причому реакція має вигляд



Розчинення кремнезему в чистій воді за звичайних умов веде одночасно до гідратації й деполяризації:



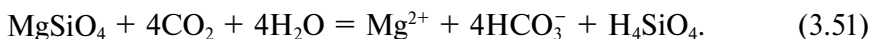
У лужних розчинах утворюються силікатні іони складу $\text{Si}(\text{OH})_3^-$ та $\text{Si}(\text{OH})_6^{2-}$.

Високий вміст кремнезему (десятки міліграмів на 1 дм^3) зафіксовано у водах термальних джерел у районах, де недавно припинилась або проходить вулканічна активність. У гарячих термальних водах вміст силіцію досягає більших концентрацій. Наприклад, у гейзерах Єлоустоунського національного парку (США) вміст діоксиду силіцію, за Ф.Кларком, становить 270-570 мг/дм^3 щодо SiO_2 . На розчинність силіцію, крім температури, сильно впливає підвищення рН розчину.

Висока концентрація силікатної кислоти виявляється й у вуглекислих джерелах. Наприклад, Кукінські джерела (Забайкалля) містить 90 г/дм^3 H_2SiO_3 , ($0,5^\circ\text{C}$), Шмаковські джерела (Далекий Схід) – 57-96 мг/дм^3 ($5-8^\circ\text{C}$).

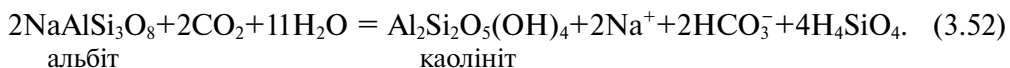
Маломінералізовані води силікатного типу виявлено в Росії в районах тундри, вздовж узбережжя Баренцова моря, у високогірних і середньогірських районах Східного Сибіру, в Монголії.

Гарелс і Макензі реакцію вивітрювання безалюмінієвих силікатів (використовуючи як приклад магнезійовий олівін) схематично зображують так:



Іони H^+ , які виникають за рахунок H_2O і CO_2 , з'єднується з силікатним радикалом, утворюючи силікатну кислоту H_4SiO_4 . Наведений процес має характер інконгруентного розчинення, оскільки реагуючий початковий мінерал розчиняється з утворенням нового мінералу і переходом частини компонентів у розчин, і є провідним при хімічному вивітрюванні алюмосилікатів.

Як приклад хімічного вивітрювання алюмосилікатів Гарелсі та Макензі наводять реакцію перетворення альбіту на каолініт з переходом частини компонентів у розчин:



У даному випадку альбіт заміщується каолінітом, частина компонентів переходить у розчин і кислотність середовища знижується. В результаті реакції у водах містяться HCO_3^- , Na^+ і H_4SiO_4 у співвідношенні 1:1:2.

Присутність силіцію у воді є серйозною перешкодою в техніці, оскільки за умов тривалого кип'ятіння води в котлах утворюється надзвичайно твердий силікатний накип.

3.7. Органічна речовина

У природних водах, крім неорганічної, майже завжди міститься органічна речовина, що є основною відмінністю природних вод від штучних розчинів. Якщо у воді існує життя, то повинні бути наслідки його прояву.

Вивченість органічної речовини порівняно з мінеральною частиною води поки що гірша, що зумовлено її складністю й різноманітністю, надзвичайно низькою концентрацією компонентів (мкг/дм³), труднощами при аналізі.

Незважаючи на велику кількість форм, органічні сполуки складаються в основному з вуглецю, кисню й водню, які становлять 98,5% маси. Крім того, в малих кількостях присутні азот, фосфор, сірка, калій, кальцій та інші елементи.

Прямого методу надійної кількісної оцінки органічної речовини немає, користуються непрямими показниками, які дають змогу робити висновок про сумарний вміст органічної речовини. Насамперед до них належать визначення органічного вуглецю, азоту або фосфору. Аналітично визначають один із цих елементів, який міститься в органічній речовині, далі за відомим, експериментально виявленим співвідношенням між концентрацією даного елемента й загальним вмістом органічних речовин розраховують їх вміст. Один з надійних методів – визначення органічного вуглецю $C_{\text{орг}}$, вміст якого в органічних речовинах становить близько 50%, тобто для визначення органічної речовини в міліграмах треба кількість $C_{\text{орг}}$ подвоїти.

Сумарну кількість речовини визначають за різницею між сухим залишком і втратою при його прокалюванні з урахуванням зміни іонного складу води.

Найпоширенішим є метод характеристики вмісту органічної речовини за кількістю атомарного кисню в міліграмах, який витрачається на її окиснення від води (мг/дм³ щодо О). Це так звана *окиснюваність води*. Залежно від окисника, який використовують, розрізняють *перманганатну* (окисник KMnO_4) і *біхроматну* (окисник $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) окиснюваності, що характеризують якісно різні компоненти органічних речовин. У прісних водах величина перманганатної окиснюваності (ПО), виражена в мг/дм³ щодо О, близька до величини ПО органічного вуглецю (0,65-1,1). Використання біхроматної окиснюваності (БО) дає більш повне окиснення органічних речовин, крім деяких білкових сполук.

З біхроматною окиснюваністю ототожнюється поняття *хімічного споживання кисню* (ХСК), виражається також в мг/дм³ щодо атомарного кисню. Для розрахунку вуглецю, який міститься в органічній речовині слід, величину біхроматної окиснюваності в мг/дм³ щодо О помножити на коефіцієнт 0,375 (тобто відношення еквівалентів вуглецю й кисню, яке дорівнює 3/8), а для розрахунку органічної речовини – на коефіцієнт 0,75. У разі вод з великим вмістом гумусових речовин кількісною характеристикою органічних речовин може бути їх забарвлення, яке вимірюється імітаційною платиново-кобальтовою (Pt-Co) шкалою у градусах. Тепер цим методом користуються нечасто.

Величини окиснюваності та вміст органічного вуглецю певною мірою дають уявлення і про склад органічної речовини.

Відношення $\text{ПО}/C_{\text{орг}}$ характеризує ступінь окиснення даної органічної речовини, відношення $\text{БО}/\text{ПО}$ – ступінь його стійкості до окиснення, відношення – ступінь метаморфізації органічної речовини.

Непрямі уявлення про кількість органічної речовини дає *біохімічне споживання кисню* (БСК), тобто кількість кисню, який споживається за певний час при біохімічному окисненні у воді речовин в аеробних умовах; виражається в мг/дм³ щодо молекулярного кисню (мг/дм³ щодо O₂).

Біохімічне окиснення – процес бактеріального розкладу та окиснення органічних речовин (метаболіти, детрит), який трапляється по всій водній товщі: органічні речовини розкладаються до діоксиду вуглецю, амонійного, нітритного, нітратного, фосфатного, сульфатного іонів, силікатної кислоти, вільного азоту та інших продуктів і частково трансформуються в стійкі до окиснення органічні сполуки. Швидкість розкладання та окиснення органічних речовин пропорційна температурі води і зі змінням температури на 10°C швидкість окиснення органічних речовин змінюється у 2,2 рази. Концентрація кінцевих продуктів окиснення органічних речовин у водному об'єкті пропорційна концентрації органічних речовин, які окиснюються.

Найчастіше вживається значення БСК₅ – біохімічне споживання кисню протягом 5 діб і БСК_{пов} (БСК₂₀) – повне біохімічне споживання кисню, закінчення якого визначається початком процесу нітрифікації, як правило, через 15-20 діб. Значенням БСК₅ користуються для оцінки ступеня забрудненості водного об'єкта та вмісту органічних речовин, які легко окиснюються. Встановлено, що втрачання кисню й окиснення легкоокиснюваних органічних речовин у пробах проходить із затухаючою швидкістю, пропорційно їх концентрації. У природних водах, в яких рН від 6 до 8 та немає токсичних речовин, розбавлених до такого ступеня, щоб процес у пробах проходив у аеробних умовах, за 5 діб при температурі 20°C окиснюється близько 70% легкоокиснюваних органічних речовин, а за 10 і 20 діб – відповідно 90 і 99%.

У поверхневих водах значення БСК₅ змінюються від 0,5 до 4,0 мг/дм³ щодо O₂ і мають місце сезонні та добові його коливання. Сезонні переважно залежать від зміння температури та початкової концентрації розчиненого кисню, добові – від початкової концентрації розчиненого кисню, яка може протягом доби змінюватися на 2,5 мг/дм³ залежно від співвідношення інтенсивності процесів продукування (фотосинтез) і споживання (дихання тваринних і рослинних організмів та деструкція органічних речовин).

За походженням органічні речовини поділяються на ті, що надходять ззовні (з водозбірної площі), та інші, що утворюються безпосередньо у водоймі. До першої групи належать переважно органічні речовини, які надходять з промисловими і господарсько-побутовими стічними водами, і гумусові речовини, які вимиваються з ґрунтів торфовищ, лісового перегною тощо. Для поверхневих вод суші природні утворення надзвичайно суттєві, їх необхідно розглянути детальніше.

У процесі ґрунто- й торфоутворення залишки відмерлих рослин і меншою мірою – тваринних організмів під впливом фізичних, хімічних і біохімічних чинників глибоко змінюються за складом. Іноді ці зміни за сприятливих умов відбуваються настільки глибоко, що приводять до повного розпаду органічної

речовини на простіші неорганічні сполуки. Проте часто за умов обмеженого доступу кисню розкладання органічної речовини уповільнюється і йде іншим шляхом, тоді як утворена частина продуктів напіврозпаду мінералізується не повністю. Під впливом хімічних і біохімічних процесів утворюються продукти вторинного синтезу, переходячи у комплекс органічних сполук, які дістали назву *гумус*, або *перегній*. Така природа гумусу різних ґрунтів, торф'яників, сапропелітів та інших органічних сполук. Вміст гумусу в деяких типах ґрунтів характеризується, за даними І.В.Тюрина, в табл. 3.6.

Таблиця 3.6. Вміст гумусу та гумінових кислот у деяких типах ґрунтів

Ґрунт	Горизонт	Вміст у ґрунті, %	
		гумусу	гумінової кислоти
Тундровий	A ₀	73,1	8,24
Підзолистий	A ₁	10,65	1,2
Сірий лісовий	A ₁	3,48	0,84
Звичайний	A ₁	10,58	3,8
Каштановий	A ₁	4,16	1,19
Солонець	A ₁	6,12	0,84

Слід охарактеризувати присутні в гумусі гумінові та фульвокислоти. Вони відокремлюються від гумусу завдяки розчинності у лугах, далі гумінова кислота може бути відокремлена від фульвокислоти підкисленням, яке приводить до випадання в осад. Елементарний склад наведених кислот у відсотках такий: гумінові – С – 52-62; Н – 3,0-4,5; N – 3,5-4,5; О – 32-39; фульвокислоти – С – 44-48; Н – 4,0-5,5; N – 1,5 – 2,5; О – 44-48.

Гумінові кислоти – високомолекулярні сполуки, які включають циклічні утворення і ряд функціональних груп (фенолгідроксильні, карбоксильні, аміногрупи тощо). Гумінові кислоти мають колоїдні властивості.

Фульвокислоти – також високомолекулярні сполуки на зразок оксикарбонових кислот, проте з меншою кількістю вуглеводню більш вираженими кислотними властивостями. Вільна фульвокислота, виділена діалізом із підзолистого ґрунту, має рН = 2,6-2,8.

Важливо, що обидві кислоти характерні для гумусу, містяться в живих рослинних і тваринних тканинах. Співвідношення між ними у різних ґрунтах і торф'яниках неоднакове: в чорноземних переважають гумінові, а в підзолистих – фульвокислоти.

Природні води вимивають з ґрунту деяку частину гумусових речовин та інших проміжних продуктів розпаду й гумініфікації. Особливо легко це відбувається у ґрунтах, вбирний комплекс яких насичений воднем (кислі ґрунти). Тому води торф'яників і боліт завжди забарвлені в жовтий, а іноді – в коричневий колір. Після надходження в річки, які добре аеруються, а потім в озера і моря органічна частина складу води змінюється і розпочатий процес окиснення завершується для більшості органічних речовин перехо-

дом у прості неорганічні сполуки. Інша, стабільніша, частина залишається в розчинні й накопичується у водоймах.

При формуванні складу природних вод гумусові кислоти надзвичайно важливі. Маючи сильну кислотність, вони поряд із діоксидом вуглецю надають воді властивостей агресивності до гірських порід. Гумусові кислоти здатні утворювати комплексні сполуки з різними металами, особливо важкими, які завдяки цьому є однією з головних форм для перенесення багатьох мікроелементів природними водами.

Інша група органічних речовин, які утворюються безпосередньо у водоймі, зумовлюється безперервними й одночасними процесами утворення первинної органічної речовини та її розкладання. Первинна органічна речовина продукується синтезувальними рослинами та хемосинтезувальними бактеріями. На основі цієї речовини організми, споживаючи її, утворюють складніші види органічної матерії. Виникає харчовий ланцюг: рослини → рослиноїдний зоопланктон і зообентос → хижий зоопланктон і зообентос → риби → великі хижі риби.

Отже, у воду потрапляють як продукти життєдіяльності згаданих організмів (екскременти, напівперетравлена їжа), так і тіла відмерлих організмів. Усі змінення органічної речовини переважно пов'язані з життєдіяльністю бактерій. Мікроорганізми, які населяють воду, перетворюють складні органічні речовини на прості. При цьому частина біохімічно стійких речовин, яка може протягом тривалого часу існувати у воді, утворює так званий *водний гумус*, який відрізняється від ґрунтового й зумовлений пектиновопротеїдним комплексом. Зменшення його вмісту у водоймі пов'язане не лише з хімічним і біохімічним впливом, а й переважно з адсорбцією завислими частинками. Проте більшість органічних речовин нестійка і в аеробних умовах розпадається до простіших неорганічних сполук. Цей процес закінчується, коли бактерії вже не можуть використовувати притаманну органічним речовинам акумульовану енергію.

Життєдіяльність мікроорганізмів триває як за наявності кисню, так і за його нестачі або повної відсутності. Тому організми поділяються на *аеробні* та *анаеробні*. Наприклад, до аеробних – бактерії, які спричиняють метанове бродіння або відновлюють сульфати до сірководню.

Розпад органічної речовини залежить від розкладання білкових речовин, які є високополімерними сполуками з набору складових одиниць, а також від амінокислот. Останні виділяються з білків під впливом протеолітичних ферментів (своєрідних органічних каталізаторів) і є органічними кислотами з аміногрупою, наприклад, $R-CHNH_2-COOH$, де R – органічний радикал певної будови. Білок містить функціональні групи: гідроксильні, карбоксильні, амінові тощо; продукти, що виникають внаслідок розпаду білка, легко реагують з іншими органічними сполуками. Кінцеві продукти повного розпаду білка в анаеробних умовах, отримані з головних елементів білкової молекули, наведено нижче

- C – CH₄, CO₂;
- N – NH₃;
- H – NH₃, H₂S, H₂O, CH₄;
- O – H₂O, CO₂, H₂PO₄⁻;
- S – H₂S, FeS;
- P – H₂PO₄⁻;
- Fe – FeS.

Розпад органічної речовини в природних водах називається *процесом мінералізації*. Він має важливе значення не лише для розпаду залишків організмів і продуктів їх життєдіяльності у водоймі, а й для повернення (регенерації) у воду ряду елементів (C, N, P та ін.) необхідних для живлення водних рослин. Загальна схема кругообігу органічної речовини у водних об'єктах подана на рис. 3.6.

Загальна концентрація органічних речовин у природних водах коливається в широких межах. Найбільшою вона є у болотних водах і річках з болотним живленням – до 50 мг/дм³ і навіть вище. Висока концентрація органічних речовин іноді трапляється в підземних водах, пов'язаних з нафтоносними родовищами. Переважно збільшені концентрації виникають у водах, забруднених промисловими і побутовими стічними водами.

Незабруднені природні водойми звичайно містять мало органічних речовин. Так, в океані концентрація органічної речовини становить лише 1,98-5,42 мг/дм³, а в річках – у середньому 20. Набагато менші концентрації



Рис. 3.6. Схема кругообігу органічної речовини у водних об'єктах

спостерігаються щодо вмісту компонентів органічної речовини природних вод. Якщо не враховувати гумусових речовин, то їх кількість звичайно становить десятки й сотні мкг/дм³. У табл. 3.7 наведено відомості щодо вмісту деяких органічних сполук у воді ряду річок, водосховищ і озер.

Таблиця 3.7. Вміст окремих класів органічних речовин у поверхневих водах

Водні об'єкти	C _{орг} , мг/дм ³	Гумінові кислоти, мг/дм ³ щодо С	Фульво-кислоти, мг/дм ³ щодо С	Складні вуглеводи, мг/дм ³	Вільні амінокислоти, мкг/дм ³ щодо N	Аміни, мкг/дм ³ щодо N	Білковоподібні сполуки, мкг/дм ³ щодо N
Річки							
Дон	9,4-13,5	0,018-1,047	0,34-0,58	0,54-0,83	9,0-21,0	53,0	120,0
Іртиш	5,5	0,087-0,15	—	0,6	27,0	62,0	—
Москва	—	1,3-6,3	2,4-27,5	—	—	—	—
Нева	7,8-8,6	0,2-0,39	2,4	0,34-1,1	2,0-23,0	35,0	74,0
Водосховища							
Київське	5,4-26,3	2,7-20,2	—	—	3,9-26,4	—	230,0
Дніпродзержинське	5,3-17,0	—	—	—	2,2-9,2	—	—
Каховське	5,6-16,8	—	—	0,40-0,54	6,8-46,0	11,0-13,0	96,0-340,0
Цимлянське	4,9-5,7	0,024-0,078	—	0,46-1,88	1,8-14,2	—	3,0-50,5
Волгоградське	2,1-7,1	0,029-0,15	—	0,18-0,80	5,0-28,0	42,0-99,0	69,0-188,0
Братське	12,0-34,0	—	—	0,27-0,32	3,4-5,8	8,2-24,0	62,0-180,0
Озера							
Байкал	5,0-11,6	—	—	0,14-0,55	12,0-12,5	11,0	7,5-89,0
Онезьке	11,0-38,0	0,5	1,6	0,21	4,9-5,5	14,0	23,0-150,0

3.8. Мікроелементи

Мікроелементами, або *мікрокомпонентами*, за О.П.Виноградовим, вважаються такі елементи, середній вміст яких у водах не перевищує 10 мг/дм³. Проте наведене визначення є абсолютно умовним. Найчастіше такі елементи трапляються в природних водах у дуже малих концентраціях, які вимірюються мікрограмами в одному літрі (мкг/дм³). Їх називають елементами розсіяння.

Умовно мікроелементи можна поділяти на чотири підгрупи: 1) типові катіони (Li^+ , Rb^+ , Cs^+ , Be^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}); 2) іони важких металів (Cu^{2+} , Ag^+ , Au^+ , Pb^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}); важкі метали – умовний термін, яким позначають метали з атомною масою понад 50; 3) амфотерні комплексоутворювачі (Cr , Mo , V , Mn); 4) типові аніони (Br^- , I^- , F^- , BO_3^{3-}).

Важливе значення мікроелементи мають у фізіологічних процесах. Наприклад, при недоліку у питних водах фтору спостерігається захворювання зубів – карієс, а при надлишку цього елемента інше захворювання – флюороз. Поширення подагри у деяких районах Вірменії пов'язане з високим вмістом молібдену в ґрунтах і водах. Відомі провінції з надлишком рідких елементів. Підвищення бору у ґрунтах і водах деяких районів Прикаспійської низовини спричиняє важкі шлунково-кишкові захворювання в овець.

Нестача йоду в їжі (а не в питній воді) призводить до захворювання щитовидної залози у людини (ендемичний зоб). Вміст йоду в ґрунтових водах добре характеризує його вміст у овочах. На підставі цього можна зробити висновки щодо «йодного рівня» і захворюваності зобом. За П.С.Савченком, в Україні найбільша захворюваність зобом спостерігається в районах, де вміст йоду в ґрунтових водах менше $0,001\text{--}0,002$ мг/дм³ (Карпати).

Інша важлива галузь дослідження мікроелементів в природних водах пов'язана з можливістю використовувати їх для пошуків корисних копалин.

Форма мікроелементів. Мікроелементи (за винятком суспензій) перебувають у воді в різних формах.

Іонно-молекулярний розчин. Це надзвичайно складна форма, оскільки елемент або сполука залежно від величин окисно-відновного потенціалу має різні форми дисоціації та комплексів. Наприклад, при $\text{pH} = 8$ і E_h від 200 до 400 нікель може бути одночасно в різних кількісних співвідношеннях у вигляді недисоційованих молекул NiSO_4 , напівдисоційованих $[\text{NiCl}]^+$, продукту гідролізу $[\text{Ni}(\text{OH})]^+$ і вільного іона Ni^{2+} . Аналогічну картину спостерігають для міді, кобальту, ртуті та інших елементів.

Ці різноманітні форми вмісту одного й того ж самого металу у воді перебувають у таких рівновагах, кількісний бік яких визначається відповідною константою рівноваги, яка називається *константою нестійкості*.

Розчинні органічні комплекси. Ці комплекси можуть утворювати більшість металів. До них насамперед належать комплекси, які створюються дво- і тривалентними металами з гумусовими та іншими органічними кислотами, що виникають в природних водах при гумініфікації і розкладанні органічних речовин. Комплекс складається з центрального ядра чи іона (металу), оточеного радикалами органічних молекул, які є донорами електронів (лігандами). Якщо ліганди містять дві чи більше електронопередавальні групи, то такий стан з центральним атомом є структурою, яка називається хелатом.

Колоїдні розчини утворюються при перенасиченні розчину (гідрооксиди металів). Дослідження свідчать, що на поверхні колоїдів адсорбуються органічні речовини, що надає колоїдам більшої стабільності (захисну дію) в розчині.

Концентрації мікроелементів у природних водах. Концентрація мікроелементів у підземних і поверхневих водах коливається у більш широких межах, ніж в океані. Це пояснюється більшою різноманітністю умов, які впливають на формування складу мікроелементів, і особливо різноманітністю гірських порід. У деяких підземних водах вміст мікроелементів досягає надзвичайно великих концентрацій, які наближаються за величиною до концентрацій головних іонів. Наприклад, для заліза, бромю йоду відомі концентрації, що становлять кілька сотень мг/дм³.

Більшість мікроелементів має у всіх природних водах концентрації, набагато нижчі за 1 мг/дм³. Для деяких причиною цього є їх мала поширеність у природі. Кількісною характеристикою поширення мікроелементів у земній корі є *кларк* (за прізвищем американського геохіміка Ф.У.Кларка). Дійсно, ряд мікроелементів, зокрема Au (кларк має значення $5 \cdot 10^{-7}$), Hg (10^{-6}), Ag (10^{-5}), In (10^{-5}), Cd ($5 \cdot 10^{-7}$) мають настільки низькі кларки, що їх мала концентрація у природних водах пояснюється малою поширеністю в природі. Проте для більшості мікроелементів така причина не може бути поясненням їх низьких концентрацій у природних водах. Наприклад, концентрації V і Cr у природних водах (кларки $1,5 \cdot 10^{-2}$ і $2 \cdot 10^{-2}$) на багато порядків менші, ніж S і Cl (кларки $1,5 \cdot 10^{-2}$ і $4,5 \cdot 10^{-2}$), які утворюють головні іони води, хоча кларки перших і других надзвичайно близькі.

Це зумовлюється причинами, що обмежують концентрацію мікроелементів, з яких найголовнішою є обмеження розчинності багатьох важких металів (Fe, Cu, Co, Ni, Hg, Ag) у воді аніонами OH, CO₃²⁻, рідше H₂PO₄⁻, HS⁻. Як лімітуючи особливо важливі іони OH⁻, оскільки більшість гідроксидів металів важкорозчинні. Тому значення рН води є найважливішою характеристикою багатьох мікроелементів, які випадають в осад при певних величинах рН. Для деяких металів (Ag, Pb) їх концентрація обмежується наявністю іонів Cl⁻ і Br⁻, а для SO₄²⁻ – іонами Ba, Sr.

Другою причиною, від якої залежать малі концентрації мікроелементів у природних водах, є *адсорбція*. Сорбентами мікроелементів можуть бути в природних водах: а) глинисті мінерали у вигляді суспензії; б) породи, крізь які фільтрується вода; в) гідроксид заліза (особливо для Mn, Ni, Co); г) органічні речовини різного ступеня дисперсності, які є залишками рослинних і тваринних організмів; д) високодисперсний карбонат кальцію, який випадає в осад.

Третя причина малих концентрацій мікроелементів є вилучення їх живими організмами, для яких вони життєво необхідні.

Вирішальну ж роль серед зазначених причин, імовірно, відіграють процеси адсорбції мінеральними суспензіями, особливо глинистими, які надзвичайно поширені в природних водах. Отже, у природних водах немає умов для створення високих концентрацій мікроелементів. Лише за особливих умов (насамперед за низьких рН) спостерігають аномально високі концентрації деяких мікроелементів.

Залізо належить до найпоширеніших елементів і вміст його у земній корі становить близько 4,65% (за масою). Концентрація заліза в природних водах

виділяється на фоні інших мікроелементів і часто не поступається головним іонам (від мікрограмів до кількох грамів у 1 дм³). Проте в цілому внаслідок низької міграційної здатності концентрація заліза у водах настільки незначна, що його вважають мікроелементом.

Валентність заліза різна. У водах залізо перебуває у вигляді гідроксидного Fe²⁺ і Fe³⁺ стану. Fe²⁺ мігрує в кислих (рН < 5,5), слабше – в нейтральних і зовсім слабо – у лужних водах. За наявності вільного кисню гідроксид заліза Fe²⁺ нестійкий і легко переходить у гідроксид Fe³⁺, який характеризується меншою міграційною здатністю. Реакція Fe²⁺ ↔ Fe³⁺ надзвичайно поширена в природі. Процес окиснення Fe³⁺ у багатьох випадках проходить за участю бактерій. Fe(OH)₃, який утворюється при окисненні, дуже малорозчинний (при рН = 4 – близько 0,05 мг/дм³, а при високих рН – у тисячних і навіть менших частках міліграма на 1 дм³), але може перебувати у розчині в колоїдному стані. Для Fe³⁺ притаманна колоїдна міграція (з органічними сполуками). Колоїдне залізо характерне для поверхневих вод [колоїди Fe(OH)₃].

Залізо виявляється в основному у водах з низькими значеннями Eh, наприклад, у водах гіполімніона евтрофованих озер, у ґрунтових водах тощо. Гідроксидне залізо більш типове для підземних вод, вміст його у них може доходити до 1 мг/дм³. Також відомі води, в яких кількість гідроксидного заліза досягає десятків і сотень мг/дм³. Це води кислі з рН < 4, які утворюються переважно шляхом окиснення сульфідів заліза.

Мідь. Різна валентність міді Cu⁺ і Cu²⁺ зумовлює великий вплив окисно-відновних умов на міграцію цього елемента. Сполуки одновалентної міді нерозчинні, а серед солей двовалентної міді є як легкорозчинні (CuSO₄), так і важкорозчинні у воді (Cu₂O, Cu₂S, CuCl₂). Важливими осаджувачами міді є (CO₃²⁻, PO₄³⁻, VO₄³⁻, H₂S, SiO₂). Мідь легко сорбується негативно зарядженими колоїдами, що також обмежує міграцію цього елемента. Кількість міді у водах лімітується значенням рН. Мідь стає нестійкою і випадає з розчинів уже при рН = 5,3. Тому у водах, які мають нейтральну чи близьку до нейтральної реакції, вміст міді невеликий (1-100 мкг/дм³). У кислих рудникових водах кількість міді може становити й сотні мг/дм³.

Найважливішими джерелами надходження міді вважаються гірські породи, стічні води хімічних і металургійних виробництв, шахтні води, різні реагенти, що містять мідь, а також стічні води з сільськогосподарських угідь.

Характерна особливість поведінки міді в природних водах – сильно виражена здатність сорбуватися високодисперсними частинками ґрунтів і порід.

Свинець належить до малопоширених елементів. Його вміст у земній корі становить 1,6·10⁻³% (за масою). У природі свинець трапляється у вигляді ендегенних (галеніт PbS) та екзогенних (анаглезит PbSO₄, церусит PbCO₃ та ін.) мінералів. Розчинення цих мінералів є одним із джерел надходження свинцю у поверхневі води. Значне підвищення вмісту свинцю в навколишньому середовищі, в тому числі у поверхневих водах, зумовлене його широким застосуванням у промисловості. Одним із значних джерел забруднення поверхневих вод сполуками свинцю є спалення вугілля, засто-

сування тетраетилсвинцю у моторному паливі, а також винесення у водойми зі стічними водами рудозбагачувальних фабрик, металургійних підприємств, хімічних виробництв і шахт.

Вміст свинцю у незабруднених поверхневих водах коливається від десятих часток до кількох мікрограмів в 1 дм³. У річкових водах він буває вищим за рахунок його міграції у складі завислих частинок. Десятки й сотні мікрограмів свинцю в 1 дм³ характерні лише для кислих рудникових вод.

Для живих організмів свинець є одним із сильних токсикантів. Неорганічні сполуки свинцю (Pb²⁺) порушують обмін речовин і виступають інгібіторами ферментів. Тривале споживання вод навіть із низьким вмістом металу — одна з причин гострого й хронічного захворювання. Здатність замінювати кальцій у кістках — один з підступних наслідків дії неорганічних сполук свинцю.

Неорганічні сполуки свинцю зі ступенем окиснення +4 нехарактерні для природних вод, оскільки для їх утворення необхідні сильні окиснювальні умови. Тому в природних водах найпоширеніші сполуки свинцю, в яких він має ступінь окиснення +2. Концентрація розчиненого свинцю у більшості природних систем, в яких є достатня кількість розчиненого CO₂ і рН, близьке до 8,0, звичайно досить невелика (не перевищує 10 мкг/дм³). Пояснюється це тим, що свинець порівняно легко вступає у реакцію з головними макрокомпонентами природних вод, утворюючи важкорозчинні сполуки (карбонати, сульфати, сульфіді, гідроксиди). Проте навіть незначне зниження рН середовища збільшує розчинність сполук свинцю; при рН = 6,5 остання становить близько 100 мкг/дм³ Pb²⁺. У твердих водах розчинність Pb²⁺ не перевищує 30 мкг/дм³. Дані, що наведено вище, отримані для чистих водних розчинів без урахування процесів, які відбуваються в природних водах.

Свинець легко утворює комплексні сполуки з більшістю сірчано-, фосфор-, кисень- і азотовмісних лігандів, що приводять потім до його акумуляції в живих і неживих органічних компонентах.

Марганець. Найвідомішими сполуками марганцю є його оксиди і гідроксиди, такі як мінерали піролюзит (MnO₂) і псиломелан [BaMn²⁺Mn₈⁴⁺O₁₆(OH)₄].

Основним джерелом надходження марганцю у поверхневі води є залізомарганцеві руди та деякі мінерали, які містять марганець, стічні води марганцевих збагачувальних фабрик, металургійних заводів, підприємств хімічної промисловості, шахтні води тощо. Значна кількість марганцю потрапляє при відмиранні й розкладанні гідробіонтів, особливо синьо-зелених і діатомових водоростей, а також вищих водних рослин.

У природних водах вміст марганцю коливається від одиниць до десятків і навіть сотень мікрограмів в 1 дм³. Він належить до важливих поживних елементів для рослин і тварин, бере участь у процесах фотосинтезу, реакціях фотолізу води й виділення кисню.

До невеликої кількості елементів, здатних існувати у восьми ступенях окиснення — від 0 до +7, належить і марганець. Ступінь його окиснення залежить переважно від окисно-відновного потенціалу середовища і водневого

показника. У природних водах марганець найчастіше має ступінь окиснення +2 (розчинена частка) і +4 (здебільшого в суспензії).

Дослідження свідчать, що існує чітка кореляція ($r = 0,9$) між кольоровістю води і вмістом у ній марганцю. Природні органічні речовини, в тому числі фульвокислоти, легко розчиняють піролюзит і гаусманіт, переводять їх у Mn(II), з яким потім утворюють комплекси. Комплексоутворення марганцю з розчищеною органічною речовиною перешкоджає гідролізу і осадженню його сполук з природних вод.

Цинк. Основним джерелом надходження цинку в природні води є мінерал сфалерит (ZnS). Цей мінерал розчиняється у воді краще, ніж інші сульфіді. Майже всі сполуки цинку, крім ZnF, добре розчинні у воді. Внаслідок цього, на відміну від міді й свинцю, цинк більше поширений у водах. У річкових водах його концентрації коливаються від кількох мікрограмів до десятків і рідше сотень мкг/дм³. У забруднених важкими металами водах концентрація цинку досягає сотень мкг/дм³. Максимальні концентрації цинку характерні для слабкоокислих вод рудних тіл (pH = 5,5–6,5). У лужних розчинах вміст цього елемента різко зменшується.

Цинк – необхідний елемент як для людини, так і для рослин. В організмі цинк зменшує токсичність кадмію та міді. У разі нестачі цинку в рослинних організмах порушується обмін вуглеводів і білків, зменшується вміст хлорофілу.

Міграційна здатність цинку вища, ніж у міді та свинцю. Цинк мігрує як у завислій, так і в розчинній формі. Зависла форма цинку в найбільших кількостях виявляється у річкових водах гірських районів. У водах гумідної зони домінують розчинні форми і високий відсоток незакомплексованих іонів двовалентного цинку.

Нікель міститься у природних водах у мікроскопічних дозах: у річкових водах звичайно близько 3 мкг/дм³, коливається в межах 0,8–10,0 мкг/дм³. У підземних водах, які омивають гірські породи, що містять нікель, вміст нікелю може зростати до 20 мг/дм³.

Найважливішим джерелом забруднення нікелем є стічні води цехів нікелювання, збагачувальних фабрик. Величезні викиди нікелю супроводжують спалення палива, що призводить до викидів в атмосферу щорічно до 70 тис. т цього елемента.

Нікель належить до канцерогенних елементів, що може спричинити респіраторні захворювання. Вважається, що вільні іони нікелю (Ni²⁺) приблизно в 2 рази більш токсичні, ніж його комплексні сполуки. Найпоширеніші в природних водах сполуки нікелю, в яких він має ступінь окиснення +2. Сполуки Ni²⁺ утворюються звичайно у лужному середовищі.

Переважаюча частина нікелю переноситься річковими водами у завислому стані. Річковими водами Чорноморського басейну щорічно виноситься близько 10,7 тис. т нікелю, з яких 91,9% перебуває у завислому стані.

Кобальт. Завдяки меншій міграційній здатності і низькому вмісту в гірських породах кобальт у природних водах виявляється рідше за нікель. Так, у річкових водах басейну Дніпра і колодязних водах у районі Києва вміст

кобальту коливається від 1,6 до 3,4 мкг/дм³. В інших регіонах його вміст у природних водах коливається від 0 до 13 мкг/дм³.

Кобальт і його сполуки потрапляють у природні води при вилуговуванні мідно-колчеданових руд, екзогенних мінералів і порід, з ґрунтів при розкладанні організмів і рослин тощо. Особливо небезпечним джерелом надходження сполук кобальту стають стічні води металургійних, металообробних, нафтопереробних, хімічних та інших виробництв.

Оскільки кобальт є біологічно активним елементом, він завжди міститься в організмі тварин і рослин. З недостатнім вмістом кобальту в ґрунтах пов'язаний недостатній вміст його в рослинах, що призводить до недокрів'я у тварин. Входячи до складу вітаміну В₁₂, кобальт досить активно впливає на надходження азотистих речовин, збільшення вмісту хлорофілу та аскорбінової кислоти, активізує біосинтез і підвищує вміст білкового азоту в рослинах. Проте підвищені концентрації сполук кобальту є токсичними.

Найпоширенішими є сполуки кобальту зі ступенем окиснення +2, менше – зі ступенем окиснення +3. Сполуки тривалентного Со стійкіші у водних розчинах за сполуки Fe³⁺, і мають сильніші окиснювальні властивості.

Стронцій – лужноземельний елемент групи кальцію. Має низькі концентрації у природних водах, що пояснюється слабкою розчинністю його сірчано-кислих сполук, які вважають основним джерелом надходження стронцію. У прісних водах концентрація Sr звичайно набагато менша, ніж 1 мг/дм³, і виражається у мкг/дм³. Проте трапляються райони з підвищеним вмістом цього іона у водах. Прикладом може бути Прикаспійська низовина, де у річкових водах вміст стронцію коливається від 0,5 до 2,5 мг/дм³, а в прісних і солонцюватих водах він досягає 4,5 мг/дм³.

Стронцій близький за своїми хімічними властивостями до кальцію, але відрізняється від нього біологічним впливом на організм. З надлишком вмісту цього елемента в ґрунтах, водах і продуктах харчування пов'язана так звана уровська хвороба. Це захворювання було виявлено у Східному Забайкаллі в басейні річки Уров. У деяких жителів цієї місцевості спостерігалися болі в суглобах, змінення форми тіла (скелета). Уровська хвороба вражає також тварин. Пов'язане це зі здатністю стронцію замінювати кальцій у кістках.

Джерелом стронцію в природних водах є гірські породи, більшу кількість його містять гіпсоносні відклади. Інше, не менш важливе, джерело надходження стронцію (радіоактивних ізотопів) в наш час – антропогенне.

Бром належить до малопоширених елементів, як і йод і фтор, що трапляються в земній корі у розчиненому стані. У прісних водах переважно найнижчі концентрації бромиду (0,001-0,2 мг/дм³). Порівняно багато бромиду у водах мінеральних джерел (10-50 мг/дм³) і деяких соляних озер (до 900 мг/дм³). Вміст бромиду в підземних водах збільшується зі зростанням мінералізації. Максимальні кількості бромиду виявлено в розсолах нафтових родовищ.

Йод. У природних водах йоду міститься менше, ніж бромиду. В прісних підземних водах його концентрація виражається лише сотими й тисячними частками мг/дм³. За даними А.М.Ніканорова (1989), у воді р. Дон міститься 0,009 мг/дм³ йоду, в морській воді – 0,05 мг/дм³. У ропі соляних озер йод,

як правило, відсутній. Подібно до броду йод у великих кількостях накопичується у водах нафтових родовищ.

Як зазначалося вище, нестача йоду в їжі спричиняє важке захворювання щитовидної залози у людини (ендемичний зоб). Особливістю йоду є його зв'язок із живою речовиною. Тому йод концентрується в ґрунтах та мулах, які утворились за участю організмів, а також міститься у тонкодисперсних породах, багатих на органічну речовину. Крім того, йод розсіяний у вигляді слідів у всіх гірських породах. Отже, і органічна речовина, і гірські породи можуть бути джерелом надходження йоду в природні води. Важливим джерелом йоду в ґрунтах і водах є атмосферні опади, які захоплюють йод з атмосфери, до якої він потрапляє з вітром з боку моря.

Фтор – досить добре досліджений елемент, оскільки від нього залежить якість питної води. Дуже малий вміст його у питній воді (менш $0,01 \text{ мг/дм}^3$), а також підвищені концентрації (понад $1,5 \text{ мг/дм}^3$) спричиняють захворювання зубів. Вміст іонів фтору у воді річок, озер та артезіанських свердловин коливається у вузьких межах – $0,04\text{--}0,3 \text{ мг/дм}^3$. У підземних водах кількість фтору може досягти $5\text{--}6 \text{ мг/дм}^3$. У морській воді – 1 мг/дм^3 . У деяких мінеральних джерелах (Аахен) його концентрація досягає $31,8 \text{ мг/дм}^3$. Надвисокий вміст фтору в ропі соляних озер (Баскунчак – $23,4 \text{ мг/дм}^3$, Індер – $37,8 \text{ мг/дм}^3$).

Важливим джерелом підвищеного вмісту іонів фтору в підземних водах є мінерали, які містять фтор. Наприклад, в Україні у водах бучацького та альбсеноманського горизонтів вміст фтору досягає $5\text{--}6 \text{ мг/дм}^3$, що пояснюється наявністю у водоносних горизонтах фосфориту.

Золото. Великий інтерес протягом років породжує вміст золота у воді. Відкриття золота в морській воді Стері Хентом у 60-х роках ХІХ ст. поклато початок численним дослідженням, які дали суперечливі результати. За даними різних дослідників, вміст золота коливається в широких межах: від десятих часток міліграма на одну тонну до 60 мг/дм^3 . Проте навіть така кількість золота спонукала його видобування з такого, здавалось би, невичерпного джерела, як морська вода. Але численні спроби, здійснені у цьому напрямі, зазнали повної невдачі, не окупивши й малої частки витрачених коштів. Лише після проведених у 1918–1925 рр. досліджень Ф.Габером дійшли висновку, що у морській воді вміст золота не перевищує $0,1 \text{ мг/т}$; звичайно ж він нижчий – $0,005\text{--}0,05 \text{ мг/т}$. Це підтверджується вмістом золота у річкових водах, які, за даними О.О.Алекіна, в районах видобування становлять $0,006\text{--}0,1 \text{ мг/т}$.

3.9. Специфічні забруднювальні речовини

Пестициди – хімічні речовини, які застосовуються для боротьби з різними шкідливими організмами: кліщами (акарициди), комахами (інсектициди), бактеріями (бактерициди), вищими рослинами (гербіциди), грибами (фунгіциди) тощо. До цієї групи речовин звичайно включають і антисептики, які застосовуються для запобігання від руйнування мікроорганізмами неметалевих матеріалів, а також речовини, які використовуються для підсушування

рослин (десіканти), передпосівної обробки насіння (протравлювачі насіння) тощо. Залежно від фізико-хімічних властивостей і призначення пестициди звичайно використовують у вигляді препаратів різних форм. Існують два основних класи: хлорорганічні та фосфорорганічні.

Хлорорганічні пестициди – це хлорпохідні багатоядерних вуглеводів (ДДТ – дихлордифенілтрихлоретан), циклопарафінів (ХЦГ – гексахлорциклогексан), сполуки дієнового ряду (гептахлор), аліфатичних карбонових кислот (пропанід) тощо. Найважливішою особливістю більшості хлорорганічних сполук є стійкість до впливу різних факторів навколишнього середовища (температури, сонячної радіації, вологи, тривале зберігання у ґрунті й зростання концентрації їх у наступних ланках біологічного ланцюга, наприклад, вміст ДДТ у гідробіонтах може перевищувати вміст його у воді на один або два порядки).

Фосфорорганічні пестициди – це складні ефіри різних кислот: фосфорної – диметилдихлорвінілфосфат (ДДВФ); тіофосфорної – метафос, метилнітрофос; дитіофосфорної – карбофос, рогор; фосфонової – хлорофос. Перевагою фосфорорганічних пестицидів є їх відносно мала хімічна і біологічна стійкість. Більша частина їх розкладається протягом одного місяця, але окремі інсектициди й акарициди внутрішньорослинної дії (рогор, сейфос та ін.) можуть зберігатися протягом року.

Основним джерелом надходження пестицидів у водні об'єкти є поверхневий стік талих дощових і ґрунтових вод із сільськогосподарських угідь, колекторно-дренажні води з меліоративних систем. Пестициди потрапляють у водні об'єкти під час їх обробки для знищення небажаних водних рослин та інших гідробіонтів, зі стічними водами промислових підприємств, які виробляють отрутохімікати, безпосередньо при обробці полів пестицидами за допомогою авіації, при транспортуванні та зберіганні.

У поверхневих водах пестициди перебувають у розчиненому, завислому і сорбованому станах. Хлорорганічні пестициди містяться у поверхневих водах звичайно в концентраціях $n(10^{-3}-10^{-2})$ мг/дм³, фосфорорганічні – $n(10^{-3}-10^{-2})$ мг/дм³. Коливання концентрацій пестицидів у часі залежать від термінів їх внесення, умов розбавлення, змивання з поверхні водозбору, швидкості надходження у водні об'єкти.

Синтетичні поверхнево-активні речовини (СПАР) – речовини, здатні адсорбуватися на поверхнях розподілу фаз і знижувати внаслідок цього їх поверхневу енергію (поверхневий натяг). У водних розчинах цю здатність мають тією чи іншою мірою більшість органічних сполук, молекули яких мають дифільну будову, тобто містять поряд із полярними (функціональними) гідрофільними групами також вуглеводневі радикали. Звичайно до СПАР належать органічні речовини, які виявляють особливо різко виражену здатність до адсорбції з будь-якого середовища (найчастіше з водних розчинів) на межі рідина – повітря (пара), рідина 1 – рідина 2 чи рідина – тверде тіло.

Властивості розчинів СПАР зумовлює насамперед їх здатність змінювати змочуваність водою твердих тіл і стійкість дисперсних систем – емульсій, пін

та суспензій. Як наслідок цього милоподібні поверхнево-активні речовини мають миючу здатність.

Існує три типи СПАР: аніонні та катіонні, в яких активною частиною молекул є відповідно аніон і катіон; неіоногенні, які зовсім не іонізують. У водні об'єкти СПАР потрапляють у значних кількостях з господарсько-побутовими і промисловими стічними водами. У поверхневих водах СПАР перебувають у розчиненому і сорбованому станах, а також у поверхневій плівці води водного об'єкта. У слабозабруднених поверхневих водах концентрації СПАР коливаються в межах тисячних і сотих часток мг/дм³. У зонах забруднення вони підвищуються до десятих часток мг/дм³, поблизу джерела забруднення – кілька мг/дм³.

Потрапляючи до водойм чи водотоків СПАР негативно впливають на їх фізико-біологічний стан, значно погіршуючи кисневий режим і органолептичні властивості, які визначають за допомогою органів чуття – смаку, запаху тощо, і зберігаються там протягом тривалого часу, оскільки розчиняються повільно. Головними факторами зниження їх концентрації є процеси біохімічного окиснення, сорбція завислими речовинами і донними відкладами.

Гранично допустима концентрація (ГДК) СПАР у воді водних об'єктів, яка використовується для господарсько-питного та культурно-побутового водопостачання, становить 0,5 мг/дм³, у воді водойм рибогосподарського використання – 0,1 мг/дм³.

Феноли є ароматичними сполуками, які мають у молекулі гідроксильні групи, безпосередньо пов'язані з атомами вуглецю ядра. За кількістю гідроксильних груп розрізняють одноатомні, двоатомні та багатоатомні феноли. Найпростіший з усіх фенолів, перший член гомологічного ряду одноатомних фенолів – оксибензол С₆Н₅ОН, називають часто простим фенолом. Феноли поділяють на дві групи – леткі з парою (крезоли, ксиленоли, гваякол, тинол) і нелеткі (резорцин, пірокатехін, гідрохінон та інші багатоатомні феноли).

У природних умовах феноли утворюються при процесах метаболізму водних організмів, при біохімічному окисненні та трансформації органічних речовин, які проходять як у водній товщі, так і в донних відкладах. Вони є однією з найпоширеніших забруднювальних речовин, які надходять в природні води зі стічними водами нафтопереробних, лісохімічних, лакофарбових, фармацевтичних та інших підприємств. Концентрація фенолів у стічних водах може перевищувати 10-20 г/дм³.

У природних водах феноли перебувають у розчиненому стані у вигляді фенолятів, фенолятних іонів і вільних фенолів, можуть вступати в реакції конденсації та полімеризації, утворюючи складні гумусоподібні й інші досить стійкі сполуки. У природних водних об'єктах процеси адсорбції фенолів донними відкладами і завислими речовинами відіграють незначну роль.

У незабруднених або слабозабруднених річкових водах концентрації фенолів звичайно не перевищують 20 мкг/дм³. Перевищення природного фону може вказувати на забруднення. У забруднених водах вміст фенолів досягає десятків і навіть сотень мкг/дм³.

Феноли – сполуки нестійкі і піддаються біохімічному й хімічному окисненню.

Вміст фенолів обмежується в природних водах, які використовуються для водопостачання, риборозведення. Хлорування природних вод, в яких містяться феноли, при водоочищенні призводить до утворення хлорфенолів, які навіть при концентрації 1 мкг/дм³ надають воді неприємного запаху і смаку. ГДК фенолів становлять 0,001 мг/дм³.

Скидання стічних вод, які містять фенольні сполуки, у водойми й водо-токи різко погіршує їх загальний санітарний стан. Феноли впливають на живі організми не лише токсичністю, а й значними змінами режиму біогенних речовин і розчинених газів.

Нафтопродукти – суміші газоподібних, рідких і твердих вуглеводнів різних класів, які видобуваються з нафти і нафтових супутніх газів. Поділяються на такі основні групи: палива, масла, тверді вуглеводні (парафіни, церезини, озокерити), бітуми тощо.

Нафтопродукти належать до найпоширеніших і небезпечних речовин, які забруднюють природні води. Поняття «нафтопродукти» в гідрохімії умовно обмежується лише вуглеводневою фракцією, яка становить 70-90% від суми всіх речовин, які входять до складу нафти і продуктів її переробки.

Значні кількості нафтопродуктів потрапляють у природні води при перевезенні нафти водним шляхом, зі стічними водами промислових підприємств, особливо нафтодобувної та нафтопереробної промисловості, з господарсько-побутовими стічними водами.

У результаті процесів випаровування, сорбції, біохімічного та хімічного окиснення концентрація нафтопродуктів у воді може суттєво знижуватись. Швидкість цих процесів залежить від складу нафтопродуктів, температурного режиму водного об'єкта, інтенсивності розвитку мікроорганізмів, які утилізують нафтопродукти.

Нафтопродукти перебувають в природних водах у різних міграційних формах: розчиненій, емульгованій, сорбованій на твердих частинках завислих речовин і донних відкладів, у вигляді плівки на поверхні води. Кількісне співвідношення цих форм визначається і комплексом факторів, важливішими з яких є умови надходження нафтопродуктів у водний об'єкт, відстань від місця скидання, швидкість течії та перемішування водних мас, склад нафтопродуктів, їх в'язкість, розчинність, густина. Найчастіше в момент потрапляння у воду основна маса нафтопродуктів зосереджена у плівці. В міру віддалення від джерела забруднення проходить перерозподіл між основними формами міграції, направлений у бік підвищення частки розчинних, емульгованих, сорбованих сполук, і відповідного зменшення їх вмісту в плівці.

Нафтопродукти несприятливо впливають на організм людини і тварин, водну рослинність, фізичний, хімічний і біологічний стан водного об'єкта. Низькомолекулярні аліфатичні, нафтенові й особливо ароматичні вуглеводні мають токсичний і деякою мірою наркотичний вплив на організм, вражаючи серцево-судинну та нервову системи. Найнебезпечнішими є конденсовані вуглеводні на зразок 3,4-бензопірену, які мають канцерогенні властивос-

ті. ГДК нафтопродуктів у воді водних об'єктів, які використовуються для господарсько-питного водопостачання, дорівнює $0,3 \text{ мг/дм}^3$, у воді водойм рибогосподарського використання – $0,05 \text{ мг/дм}^3$. Наявність канцерогенних вуглеводнів у воді неприпустима.

Вміст нафтопродуктів у річкових, озерних, морських, підземних водах і атмосферних опадах звичайно становить соті або десятки частки міліграма в 1 дм^3 . У забруднених нафтопродуктами водних об'єктах концентрація природних вуглеводнів коливається у морських водах – від $0,01$ до $0,10 \text{ мг/дм}^3$ і вище, у річках й озерних водах – від $0,01$ до $0,20 \text{ мг/дм}^3$, іноді досягаючи $1,0$ – $1,5 \text{ мг/дм}^3$. Вміст природних вуглеводнів зумовлюється трофністю водного об'єкта і значною мірою залежить від біологічної ситуації в ньому (розвиток і розпад фітопланктону, інтенсивність діяльності бактерій тощо). Характер розподілу нафтопродуктів і природних вуглеводнів по вертикалі та акваторії водного об'єкта досить складний і непостійний. Найчастіше забруднюються прибережні зони. Підвищені концентрації спостерігаються у поверхневому і придонному шарах, іноді на окремих ділянках всередині водної товщі.

Контрольні питання до глави 3

1. Що таке хімічний склад природних вод?
2. На які групи поділяється хімічний склад природних вод?
3. Чим зумовлюється присутність розчинених газів у природних водах?
4. Що таке рН і окисно-відновний потенціал води?
5. Які іони, що містяться у природних водах, належать до головних?
6. Які фактори зумовили походження аніонів у природних водах?
7. Які фактори зумовили походження катіонів у природних водах?
8. Що таке біогенні речовини?
9. Які існують методи визначення органічної речовини у природних водах?
10. Що таке мікроелементи і специфічні забруднювальні речовини?

Глава 4

РАДІОАКТИВНІСТЬ ПРИРОДНИХ ВОД

Нижче охарактеризовано умови формування природної та штучної радіоактивності гідросфери, закономірності поширення, міграції та режиму радіоізоотопів у різних типах природних вод, вплив властивостей порід і природних розчинів на поглинання радіоактивних речовин.

4.1. Поняття про радіоактивність хімічних елементів

Радіоактивністю називається властивість деяких елементів самочинно розпадатись із виділенням певної кількості енергії. На відміну від звичайних реакцій, пов'язаних зі змінами в електронній оболонці атомів, радіоактивний розпад є хімічною реакцією безпосередньо в атомному ядрі. В результаті розпаду атоми радіоактивних елементів утворюють нові хімічні елементи, які відрізняються від материнських.

Явище радіоактивності було відкрито наприкінці XIX ст. У 1896 р. А.Беккерель виявив, що солі урану випускають невідомі пронизуючі промені, М.Склодовська-Кюрі у 1898 р. таку ж властивість виявила у сполук торію і назвала її радіоактивністю. Два нових радіоактивних елементи, які у цьому ж році відкрило подружжя Кюрі, було названо радієм і полонієм. Пізніше було встановлено, що радіоактивними є хімічні елементи починаючи з 84-го номера (полоній) періодичної системи. Найпоширенішими з них на Землі є уран, торій і радій.

Радіоактивний розпад супроводжується виділенням альфа- і бета-частинок та гамма-випромінюванням.

Альфа-частинки — це потік позитивно заряджених ядер атомів гелію, масою, яка дорівнює чотирьом масам атома водню, і зарядом, який дорівнює двом елементарним зарядам. Швидкості їх — 20 тис. км/с. Частинки поглинаються алюмінієвою пластинкою завтовшки 0,1 мм. Іонізаційна здатність однієї частинки дорівнює $1,16 \cdot 10^5$ пар іонів.

Бета-частинки — це потік електронів масою, що дорівнює $1/1840$ маси атому водню, і зарядом, який дорівнює одному елементарному заряду. Швидкість частинок — до 300 тис. км/с. Частинки поглинаються алюмінієвою пластинкою завтовшки 5 мм; іонізаційна здатність частинок невелика.

Гамма-випромінювання подібне до рентгенівського. Це електромагнітні коливання, але з короткою довжиною хвилі — $1,5 \cdot 10^{-11}$ см. Має величезну проникну здатність ($n \cdot 10$ см металу) і слабкі іонізаційні властивості.

Випромінювання поглинається згідно із законом

$$I = I_0 e^{-\mu d} \quad (4.1)$$

де I – інтенсивність випромінювання після проходження шару завтовшки d ; I_0 – інтенсивність початкового випромінювання; μ – поглинання речовини.

Згідно з основним законом радіоактивного розпаду, кількість ядер атомів, які розпались за одиницю часу, пропорційна початковій кількості ядер атомів:

$$N_t = N_0 e^{-\lambda t}, \quad (4.2)$$

де N_t – кількість ядер через відрізок часу t ; N_0 – початкова кількість ядер атомів; λ – константа радіоактивного розпаду, що показує, яка частина ядер атомів даного радіоактивного елемента розпадається відносно початкової кількості:

$$\lambda = \frac{dN}{N_0}. \quad (4.3)$$

Період напіврозпаду $T_{1/2}$ дорівнює відрізку часу, протягом якого початкова кількість радіоактивного елемента зменшується наполовину:

$$T_{1/2} = \frac{0,693}{\lambda}. \quad (4.4)$$

Тривалість життя радіоактивного елемента τ обернено пропорційна константі розпаду

$$\tau = \frac{1}{\lambda}. \quad (4.5)$$

Активність радіоактивного елемента – це кількість розпадів на одиницю об'єму чи маси:

$$A = n\lambda, \quad (4.6)$$

де n – число атомів радіоактивного елемента ($1/\text{хв} \cdot \text{м}^3$, $1/\text{с} \cdot \text{г}$).

Одиницями вимірювання радіоактивності є: системна – бекерель (Бк – 1 розпад/с), несистемна – кюрі (Ки = $3,7 \cdot 10^{10}$ розпадів/с). Ці одиниці пов'язані між собою: $1 \text{ Ки} = 3,7 \cdot 10^{10} \text{ Бк}$. У нашій країні в публікаціях часто застосовується як одиниця кюрі. При вимірюванні енергії випромінювання, переданої речовині, визначають так звані дози випромінювання, одиниці яких у різних системах і відповідні співвідношення між ними наведено у табл. 4.1.

Радіоактивний розпад не залежить від зовнішніх факторів і спричиняє перетворення одних елементів на інші: радю на радон і гелій, радону – на гелій і радій, який послідовно перетворюється на цілу низку радіоактивних елементів, одним з яких є полоній.

Природні радіоактивні елементи утворюють радіоактивні ряди, які починаються з материнського елемента і закінчуються стабільними ізотопами свинцю (табл. 4.2). Загальними особливостями елементів радіоактивних рядів є: 1) материнський (початковий) елемент рядів має великий період напіврозпаду (10^8 - 10^{10} років); 2) у середині рядів розміщуються благородні радіоактивні гази; 3) за радіоактивними газами йдуть короткоживучі радіоактивні елемен-

Таблиця 4.1. Одиниці СІ та їх співвідношення з несистемними одиницями вимірювання доз випромінювання

Величина (її символ)	Одиниця СІ	Несистемна одиниця	Співвідношення між одиницями
Активність (A)	Бк – бекерель	Ки – кюрі	$1 \text{ Бк} = 2,7 \cdot 10^{-11} \text{ Ки}$ $1 \text{ Ки} = 3,7 \cdot 10^{10} \text{ Бк}$
Поглинута доза (D)	Гр – грей	Рад – рад	$1 \text{ Гр} = 100 \text{ рад}$
Еквівалентна доза (H)	Зв – зіверт	Бер – бер	$1 \text{ Зв} = 100 \text{ бер}$
Експозиційна доза (X)	Кл/кг – кулон на кілограм	Р – рентген	$12 \text{ Кл/кг} = 3,88 \cdot 10^3 \text{ Р}$

Таблиця 4.2. Радіоактивні ряди хімічних елементів

Ряд	Материнський елемент	Кінцевий продукт	Атомна маса
Торієвий	${}^{232}_{90}\text{Th}$	${}^{208}_{82}\text{Pb}$	$4n$
Урановий	${}^{238}_{92}\text{U}$	${}^{206}_{82}\text{Pb}$	$4n + 2$
Актинієво-урановий	${}^{235}_{92}\text{U}$	${}^{207}_{82}\text{Pb}$	$4n + 3$
Нептунієвий	${}^{237}_{93}\text{Np}$	${}^{207}_{82}\text{Pb}$	$4n + 1$

Примітка. Торієвий ряд: ${}^{232}\text{Th}$, ${}^{228}\text{Ra}$, ${}^{228}\text{Ac}$, ${}^{224}\text{Ra}$, ${}^{216}\text{Po}$, ${}^{212}\text{Pb}$, ${}^{212}\text{Bi}$, ${}^{212}\text{Po}$, ${}^{208}\text{Tl}$, ${}^{208}\text{Pb}$; урановий ряд: ${}^{238}\text{U}$, ${}^{234}\text{Th}$, ${}^{234}\text{Pa}$, ${}^{234}\text{U}$, ${}^{230}\text{Th}$, ${}^{226}\text{Ra}$, ${}^{218}\text{Po}$, ${}^{214}\text{Pb}$, ${}^{214}\text{Bi}$, ${}^{214}\text{Po}$, ${}^{210}\text{Pb}$, ${}^{210}\text{Bi}$, ${}^{210}\text{Po}$, ${}^{206}\text{Pb}$; актинієво-урановий ряд: ${}^{235}\text{U}$ (AcU), ${}^{231}\text{Th}$, ${}^{231}\text{Pa}$, ${}^{227}\text{Ac}$, ${}^{223}\text{Ra}$, ${}^{215}\text{Po}$, ${}^{211}\text{Pb}$, ${}^{211}\text{Bi}$, ${}^{211}\text{Po}$, ${}^{207}\text{Tl}$, ${}^{207}\text{Pb}$.

ти; 4) кінцевими продуктами рядів є стабільні ізотопи свинцю. Радіоактивні елементи нептунієвого ряду в природі не трапляються, отримані штучно.

Серед природних радіоактивних елементів, які не входять до радіоактивних рядів, виділяють три групи за генетичними ознаками: а) первинні довгоіснуючі радіоактивні нукліди – ${}^{40}\text{K}$, ${}^{87}\text{Rb}$, ${}^{115}\text{In}$, ${}^{147}\text{Sm}$ (10^8 – 10^{15} років); б) менш довгоіснуючі радіоактивні нукліди, які безперервно виникають у верхніх шарах атмосфери під дією космічного випромінювання, – ${}^3\text{H}$, ${}^7\text{Be}$, ${}^{14}\text{C}$, ${}^{22}\text{Na}$; в) радіоактивні нукліди, які утворюються завдяки штучним ядерним реакціям, – ${}^{90}\text{Sr}$, ${}^{137}\text{Cs}$, ${}^{131}\text{I}$, ${}^{106}\text{Ru}$ та ін.

Ядро атома складається з протонів і нейтронів. Маса обох частинок близькі до 1. Маса ядра дорівнює сумі мас протонів і нейтронів, що приблизно дорівнює масовому числу атомів A й атомній масі, оскільки маса електронів зовсім незначна. Якщо позначити число протонів у ядрі через Z , що дорівнює заряду ядра і номеру елемента, а число нейтронів через N , тоді маємо

$$A = Z + N, \quad N = A - Z, \quad Z = A - N.$$

Атоми з однаковим числом протонів і різним числом нейтронів називаються *ізотопами*, а будь-яке атомне утворення, що характеризується певним значенням атомного і масового числа, називають *нуклідом*. Елементи

в природі переважно є сумішшю ізотопів. У земній корі міститься близько 70 радіоактивних ізотопів 25 елементів.

Штучні радіоактивні нукліди утворюються в результаті ділення ядер ^{235}U , ^{238}U , ^{239}Pu під дією нейтронів при ядерних вибухах, а також у результаті технологічних процесів ядерної промисловості, енергетиці і транспорту. Основними штучними радіоактивними нуклідами є: ^{137}Cs ($T_{1/2} = 33$ роки), ^{90}Sr ($T_{1/2} = 28$ років), ^{44}Ca ($T_{1/2} = 28,5$ доби), ^{95}Zr ($T_{1/2} = 65$ діб), ^{89}Sr ($T_{1/2} = 51$ доба), ^{140}Ba ($T_{1/2} = 13$ діб).

Явище штучної радіоактивності відкрили в 1934 р. І.Жоліо-Кюрі та Ф.Жоліо-Кюрі.

У 1939 р. О.Ган і Ф.Штрасман відкрили, що при опроміненні урану нейтронами поряд зі звичайними реакціями в ядрах вони розщеплюються на дві однакові частини з виділенням енергії в 10-20 разів більше. Це виникає самочинно при звичайному радіоактивному розпаді внаслідок того, що сили електричного відштовхування приблизно дорівнюють внутріядерним силам. Важливою особливістю цієї ядерної реакції є утворення трьох нових швидких нейтронів при розщепленні ядра. Виникає можливість самостійної ланцюгової ядерної реакції, яка трапляється лише в ^{235}U (0,7% від запасів природного урану), або ^{239}Pu . Атомний вибух відбувається, коли маса ^{235}U дорівнює критичній.

До цього часу добуто 1880 радіоактивних ізотопів 80 відомих елементів.

4.2. Природна радіоактивність гідросфери

Усі хімічні елементи земної кори пройшли шлях від водню до сучасних форм в умовах надзвичайно високих температур і тиску. Основна маса домінуючих радіоізотопів виникла в період формування планети – в момент її утворення. В цей час речовина Землі перебувала в таких термодинамічних умовах, коли був можливий синтез як стабільних, так і радіоактивних ізотопів. Очевидно, в той період були радіоізотопи, які тепер відомі як штучні (відсутні в земній корі внаслідок розпаду). Збереглися лише довгоіснуючі первинні ізотопи. Короткоживучі, які трапляються нині, здебільшого є проміжними формами розпаду урану, торію, актиноурану. Деяка частина коротко- та довгоіснуючих радіонуклідів (^3H , ^7Be , ^{14}C , ^{22}Na та ін.) не пов'язана з історією Землі, а безперервно утворюється під дією космічного випромінювання та сонячної радіації.

Радіоактивні ізотопи у земній корі розташовані нерівномірно. Найбільша концентрація спостерігається в породах поверхневих шарів. Радіоактивні ізотопи на поверхні Землі, як правило, перебувають у розсіяному стані. Радіоактивність гідросфери є похідною від радіоактивності гірських порід.

Слід зазначити, що ступінь зниження радіоактивності земної кори за рахунок розпаду U, Th, Ac, K незначний і з моменту утворення земної кори зменшився відповідно в 1,35; 7,05; 1,08; 2,82 раза.

Атмосфера й атмосферні опади. Залежно від умов виникнення всі радіоактивні речовини, які постійно перебувають в атмосфері та атмосферних опадах, можна поділити на такі групи:

1) ізотопи, які виникають в атмосфері під дією космічного випромінювання;

2) гази, які надходять в атмосферу з земної поверхні;

3) ізотопи, які потрапляють в атмосферу з земної поверхні з частинками пилу;

4) речовини, які конденсуються космічним пилом;

5) ізотопи, які надходять в атмосферу внаслідок життєдіяльності людини;

б) штучні ізотопи, які потрапляють в атмосферу при ядерних випробуваннях та в результаті захоронення відходів ядерної промисловості, енергетики, транспорту.

Дослідження свідчать, що кожний вид атмосферних опадів характеризується відповідними показниками радіоактивності.

Наприклад, аналіз проб, відібраних у районі г. Ельбрус, показав, що сніг-крупа має середню радіоактивність у межах $2 \cdot 10^{-8}$ Кі/кг, сніг лапатий – $3,7 \cdot 10^{-8}$ Кі/кг, зливовий дощ – $1,37 \cdot 10^{-8}$ Кі/кг, обложний дощ – $3,7 \cdot 10^{-10}$ Кі/кг.

Чим більша інтенсивність опадів, тим менша їх радіоактивність: перші порції дощу чи снігу завжди радіоактивніші, ніж наступні. Дощові краплі значно збільшують свою радіоактивність за рахунок накопичення радіоактивних речовин з повітря. Опади очищують атмосферу від радіоактивності. Наприклад, поблизу Ніагарського водоспаду радіоактивність повітря у 5 разів менша, ніж на певній відстані від нього.

Пил і частинки диму, захоплені снігом, іноді мають до 90% загальної радіоактивності снігових опадів.

Слід зазначити, що радіоактивність хмар та опадів має максимальне значення над континентами, зменшується у гірських районах сягає мінімальних значень над океаном. В цілому атмосферні опади є основним фактором надходження радіоактивних ізотопів з атмосфери.

Поверхневі води суші. Головні джерела радіоактивності поверхневих вод – гірські породи та підземні води. Другорядним джерелом є атмосферні опади. Основні процеси, які зумовлюють появу та вміст радіоактивних елементів у воді: а) розчинення сполук, які перебувають у твердому стані і містять радіоактивні ізотопи; б) виділення радіоактивних ізотопів з розчину у вигляді осадів; в) поглинання або виділення з води радіоактивних газів. До процесів, які впливають лише на вміст радіоактивних ізотопів у воді, належать: а) випаровування та утворення льоду, що підвищують концентрації радіоактивних ізотопів у воді; б) випадання опадів, танення льоду, конденсація парів, які зменшують радіоактивність води; в) змішування вод різної радіоактивності; г) змінення температури і тиску.

Ступінь радіоактивності *річкових вод* залежить від їх мінералізації, радіоактивності порід і деяких фізико-хімічних властивостей води. Річкова

вода у середньому має меншу сумарну радіоактивність, ніж морська. Лише концентрація радію у водах річок наближається до його концентрації у морях. З цього правила випадають річки, які протікають у районах з підвищеною радіоактивністю порід.

Найбільший внесок у сумарну радіоактивність річкових вод належить ^{40}K , тому їх радіоактивність прямо залежить від вмісту у них калію (табл. 4.3).

Таблиця 4.3. Хімічний склад і природна радіоактивність води деяких річок земної кулі, зумовлена ^{40}K

Річка	Мінералізація, мг/дм ³	Вміст Na + K, мг/дм ³	Радіоактивність, 10 ⁻¹² Кі/дм ³
Амазонка	30,0	3,3	0,5
Везер	301,0	34,2	5,2
Дунай	331,0	5,3	0,8
Ельба	188,0	13,7	2,2
Колорадо	684,9	102,7	16,4
Колумбія	112,9	9,3	1,4
Майн	196,1	5,8	0,9
Міссісіпі	210,6	13,8	12,2
Міссурі	419,8	38,0	6,1
Ніл	119,1	11,8	1,8
Парана	90,6	18,6	2,9
Рейн	281,6	5,2	0,8
Ріо-Гранде	650,9	123,5	19,7
Ріо-Негро	166,7	13,5	2,2
Св. Лаврентія	200,2	7,2	1,1
Темза	358,3	12,3	1,9
Юкон	135,2	6,0	1,0

Підвищений вміст урану спостерігається у річках, які мають водозбірну площу, складену гранітами, або ж живляться переважно підземними водами (до $2 \cdot 10^{-5}$ г/дм³).

Великий вплив на радіоактивність річкової води мають завислі тверді частинки, які збільшують сумарну радіоактивність води.

Радіоактивність *озерних вод* тісно пов'язана з хімічним складом води приток та підземних вод, які живлять озера. Проте озерні води можуть мати радіоактивність, яка суттєво відрізняється від радіоактивності вод, що живлять водойму. Основною причиною підвищення радіоактивності озер є концентрація радіоактивних ізотопів за рахунок випаровування, особливо

у зоні недостатнього зволоження. У зонах надлишкового зволоження радіоактивність озерних вод мало відрізняється від радіоактивності річок, які їх живлять. Наприклад, радіоактивність Ладозького озера $8 \cdot 10^{-13}$ Кі/дм³, а р. Нева – $7 \cdot 10^{-13}$ Кі/дм³. Висока радіоактивність спостерігається в озерах Центрального Казахстану $(2,7-4,5) \cdot 10^{-10}$ Кі/дм³. У солоних озерах питома радіоактивність досягає $1 \cdot 10^{-8}$ Кі/дм³.

Моря та океани. До океану радіоактивні речовини потрапляють переважно внаслідок вивітрювання гірських порід, стоку з поверхневими та підземними водами радіоактивних речовин (розчинених або у завислому стані). Менша роль належить абразії берегів, вулканізму, еоловому та космічному пилу.

Природна радіоактивність морської води, зумовлена ⁴⁰K, коливається у межах $(3-5) \cdot 10^{-10}$ Кі/дм³. Питома активність за рахунок ⁴⁰K у 100 разів перевищує питому активність, зумовлену вмістом U, Th та інших природних ізотопів, і майже у 50 разів – радіоактивність, зумовлену ⁸⁷Rb.

Уявлення про концентрації та питому радіоактивність вод Світового океану за рахунок основних природних радіоізотопів впливають з даних табл. 4.4. Порівнюючи дані щодо питомої радіоактивності морської води та гірських порід, можна встановити, що природна радіоактивність морської води, зумовлена калієм, рубідієм, ураном, радієм і торієм, на кілька порядків (3-4) менша, ніж радіоактивність континентальних порід.

Таблиця 4.4. Радіоактивність вод Світового океану

Нуклід	Концентрація елемента у воді, г/дм ³	Питома радіоактивність, Кі/дм ³
⁴⁰ K	$4,5 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-10}$
⁸⁷ Rb	$8,4 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-12}$
²³⁸ U	$2 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-12}$
²³⁵ U	$1,5 \cdot 10^{-8}$	$8 \cdot 10^{-14}$
²³² Th	$1 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-15}$
²²⁶ Ra	$3 \cdot 10^{-13}$	$3 \cdot 10^{-13}$
¹⁴ C	$4 \cdot 10^{-14}$	$2 \cdot 10^{-13}$
³ H	$8 \cdot 10^{-17}$	$1 \cdot 10^{-12}$

Підземні води. Головним джерелом надходження радіоактивних елементів у підземні води є гірські породи. В підземних водах може бути значно більший вміст радіоактивних елементів, ніж в інших типах природних вод. Тоді такі води називають радіоактивними. Води вважаються радіоактивними, якщо концентрація радіоактивних елементів у них перевищує певну умовну межу: Rn > $185 \cdot 10^3$ Бк/м³; Ra > $1 \cdot 10^{-11}$ г/дм³; U > $3 \cdot 10^{-5}$ г/дм³.

Розрізняють три основних типи радіоактивних підземних вод: радонні, радієві, уранові – з підвищеним вмістом відповідних радіоактивних елементів.

В основу детальнішої класифікації радіоактивних підземних вод покладено такі принципи: а) вміст і форми зосередження радіоактивних елементів у гірських породах; б) гідрогеодинамічна зональність стратисфери, яка визначає гідрогеохімічні умови переходу радіоактивних елементів з порід у воду.

У запропонованій класифікації О.Н.Токарева всі радіоактивні води (родовища радіоактивних речовин) поділяють на сім груп.

1. Радонові води, зв'язані із зоною інтенсивного та утрудненого водообміну у масивах кислих магматичних порід.

2. Радонові води, зв'язані із зоною дуже утрудненого водообміну в осадових та метаморфічних породах.

3. Уранові води, зв'язані із зоною інтенсивного водообміну в осадових та метаморфічних породах, збагачених на розсіяний уран.

4. Ураново-радієві води, зв'язані із зоною утрудненого водообміну в осадових та метаморфічних породах, збагачених на розсіяний уран.

5. Ураново-радонові води, зв'язані із зоною окиснення гідротермальних та осадових родовищ корисних копалин урану, рідше – з зоною інтенсивного водообміну у магматичних породах.

6. Ураново-радоново-радієві води, зв'язані із зонами окиснення гідротермальних та осадових родовищ урану.

7. Радоново-радієві води, зв'язані з зонами первинних руд та відновленням родовищ урану.

4.3. Штучна радіоактивність природних вод

Основними джерелами радіоактивного забруднення природних вод є радіоактивні відходи ядерної енергетики, промисловості, транспорту, військово-промислового комплексу.

Як зазначалося вище, в результаті спонтанної ланцюгової реакції поділу ядер ^{235}U або ^{239}Pu відбувається вибух, який спричинює утворення великої кількості радіоактивних речовин. Одразу після вибуху атомної бомби середньої потужності в атмосфері половина цих речовин випадає в районі вибуху на земну й водну поверхні в радіусі десятків кілометрів. Аерозольні частинки, які потрапили в тропосферу, протягом місяця випадають на поверхню в зоні 200-500 км. Повне випадання радіонуклідів, що потрапили в стратосферу й поширились по всій земній кулі, триває 1,5-2 роки. За цей час короткоживучі радіонукліди розпадаються, і в опадах залишаються довгоіснуючі – ^{90}Sr і ^{137}Cs .

За розрахунками Г.О.Середа, ймовірний склад випадінь штучних довгоіснуючих радіоактивних речовин на 1960 р., коли не обмежували випробування ядерної зброї, в відсотках від загальної кількості становив: цезій-144 – празеодим-144 – 45; стронцій-90 – ітрій-90 – 15; прометій-147 – 19; цезій-137 – 15; рутеній – родій-106 – 6.

Деякі з цих речовин виникають як продукти при діленні ядер, інші – як штучні елементи при впливі потужних радіоактивних випромінювань у

момент вибуху на гірські породи і гази атмосфери (натрій-24, марганець-56, вуглець-14 та ін.). Випадаючи на земну поверхню, радіоактивні елементи потрапляють у водойми. Встановлено, що при фільтруванні води через ґрунти і породи більша частина радіоізотопів адсорбується.

Багато з радіоактивних речовин, особливо стронцій-90, дуже небезпечні для організмів. Потрапляючи з водою чи їжею у тіло людини і тварин, він накопичується у кістковому мозку, вражаючи його найважливіші кровотворні функції.

В 1963 р. було підписано Московський договір про заборону ядерних випробувань у трьох середовищах – атмосфері, космосі і воді. Це сприяло вилученню з біосфери радіоактивних речовин.

Інтенсивний розвиток ядерної енергетики зумовив виникнення проблем безпечного функціонування АЕС та захоронення радіоактивних відходів. Сучасна потужність АЕС у світі становить близько 2 ГВт (понад 400 ядерних реакторів), а за прогнозом, воно досягатиме 10-16 ГВт. Безумовно, для цього треба збільшувати видобування уранової руди, її збагачення на ^{235}U , виробництво твелів (тепловипромінювальних елементів), в яких відбувається ядерна реакція, внаслідок чого виділяється тепло. Важливим питанням залишається переробка і захоронення радіоактивних відходів. Враховуючи небезпеку ядерних випромінювань, атомна енергетика будується за принципом замкненого циклу, завдяки чому в навколишнє середовище потрапляє лише незначна кількість важких для уловлювання радіоактивних речовин. Під час роботи реакторів у навколишнє середовище можуть потрапляти газоподібні леткі радіонукліди ^{14}C , ^3H , ^{85}Kr , ^{129}I . Втім, їх можна повністю вловити за допомогою спеціальних фільтрів.

Отже, за умови безаварійної нормальної роботи АЕС внесок підприємств атомної енергетики у природний радіаційний фонд незначний. Проте дуже гостро постають проблеми радіоактивного забруднення територій, коли порушуються технологічні процеси на ядерних об'єктах. Це спричинює аварії з викидом радіоактивних речовин у навколишнє середовище, що призводить до важких екологічних і соціально-економічних наслідків.

За чотири десятиріччя розвитку атомної енергетики у світі зареєстровано 150 аварій на відповідних підприємствах, які супроводжувались викидами в навколишнє середовище радіоактивних речовин.

Аварії в Уіндскейлі (Великобританія, 1957) і на АЕС «Три-Майл-Айленд» (США, 1979) (табл. 4.5) спричинили викиди в навколишнє середовище короткоживучих радіоактивних нуклідів йоду, що зумовило короткочасне забруднення території.

Аварії на Південному Уралі (Росія, 1957) і Чорнобильській АЕС (Україна, 25 квітня 1986 р.) стали набагато важчими за своїми наслідками, оскільки у викидах містилась велика кількість довгоіснуючих радіонуклідів. Забруднення великих територій було зумовлене тим, що викид радіонуклідів стався на значну висоту – до 1 км на Південному Уралі і до 7 км у Чорнобилі. На Південному Уралі внаслідок забруднення ^{90}Sr було виведено з використання на багато років понад 100 тис. га сільгоспугідь.

Таблиця 4.5. Характеристика викидів радіонуклідів у навколишнє середовище внаслідок великих ядерних аварій

Місце аварії, рік	Викид, Бк				Територія, виведена з господарського використання, км ²	Територія, на якій виявлено дію викиду, км ²	Примітка
	Сумарний	Стронцій-90	Йод-131	Цезій-137			
Південний Урал (Росія), 1957	$7,4 \cdot 10^{16}$	$2,0 \cdot 10^{15}$	—*	$2,7 \cdot 10^{13}$	1000	15 000	Склад викинутої суміші радіонуклідів: стронцій-90 + ітрій-90 — 5,5%, церій-144 + празеодим-144 — 66%, цирконій-95 + ніобій-95 — 24,9%, рутеній-106 + родій-106 — 3,7%, цезій-137 — 0,036%
Ундскейл (Велика Британія), 1957	—	$7,4 \cdot 10^{10}$	$7,4 \cdot 10^{14}$	$2,2 \cdot 10^{14}$	—	500	Серед викинутих радіонуклідів виявлено також стронцій-89, телур-132 і деякі інші
«Три-Майл-Айленд» (США), 1979	—	—	$7,4 \cdot 10^{14}$	—	—	—	Викид радіонуклідів у навколишнє середовище незначний
Чорнобиль (Україна), 1986	$3,7 \cdot 10^{18}$	$8,1 \cdot 10^{15}$	$(3,7-6,3) \cdot 10^{17}$	$7,4 \cdot 10^{16}$	3000	20 000	Серед інших біологічно важливих елементів в атмосферу потрапили цезій-134, рутеній-103
АЕС Фукусіма-1 (Японія), аварія від землетрусу, 2011	—	—	—	—	—	—	Серед викинутих радіонуклідів основними є йод-131, цезій-134 і цезій-137. Від землетрусу і цунами загинуло 16 тис. осіб, евакуйовано 350 тис. осіб

Примітка: «—» немає даних.

Значно більшої шкоди завдала аварія на Чорнобильській АЕС – виведено з використання 2,5 млн га угідь, в тому числі в Україні – 377,5 тис. га. Причому, аналізуючи наведені дані, І.М.Гудков (1993) відзначає невідповідність прийнятих у різні роки мінімальних рівнів забруднення ґрунтів. Дані, наведені в табл. 4.6, прийняті для визначення мінімального рівня з щільністю забруднення понад $1,85 \cdot 10^{11}$ Бк/км² (5 Кі/км²). Хоча ще в 1988 р. забрудненими вважались лише ґрунти з щільністю понад $5,55 \cdot 10^{11}$ Бк/км² (15 Кі/км²), і відповідно площа забруднених ґрунтів була значно меншою – трохи більше за 1 млн га. Пізніше багато вчених стали схилитися до думки, що забрудненими треба вважати всі землі починаючи від $0,37 \cdot 10^{11}$ Бк/км² (Кі/км²). У такому разі площа забруднених земель збільшується у 10 разів і в Україні досягає 3,5-4 млн га, що становить 10% сільськогосподарських угідь держави.

Таблиця 4.6. Площа забруднення цезієм-137 ґрунтів внаслідок аварії на Чорнобильській АЕС, тис. га

Країна	Ступінь забруднення, Бк/км ² (Кі/км ²)			Всього
	1,85-5,55 (1-15)	5,55-14,80 (15-40)	> 14,80 (> 40)	
Україна	235,5	74,0	68,0	377,5
Білорусь	720,2	406,0	221,0	1347,2
Росія	454,0	235,0	36,0	725,0
Разом	1409,7	715,0	326,0	2449,7

Надходження в навколишнє середовище такої великої кількості радіонуклідів штучного походження, як у випадку аварії на ЧАЕС, є рідкісним явищем. За даними УкрНДГМІ, загальний викид оцінювався величиною $8 \cdot 10^7$ Кі. Дуже рухомі ізотопи ¹³¹I та ¹³⁷Cs зумовлювали величину забруднення на відстані тисяч кілометрів.

Важливою особливістю радіоактивних випадінь на території України є плямистість, зумовлена різними механізмами викидів радіонуклідів із реактора, а також метеоумовами та ландшафтами. Вже через кілька років після аварії на ЧАЕС радіаційна обстановка на забруднених територіях стабілізувалась: загальна активність зменшилась в 20-30 разів, розпалися ¹³¹I та інші короткоживучі радіонукліди, рухомі форми радіонуклідів зафіксував ґрунтовий покрив.

Річкові води забруднювались радіоактивними речовинами в основному за рахунок радіоактивних випадінь на водозбори річок басейнів Прип'яті, Десни і Дніпра, безпосередньо на водну поверхню, а також під час змивання поверхнево-схиливим стоком радіоактивних речовин з водозборів. Динаміку змін виносу радіоактивних речовин після аварії на ЧАЕС можна прослідкувати на прикладі р. Прип'ять у створах Біла Сорока (Республіка Білорусь) і м. Чорнобиль (Україна) (рис. 4.1). Після припинення випадінь радіоактивних речовин з атмосфери важливим джерелом забруднення річкових вод стали

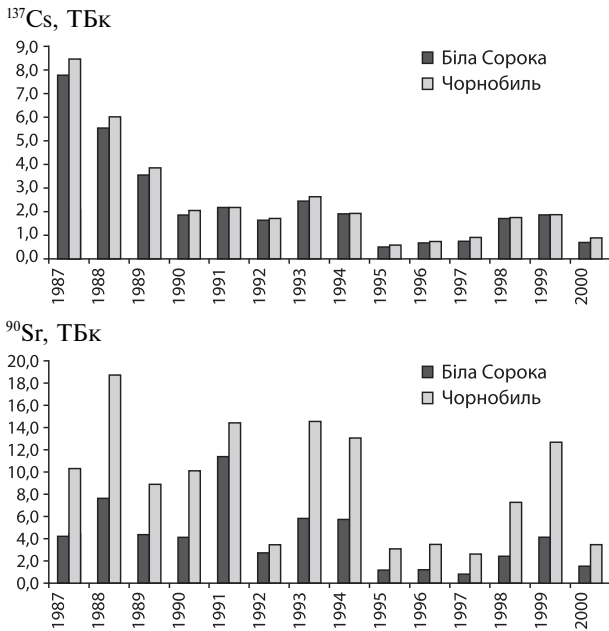


Рис. 4.1. Динаміка щорічного вносу ^{137}Cs і ^{90}Sr р. Прип'ять за період 1987–2000 рр.

Примітка: ТБк – 10^{12} Бк (терабекерель)

відклади переходить цілий ряд радіонуклідів, які адсорбуються на завислих частинках. Тому на деяких ділянках Київського водосховища шар максимального радіоактивного забруднення через 3–4 роки після аварії на ЧАЕС був похований під шаром свіжих малозабруднених завислих речовин, що частково вирішує проблему обмінних процесів між донними відкладами і водною масою. В цілому близько 70% радіоактивних речовин локалізовано в донних відкладах Київського водосховища. Суттєвий рух радіонуклідів у водосховища, які розташовані нижче по каскаду, виникає лише в періоди штормів і транзитного річкового стоку під час весняної повені.

Щодо атомної енергетики, слід підкреслити, що більшість АЕС розташована безпосередньо на берегах річок, оскільки для технологічного процесу необхідна значна кількість води. Зокрема, чотири з п'яти атомних електростанцій в Україні розташовані в басейні Дніпра: Хмельницька – на р. Горинь, Рівненська – на р. Стир, Чорнобильська (закрита 15 грудня 2000 р.) – на р. Прип'ять, Запорізька – на р. Дніпро. Південно-Українська АЕС розташована на березі р. Південний Буг. Крім того, у басейні Дніпра розташовано ще дві АЕС на території Росії: Смоленська – на р. Десна і Курська – на р. Сейм. Тому в разі аварій насамперед сприймають радіоактивний вплив басейни цих річок.

процеси вимивання радіонуклідів з поверхні водозборів, а також обмінні процеси між донними відкладами і водною масою.

Найбільший внесок в радіоактивне забруднення природних вод дають ізотопи штучного походження – ^{137}Cs і ^{90}Sr . Транзитний стік цезію Дніпровським каскадом водосховищ у Чорне море в перші роки після аварії стосовно до його надходження в Київське водосховище становив 20%, а стронцію – близько 70%. Це підтверджує значні сорбційні можливості донних відкладів водосховищ.

Важливим процесом самоочищення вод є седиментація. Отже, у донні

Контрольні питання до глави 4

1. Що називається радіоактивністю природних вод?
2. Ким і коли було відкрито явище радіоактивності?
3. Що таке період напіврозпаду радіоактивного елемента?
4. Назвіть радіоактивні ряди хімічних елементів.
5. Що зумовлює радіоактивність атмосферних опадів?
6. Чим спричинена наявність штучних радіоактивних елементів у природних водах?
7. Які природні процеси сприяють очищенню природних вод від радіоактивного забруднення?
8. Що таке радіоактивні ізотопи хімічних елементів?
9. Радіоактивні ізотопи яких елементів спричиняють найбільше забруднення поверхневих вод на теренах України?
10. Назвіть основні одиниці вимірювання активності радіоактивних елементів у природних водах.

Глава 5

СИСТЕМАТИЗАЦІЯ ДАНИХ ПРО ХІМІЧНИЙ СКЛАД ПРИРОДНИХ ВОД

Існують різні підходи до систематизації даних про хімічний склад природних вод. Насамперед це класифікації, які ґрунтуються на різних принципах і використовуються з різною метою. Єдиної універсальної класифікації природних вод не існує. Наприклад, для мінеральних вод можуть застосовуватися класифікація В.О.Олександрова та класифікація В.В.Іванова і Г.О.Невраєва, для поверхневих вод – класифікація О.О.Алекіна. Вони досить зручні в практичному використанні. Переважна більшість класифікацій враховує лише головні аніони (Cl , SO_4^{2-} , HCO_3^-) і катіони (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) природних вод, відображаючи зміни їх гідрохімічних типів вод.

Проте часто такої інформації буває замало, особливо коли йдеться про води, що зазнають інтенсивного антропогенного впливу. Постає питання про збільшення кількості показників, які безпосередньо відображають стан якості води. Для його вирішення розробляються методики комплексної оцінки якості води, зокрема, в Україні це «Методика екологічної оцінки якості поверхневих вод суші за відповідними критеріями» (1998).

Залишається актуальним у гідрохімії і традиційний географічний метод – картографування хімічного складу природних вод за територією (басейн ріки, адміністративний регіон, країна). Важливим для гідрохімічної науки стало видання «Гідрохімічного атласу СРСР» (1990), в якому карти розділу «Поверхневі води України» розроблені вченими кафедри гідрології та гідроекології географічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка (Л.М.Горев, Д.В.Закревський, В.І.Пелешенко, М.І.Ромась, В.К.Хільчевський). У 2007 р. було видано «Національний атлас України», в якому карти хімічного складу поверхневих вод розроблені вченими Українського науково-дослідного гідрометеорологічного інституту – В.І.Осадчим, Н.М.Осадчою та Ю.Б.Набиванцем із залученням В.К.Хільчевського.

5.1. Способи вираження концентрації розчинів

У гідрохімічній практиці результати аналізу проб води виражаються відповідно до їх типу: 1) *головні іони* при загальній мінералізації води більше 1 г/дм^3 (г/л) звичайно виражаються в проміле (‰, особливо в океанологіч-

ній практиці), менше 1 г/дм^3 – в мг/дм^3 , оскільки за даних умов 1 дм^3 води практично дорівнює 1 кг ; 2) *розчинені гази* (O_2 , N_2 , CO_2 , H_2S , CH_4 тощо) – кількістю міліграмів, розчинених в дм^3 , а в океанологічній практиці – кількістю мілілітрів, які містяться в 1 дм^3 води (мл/дм^3 , чи % за об'ємом); 3) *біогенні елементи* (сполуки азоту, фосфору і силіцію) – кількістю міліграмів, які містяться в 1 дм^3 води (мг/дм^3), а іноді і в мікрограмах на 1 дм^3 води (мкг/дм^3); в океанологічній практиці – в мкг чи мкмолях індивідуального елемента, що міститься в 1 дм^3 води; 4) *мікроелементи* – в мг/дм^3 , мкг/дм^3 або у вигляді степеневого виразу, наприклад $1,6 \cdot 10^{-5} \text{ г/дм}^3$.

5.2. Класифікація вод за хімічним складом і мінералізацією

Розглянемо окремі класифікації вод за хімічним складом, поширені в гідрохімічній практиці.

Класифікація О.О.Алекіна застосовується для поверхневих вод. В її основу покладено два принципи: переважаючих іонів та співвідношень між іонами. Переважаючими вважаються іони з найвищим відносним вмістом у відсотках у перерахунку на кількість речовини еквівалента.

Всі природні води за переважаючим аніоном поділяються на *три класи*: гідрокарбонатні; сульфатні; хлоридні. За ними визначають у загальних рисах гідрохімічну характеристику води. До першого класу належить більша частина маломінералізованих вод річок, озер і деяких підземних вод. До третього – переважно високомінералізовані води океану, морів, соляних озер, підземні води закритих структур тощо. Води другого – сульфатного класу за поширеністю й мінералізацією є проміжними між гідрокарбонатними і хлоридними. Генетично вони пов'язані з деякими осадовими породами.

Кожний клас поділяється за переважаючим катіоном на *три групи вод* – кальцієву, магнієву і натрієву, кожна група – на *чотири типи вод*, які зумовлюються співвідношенням між іонами в відсоток – еквівалентах.

Перший тип характеризується відношенням $\text{HCO}_3^- > \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$. Води цього типу лужні, м'які, утворюються при розчиненні продуктів вивітрювання вивержених порід, які містять значну кількість натрію і калію. Також можуть утворюватися за рахунок обмінних реакцій між кальцієм вод і натрієм у вбирному комплексі порід. Води першого типу найчастіше маломінералізовані, проте у безстічних озерах трапляються й з високою мінералізацією. До першого типу належать також деякі води нафтових родовищ.

Другий тип характеризується співвідношенням $\text{HCO}_3^- < \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} < \text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$. Води цього типу формуються при взаємодії з деякими осадовими породами і продуктами вивітрювання корінних порід. До цього типу належить більшість вод річок, озер і підземних вод малої та помірної мінералізації.

Третій тип характеризується співвідношенням $\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-} < \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$, або, що те ж саме, $\text{Cl}^- > \text{Na}^+$. Генетично води цього типу є змішаними і метаморфізованими, формуються в результаті випаровування молекул води і катіонного обміну (звичайно Na^+ розчину на Ca^{2+} і Mg^{2+} ґрунтів і порід). До

них належать води океану, морів, лиманів, багатьох соляних озер, більшість сильномінералізованих вод.

Четвертий тип характеризується виразом $\text{HCO}_3^- = 0$, тобто води цього типу кислі й не належать до класу гідрокарбонатних вод, а лише сульфатного і хлоридного класів у групах Ca^{2+} і Mg^{2+} . Кислі води формуються при вивітрянні та розробці сульфатних родовищ і багатих на сульфідні вугільних покладів; при вулканічній діяльності (кратерні озера, гарячі джерела); при активних сульфатредуквальних процесах (води грязьових вулканів і нафтових родовищ); у північних і вологих регіонах (тундрові води, торф'яників і лісів). Це зумовлює належність до цього типу рудних, рудникових, болотних, вулканічних, а також природних вод, сильно забруднених промисловими стічними водами.

Класи, групи і типи позначаються відповідними символами. Клас – аніонами: символ C-HCO_3^- , символ S-SO_4^{2-} , відповідно Cl-Cl^- ; група – катіонами: Na^+ , Ca^{2+} , і Mg^{2+} ; тип – римською цифрою. Символи записуються таким чином: C_I^{Ca} (гідрокарбонатний клас, група кальцію, тип перший), $\text{S}_{II}^{\text{Mg}}$ (сульфатний клас, група магнію, тип другий) або для складнішого випадку – $\text{SCl}_{III}^{\text{Na, Mg}}$ (сульфатно-хлоридний клас, група натрію і магнію, тип третій). Другий аніон чи катіон вводиться в індекс, якщо його вміст до 5% у перерахунку на кількість речовини еквівалента поступається першому іону.

До індексу додається значення мінералізації (знизу, з точністю до $0,1 \text{ г/дм}^3$) і загальної жорсткості (зверху, з точністю до цілих одиниць речовини еквівалента у мілімолях на літр), наприклад, вода р. Тетерів біля Житомира у 2001 р. класифікувалась як $\text{C}_{II,0,3}^{\text{Ca}4}$ (клас гідрокарбонатний, група кальцієва, тип другий, мінералізація $0,3 \text{ г/дм}^3$, жорсткість 4 ммоль/дм^3 ; інакше цю воду можна назвати так: гідрокарбонатна кальцієва другого типу).

До недоліків цієї класифікації належать: 1) порушення принципу підпорядкування, оскільки тип є вищою таксономічною одиницею, яка об'єднує класи, а не навпаки; 2) кислі води (четвертий тип) не вписуються у рамки класифікації, оскільки в подібних водах містяться у відносно великих кількостях іони важких металів.

Оскільки класифікація О.О.Алекіна не відображає у повній мірі зміни у хімічному складі води у межах однієї або кількох сусідніх фізико-географічних зон в межах України **В.К.Хільчевським** і **С.М.Курилом** цю класифікацію було удосконалено (2006 р.). При цьому, удосконалення не зачіпає найвищої ознаки – класу, а стосується груп і типів. Принципи, використані українськими вченими для удосконалення класифікації, полягають у наступному.

По-перше, для детального відображення зміни хімічного складу води на рівні груп за переважаючим катіоном вводять другий катіон, коли його вміст у перерахунку на кількість речовини еквівалента понад 25%, якщо брати суми еквівалентних аніонів і катіонів по 100% (наприклад, C^{CaMg}). Слід зазначити, що визначення хімічного типу річкових вод за іонами, вміст яких більший 25%-екв, було запроваджено М.Г.Курловим при розробці формули для наочного зображення даних про хімічний склад природних вод.

По-друге, для відображення кількісних змін класоутворювальних аніонів у хімічному складі природних вод у всіх чотирьох типах виділяють підтипи за відносним внеском класоутворювального аніону. Це ілюструється шляхом додавання до символу типу (римська цифра) буквеного індексу (наприклад, C_{1a}^{CaMg} – гідрокарбонатний клас, кальцієво-магнієва група, тип перший, підтип *a*). Відповідно, за внеском класоутворювального аніону, перший (I), другий (II) і третій (III) типи природних вод поділяються на три підтипи (*a*, *б*, *в*) (рис. 5.1):

I*a*, II*a*, III*a* – якщо вміст класоутворювального аніону є більшим за 75% у перерахунку на кількість речовини еквівалента;

I*б*, II*б*, III*б* – якщо вміст класоутворювального аніону становить 50-75% у перерахунку на кількість речовини еквівалента;

I*в*, II*в*, III*в* – якщо вміст класоутворювального аніону є меншим за 50% у перерахунку на кількість речовини еквівалента.

Четвертий тип природних вод поділяється на два підтипи (*a*, *б*):

IV*a* – якщо вміст класоутворювального аніону є більшим за 75% у перерахунку на кількість речовини еквівалента;

IV*б* – якщо вміст класоутворювального аніону є меншим за 75% у перерахунку на кількість речовини еквівалента.

Такі доповнення до базової класифікації О.О.Алекіна дозволяють відображати хімічний склад природних вод на якісно новому рівні.

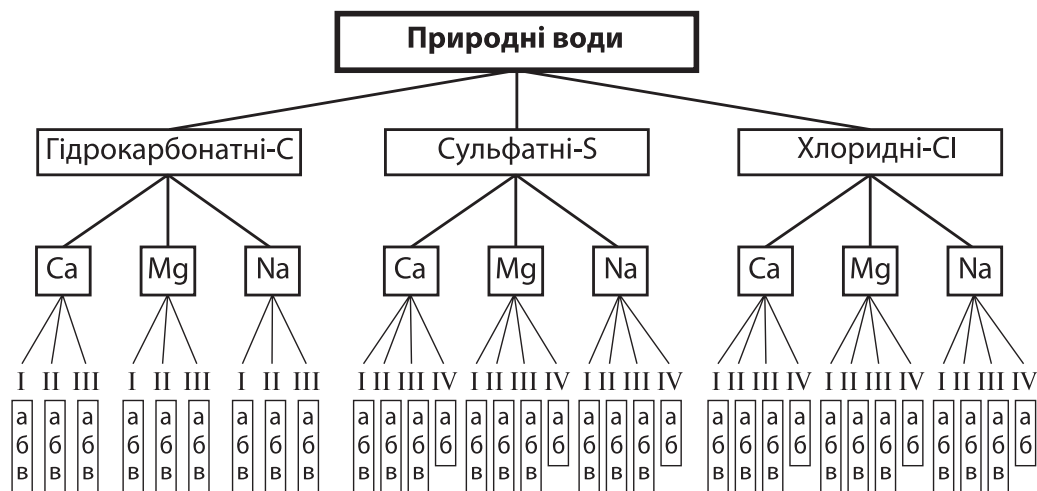


Рис. 5.1. Схема удосконаленої класифікації природних вод О.О.Алекіна за переважаючими аніонами і катіонами

(Класифікація удосконалена В.К.Хільчевським і С.М.Курилом, 2006)

Класифікація В.О.Олександрова стосується мінеральних і лікувальних вод, які поділено на 5 класів за аніоном, кількість якого перевищує 12,5%-екв (якщо вважати суму еквівалентних аніонів за 50%). Кожний клас поділено

за переважаючими катіонами. До перших чотирьох класів належать: *гідрокарбонатний, сульфатний, хлоридний і нітритний*. П'ятий клас – *змішаний* – об'єднує води, які мають різні аніони у кількості 12,5%-екв.

Крім зазначених п'яти класів, відмінних за іонним складом, передбачається й розподіл вод за їх особливостями.

А. *Води з активними іонами*: а) залістисті ($\text{Fe} > 10 \text{ г/дм}^3$); б) арсенисті ($\text{As} > 1 \text{ мг/дм}^3$); в) йодо-бромисті ($\text{Br} > 25 \text{ мг/дм}^3$, $\text{I} > 10 \text{ мг/дм}^3$); г) кремністі ($\text{H}_2\text{SiO}_3 > 50 \text{ мг/дм}^3$); д) з іншими активними іонами (F, B, Li, Co тощо).

Б. *Газові води*: а) вуглекислі ($\text{CO}_2 > 0,75 \text{ г/дм}^3$); б) сірководневі ($\text{H}_2\text{S} > 10 \text{ мг/дм}^3$); в) радонові (радоноу $> 13,4 \cdot 10^3 \text{ Бк/м}^3$); г) інші (азотні, метанові тощо).

В. *Термальні води*: а) теплі ($t = 20\text{--}37^\circ\text{C}$); б) гарячі ($t > 37^\circ\text{C}$).

Класифікація вод за мінералізацією. Мінералізація води – це кількість розчинених у воді мінеральних речовин, яка визначена за допомогою аналізів. Загальну мінералізацію виражають для прісних і солонуватих вод у міліграмах на 1 дм^3 або у грамах на 1 дм^3 , для розсолів – у грамах на 1 дм^3 або на 1 кг (‰).

Серед дослідників немає єдиної думки щодо принципів розподілу природних вод за мінералізацією. Граничні значення ступеня мінералізації вод обґрунтовуються або з теоретичних позицій, або з урахуванням практичного значення типу води. Загальноприйнятим є лише ступінь мінералізації, який характеризує межу прісних вод, тобто 1 г/дм^3 ; він застосовується у всіх класифікаціях. А щодо іншої важливої межі – між розсолами і солоними водами, то тут думки розходяться. В.І.Вернадський вважав такою 50‰, М.Г.Валяшко та І.Є.Зайцев – 35‰. Комісією ЮНЕСКО з використання солоних вод прийнято значення 35‰ (табл. 5.1). В.К.Хільчевським у 2002 р. була запропонована класифікація поверхневих вод за мінералізацією, в якій значною мірою враховані сучасні практичні та екологічні вимоги при використанні вод.

Таблиця 5.1. Класифікація природних вод за ступенем мінералізації

Води	Ступінь мінералізації		Автор класифікації
	г/дм ³	‰	
Прісні	< 1,0		В.І.Вернадський (1933–1936)
Солонуваті	1,0–10,0		
Солоні	10,0–50,0		
Розсоли	> 50,0		
Прісні	< 1,0	< 1,0	І.К.Зайцев (1945, 1972)
дуже прісні		< 0,1	
нормально прісні		0,1–0,5	
тверді прісні		0,5–1,0	
Солоні	1,0–36,0	1,0–35,0	
солонуваті		1,0–3,0	
слабосолоні		3,0–10,0	

Продовження табл. 5.1

Води	Ступінь мінералізації		Автор класифікації
	г/дм ³	‰	
сильносолоні		10,0-35,0	
Розсоли	> 36,0	> 35,0	
дуже слабкі	36,0-75,0	35,0-70,0	
слабкі	75,0-150,0	70,0-140,0	
міцні	150,0-320,0	140,0-270,0	
дуже міцні	> 320,0	270,0-350,0	
надміцні		> 350,0	
Надпрісні	< 0,01		М.С.Гуревич і Н.І.Толстїхїн (1961)
Прісні	0,01-1,0		
найпрісніші	0,01-0,03		
дуже прісні	0,03-0,1		
нормально прісні	0,1-0,5		
пріснуватї	0,5-1,0		
Солонуватї	1,0-10,0		
слабосолонуватї	1,0-3,5		
сильносолонуватї	3,5-10,0		
Солонї	10,0-50,0		
слабосолонї	10,0-35,0		
сильносолонї	35,0-50,0		
Розсоли	> 50,0		
слабоконцентрованї	50,00-100,0		
міцні	100,0-270,0		
дуже міцні	270,0-350,0		
надміцні	> 350,0		
Ультрапрісні	< 0,2		О.М.Овчинников (1954)
Прісні	0,2-0,5		
Води з підвищеною мінералізацією	0,5-1,0		
Солонуватї	1,0-3,0		
Солонї	3,0-10,0		
Води з підвищеною солоністю	10,0-35,0		
Прісні		< 1,0	О.О.Алекїн (1970)
Солонуватї		1,0-25,0	
Морської солоностї		25,0-50,0	
Розсоли		> 50,0	

Води	Ступінь мінералізації		Автор класифікації
	г/дм ³	‰	
Прісні	< 1,0		Комісія ЮНЕСКО з використання солоних вод
Мінералізовані	1,0-3,0		
Слабосолоні	3,0-10,0		
Середньосолоні	10,0-35,0		
Океанічні	35,0		
Розсоли	> 35,0		
Дуже прісні	< 0,1		В.К.Хільчевський (2003)
Помірно прісні	0,1-0,6		
Прісні з підвищеною мінералізацією	0,6-1,0		
Слабосолоні	1,0-3,0		
Середньосолоні	3,0-15,0		
Солоні	15,0-35,0		
Сильносолоні	35,0-50,0		
Розсоли	> 50,0		

5.3. Обробка результатів хімічного аналізу природних вод

Після аналізу проб води звичайно складають таблицю, в якій, крім результатів хімічного аналізу, вміщують відомості щодо: а) об'єкта і його розташування; б) дати відбору проб води (рік, місяць, число). Результати аналізу проводяться у трьох формах: у міліграмах (або грамах) на 1 дм³, у мілімолях кількості речовини еквівалента на 1 дм³ і відсотках кількості речовини еквівалента.

Для переходу від масової до молярної концентрації еквівалентів слід числове значення маси поділяти на числове значення молярної маси еквівалента. Наприклад, масовій концентрації HCO_3^- 0,189 г/дм³ відповідає молярна концентрація еквівалента:

$$C[\text{HCO}_3^-] = 0,1889/61,018 = 3,15 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3.$$

Важливе значення має еквівалентна форма вираження результатів. В еквівалентній формі всі речовини описують у тих хімічно рівноцінних одиницях, пропорційно до яких вони вступають у реакцію і зв'язані в солях, перебуваючи у твердому стані. При порівнянні складу природних вод слід знати і співвідношення між іонами. Для цього використовується відносний вміст кількості речовини еквівалента (КРЕ) від загальної суми іонів у воді. При цьому суми аніонів (а) і катіонів (к) в еквівалентній формі рівні між собою і беруться за 100%. Звідси відносний еквівалентний вміст будь-якого з іонів визначається виразом

$$\text{КРЕ}_a = i - 100/\Sigma_a; \text{КРЕ}_k = i \cdot 100/\Sigma_k$$

де i – вміст іона у ммоль/дм³.

Еквівалентна форма дає змогу розраховувати кількість деяких головних іонів без аналітичного визначення. Зокрема, якщо немає потреби в роздільному визначенні Na^+ і K^+ , то обчислити їх кількості можна за різницею сум еквівалентів. Сума еквівалентів ($\text{Na}^+ + \text{K}^+$) дорівнюватиме різниці еквівалентів аніонів і катіонів: $\text{Na}^+ + \text{K}^+ = (\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-) - (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$. Безумовно, таке визначення досить неточне, бо воно включає всю суму похибок, накопичених під час окремих визначень. Для переведення молярної концентрації еквівалентів $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ (ммоль/дм³) у масову концентрацію (мг/дм³) використовують емпіричний коефіцієнт, який дорівнює для прісних вод 25, а для мінералізованих – 24. Останній коефіцієнт відповідає відношенню $\text{Na}^+/\text{K}^+ = 7,05$. Проте оскільки значення наведеного відношення коливаються в прісних і маломінералізованих водах у невеликих межах, і концентрації Na^+ і K^+ стосовно інших іонів невеликі, то похибкою можна знехтувати. Точність аналізу води не перевищує 1% і тому досить обмежуватися трьома значущими цифрами. Наприклад, замість 2,843 мг/дм³ слід записувати 2,84 мг/дм³ або замість 41,59 мг/дм³ – 41,6 мг/дм³.

До таблиці обов'язково вноситься сума іонів, яка характеризує мінералізацію води. Іони розташовують у такому порядку: Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} згідно з їхньою активністю, крім Ca^{2+} , активнішого за Mg^{2+} (табл. 5.2).

Для наочного зображення даних про хімічний склад мінеральних вод було запропоновано формулу Курлова, яку зараз використовують для систематизації даних також для прісних вод. Записується у вигляді псевдодробу, в чисельнику якого зліва направо розташовуються аніони (у відсотках кількості речовини еквівалента) за їх зменшенням. У знаменнику аналогічно записуються катіони. Значення у відсотках щодо катіонів і аніонів округляються до цілих чисел. Зліва від дробу наводиться загальна мінералізація води у грамах на 1 дм³. Поряд указують вміст газів і деяких мікроелементів. справа від дробу записуються температура і дебіт води:

$$pM = \frac{\text{аніони (100\%)}}{\text{катіони (100\%)}} T, D,$$

де p – специфічні компоненти, які містяться у природних водах; M – мінералізація води, г/дм³; T – температура води, °C; D – дебіт (для свердловин та джерел), л/с або м³/добу.

Наприклад, склад води однієї з свердловин на крейдові відклади в районі Шацького національного парку (Волинська обл.) за формулою Курлова можна виразити таким чином:

$$M_{0,42} \frac{\text{HCO}_3 52 \text{SO}_4 26}{\text{Ca} 56 \text{Mg} 32} T_8 D_{15}.$$

У формулу Курлова головні іони випишують починаючи з 20%-екв для мінеральних вод, а для прісних – з 25%-екв. Таким чином, склад води

Таблиця 5.2. Приклади опису даних щодо хімічного складу проб річкових вод у різних формах з виведенням формули Курлова

Іон	р. Дніпро – м. Київ, 10.08.2001			р. Трубіж – с. Гостролучья, 7.09.2001			р. Сіверський Донець – с. Кружилівка, 14.09.2001		
	вміст, мг/дм ³	кількість речовини еквівалента		вміст, мг/дм ³	кількість речовини еквівалента		вміст, мг/дм ³	кількість речовини еквівалента	
		мг-екв/ дм ³	%-екв		мг-екв/ дм ³	%-екв		мг-екв/ дм ³	%-екв
<i>Аніони</i>									
Cl ⁻	22,1	0,62	17	45,7	1,29	15	275	7,76	45
SO ₄ ²⁻	18,4	0,38	11	21,6	0,45	5	270	5,62	32
HCO ₃ ⁻	156	2,56	72	409	6,70	80	249	4,08	23
Σ _a	196	3,56	100	476	8,44	100	794	17,46	100
<i>Катіони</i>									
Na ⁺ + K ⁺	13,6	0,55	16	44,5	3,00	36	186	7,47	43
Mg ²⁺	12,3	1,01	28	23,3	1,92	22	34	2,80	16
Ca ²⁺	40,2	2,0	56	70,6	3,52	42	144	7,19	41
Σ _к	66,1	3,56	100	138	8,45	100	364	17,46	100
Σ _{юнів}	262			614			1158		
Формула Курлова	M _{0,6} $\frac{HCO_3,72Cl17SO_4,11}{Ca56Mg28(Na+K)16}$			M _{0,61} $\frac{HCO_3,80Cl15SO_4,5}{Ca42(Na+K)36Mg22}$			M _{1,16} $\frac{Cl45SO_4,32HCO_3,23}{(Na+K)43Ca41Mg16}$		

свердловинний є гідрокарбонатно-сульфатним кальцієво-магнієвим з мінералізацією 0,42 г/дм³ (420 мг/дм³), температурою 8°C і дебітом свердловини 15 л/с.

Зменшення трудомісткості при систематизації великого обсягу даних досягається переведенням концентрацій з міліграмів у еквівалентну форму за допомогою перевідних таблиць, які спеціально видаються.

5.4. Графічне зображення даних про хімічний склад води

Для графічного зображення хімічного складу використовують *графік-круг Н.І.Толстїхіна* для однієї проби води, де обидві половини круга, кожна з яких дорівнює 50 чи 100%, поділяються на сектори, які відповідають відсоткам кількості речовини еквівалентів в одній частині аніонів (Cl⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻, CO₃²⁻), в іншій – катіонів (Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺). Діаметр круга масштабно характеризує загальну мінералізацію води (мг/дм³, г/дм³). Для кількох проб води круг розбивається на кільця, кількість яких відповідає кількості проб; кожне кільце має всередині сектори, які також відповідають вмісту іонів у відсотках речовини еквівалентів (рис. 5.2 а, б – див. також кольорову вклейку).

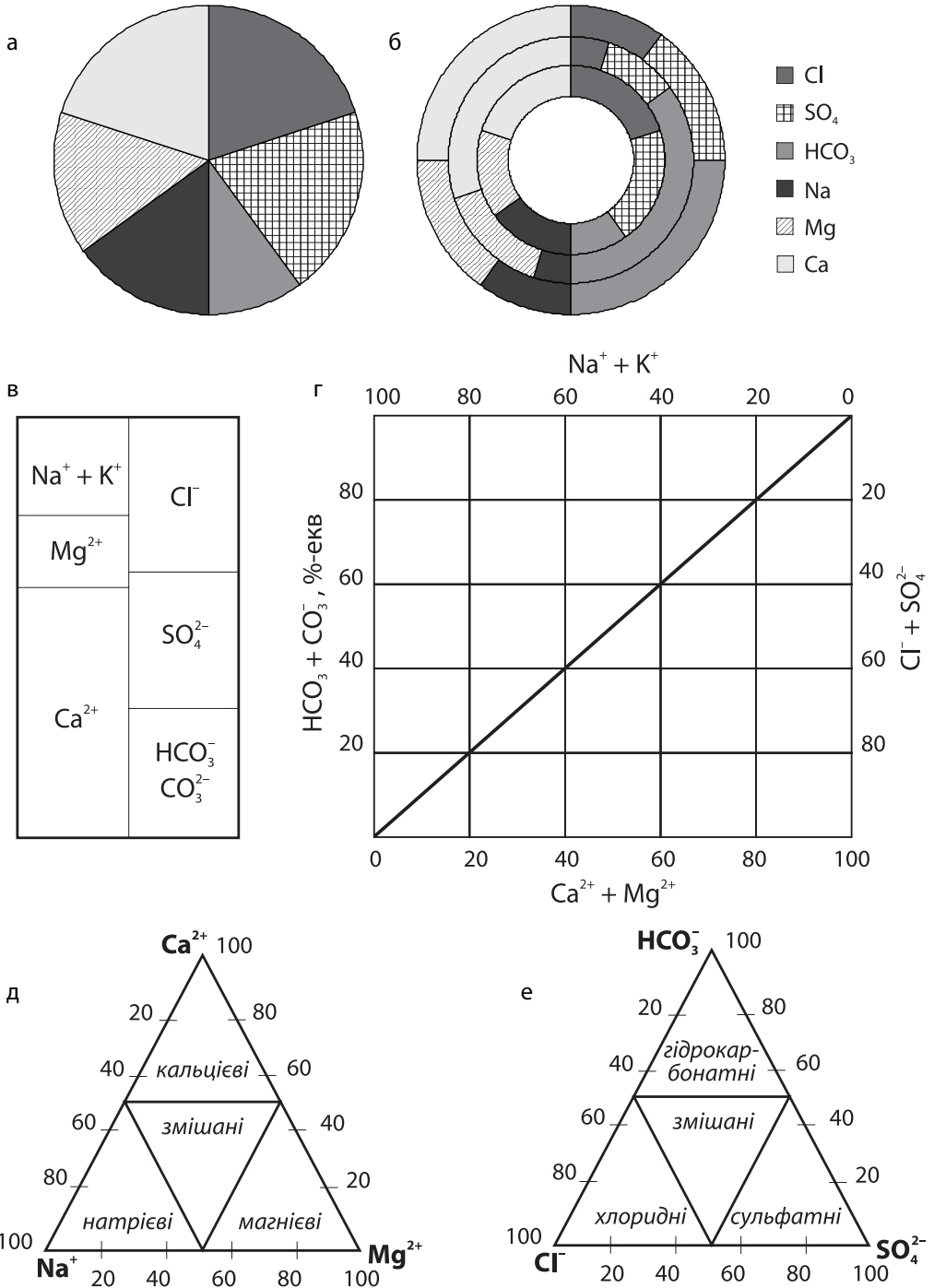


Рис. 5.2. Способи графічного зображення хімічного складу природних вод:

а, б – графік-круг Н.І.Толстїхіна; *в* – діаграма-прямокутник; *г* – графік-квадрат Н.І.Толстїхіна; *д, е* – трикутник Фере

Існують й інші форми графічного зображення складу природних вод. Наприклад, для зображення хімічного складу природних вод іноді використовують *діаграми-прямокутники*. Прямокутник поділяється навпіл, кожна з половинок – на три ділянки для аніонів і катіонів, які зображуються індексами іонів (штриховкою чи кольором). Кількісну характеристику у ммоль/дм³ наносять з урахуванням масштабу (рис. 5.2 в).

У гідрохімічній практиці може застосовуватися *графік-квадрат Н.І.Толстїхіна*. Сторони цього квадрата поділено на 100 частин, які відповідають 100% кількості речовини еквівалента. На верхній стороні нанесено вміст $\text{Na}^+ + \text{K}^+$, на нижній – $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$, а на бокових – вміст $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ і $\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-$. Значення концентрацій кожної пари катіонів змінюється на протилежних сторонах у зворотних напрямках, тому для нанесення на квадрат складу будь-якої води досить знати абсцису – $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ чи $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ у відсотках кількості речовини еквівалентів і ординату – одну з груп аніонів у відсотках кількості речовини еквівалента. Подібні за складом, а часто й за генезисом води розташовані на наведеному квадраті близько одна від одної, утворюючи природні угруповання (рис. 5.2 г).

Для графічного зображення хімічного складу вод з урахуванням окремого вмісту Ca^{2+} від Mg^{2+} і SO_4^{2-} від HCO_3^- користуються *трикутником Фере*. Один з трикутників (д) призначається для зображення катіонів, другий (е) – аніонів. У кожному трикутнику на основі значень (у відсотках) кількості речовини еквівалента наноситься точка, яка відповідає даному складу вод на графіку. Досить мати значення двох іонів у відсотках кількості речовини еквівалентів. Спочатку відкладають на стороні трикутника кількість речовини еквівалента у відсотках одного з іонів і проводять у напрямі другої сторони пряму лінію, паралельну третій. Аналогічно проводять лінію і на третій стороні трикутника. Перетин двох проведених ліній дає точку, що характеризує тип води.

Контрольні питання до глави 5

1. Які існують способи вираження концентрації природних розчинів?
2. Назвіть основні класифікації вод за хімічним складом.
3. Назвіть основні принципи покладені в основу класифікації природних вод за хімічним складом О.О.Алекінім.
4. Що таке мінералізація води?
5. Назвіть основні напрями обробки результатів хімічного аналізу природних вод.
6. Назвіть основні способи графічного зображення даних про хімічний склад води.
7. Поясніть основний принцип побудови графіка-круга Н.І.Толстїхіна.
8. Назвіть основний принцип побудови графіка-квадрата Н.І.Толстїхіна.
9. Що таке трикутник Фере?
10. Що таке діаграми-прямокутники?

Глава 6

ГІДРОХІМІЯ АТМОСФЕРНИХ ОПАДІВ

Дослідженнями встановлено, що атмосфера Землі складається з газоподібних речовин: 78% – азот молекулярний; 20,95% – кисень молекулярний; 0,93% – аргон; 0,03% – діоксид вуглецю. Крім того, присутні і мізерні кількості водню, неону, гелію, криптону, ксенону, радону, пилу й водяної пари. Вміст останньої зростає з температурою.

У верхній частині атмосфери виявлені ділянки, в яких існують вільні та іонізовані атоми і вільні електрони, де під впливом космічних променів великої енергії проходять складні цикли іонізаційних і рекомбінаційних реакцій за участю не лише стабільних елементів, а й їх ізотопів. Атмосфера являє собою гетерогенну систему, яка складається з газового середовища з розсіяними в ньому дисперсними частинками рідкої і твердої речовин в завислому стані – аерозолями.

Складні хімічні й фізичні процеси, які трапляються в атмосфері, вивчають такі розділи метеорології, як хімія та фізика атмосфери. В підручнику буде розглянуто лише хімію (гідрохімію) атмосферних опадів як один з факторів формування хімічного складу поверхневих і підземних вод. Атмосферних процесів торкнемося лише в міру необхідності для визначення умов формування атмосферних опадів.

6.1. Аерозолі

Джерелом хімічних компонентів в атмосферних опадах є аерозолі атмосфери, або, як їх інакше називають, – ядра конденсації. *Аерозолі* – це пилоподібні мінеральні частинки кори вивітрювання, високодисперсні агрегати розчинних солей різного ступеня зволоженості, найменші краплі розчинів газових сумішей (SO_2 , H_2S та ін.), частинки диму, органічні речовини різного складу, найдрібніші організми та їх залишки (спори, пилок рослин, мікроби). Наведені речовини перебувають у завислому стані. У повітрі частинки перебувають у динамічній рівновазі, стійкість якої залежить від їх дисперсності та інтенсивності турбулентних потоків повітря.

Частинки аерозолів мають широкий діапазон розмірів. Верхня межа лімітується можливістю перебувати у повітрі в завислому стані (радіус $2 \cdot 10^{-3}$ см, або близько 20 мк). Дрібні аерозолі наближаються за розмірами до молекул і становлять агрегати молекул (радіус $5 \cdot 10^{-3}$ мк, або $5 \cdot 10^{-7}$ см).

За розмірами аерозолі поділяються на три групи: а) найдрібніші, радіус менше 2 см; б) великі з радіусом $2 \cdot 10^{-5}$ - 10^{-4} см; в) гігантські, радіус більший за 10 см, тобто більший 1 мк.

Співвідношення між цими фракціями наведено у табл. 6.1, з якої видно, що найдрібніші аерозолі за кількістю переважають в атмосфері, але основну масу в одиниці об'єму становлять великі та гігантські частинки. Багато аерозолів приєднують легкі атмосферні іони і набувають заряд. Співвідношення між нейтральними і зарядженими аерозолями змінюється у вузьких межах.

Таблиця 6.1. Співвідношення між різними групами аерозолів у атмосфері над континентами (за Х.Юнге)

Тип аерозолів	Маса аерозолів, %	Кількість аерозолів в одиниці об'єму, %
Найдрібніші	20	90
Великі	31	9,9
Гігантські	49	0,1

Усі види аерозолів в атмосфері мають загальну особливість, яка полягає в зменшенні їх кількості з висотою. Розподіл їх залежить від багатьох фізичних факторів, зокрема, від адвекції та вертикального руху повітря, турбулентного перемішування, процесів конденсації та випадіння осадів, коагуляції ядер та осідання їх під дією сили тяжіння. Якщо для середніх умов враховують лише турбулентний обмін і гравітаційне осідання частинок, то розподіл в атмосфері аерозолів описується експоненціальним виразом

$$N = N_0 e^{-\frac{v}{kz}} \quad (6.1)$$

де N і N_0 – концентрації ядер конденсації (в 1 мл); v – власна швидкість падіння частинок; k – коефіцієнт турбулентності, який залежить від швидкості вітру і характеру підстильної поверхні; z – вертикальна координата.

Підстильна поверхня, віддаль від населених пунктів і океану дуже впливають на концентрацію аерозолів. Як видно з табл. 6.2, кількість аерозолів в атмосфері над містами більша, ніж над сільською місцевістю, над рівниною більша, ніж над горами, над сушею більша, ніж над океаном. До джерел аерозолів в атмосфері належать континентальний пил, промислові викиди, океан.

6.2. Джерела утворення аерозолів в атмосферних опадах

Еолова ерозія є одним з важливих процесів змінення земної поверхні, що спричинює у приземному шарі повітря постійну значну кількість мінерального пилу, який переноситься вітром. До складу континентального пилу входять різноманітні мінеральні та органічні компоненти: частинки глинистих і піщаних порід, ґрунтів, найдрібніші кристали солей, високодисперсні мінерали, залишки рослин і тварин тощо.

Таблиця 6.2. Концентрація аерозолів в атмосфері (радіус, менший за $2 \cdot 10^{-5}$ см) від характеру місцевості (за Х.Ландсбергом)

Район	Концентрація в 1 мл		
	середня	максимальна	мінімальна
Промислове місто	147 000	379 000	49 000
Місто	34 300	114 000	5900
Сільська місцевість	9500	66 500	1050
Гори (висота, м)			
500-1000	6000	36 000	1390
1000-2000	2130	9830	450
понад 2000	9500	5300	160
Суша (берег моря)	9500	33 400	1560
Острови	9200	43 600	460
Океан	940	4680	840

Пил, який піднімається вітром з поверхні ґрунтів, завжди містить легко-розчинні солі: ті, що піднімаються капілярами ґрунту на поверхню з ґрунтових розчинів у сухі пори року, а також солі опадів, які випали і висушили на поверхні.

Важливе значення для хімічного складу атмосферних вод мають солі солончаків, солонців і ті, що виділяються на узбережжі соляних озер і на дні висушлих соляних озер.

Певне значення має також часткове розсіювання вітром солей, які вносяться як добрива. В еолових завислих частинках, які піднімаються з поверхні, містяться також і органічні речовини. Крім рослинних і тваринних залишків, в атмосферу переходять і органічні речовини з ґрунтів. Значна кількість найпростіших сполук азоту, сірки й вуглецю вилучається з ґрунтів в атмосферу в результаті бактеріальних процесів.

Винесення солей з поверхні льоду. Частина розсолу при замерзанні солоної води під тиском зростаючих кристалів льоду надходить на його поверхню, утворюючи сухі солі. Якщо врахувати величезну поверхню льоду в океані, то є підстави це джерело надходження солей в атмосферу брати також до уваги.

Винесення солей з водної поверхні. Винесення солей у прибережній зоні легко помітити навіть на повсякденних речах (склі вікон, листі тощо). Виявляються сольові частинки і в повітрі (солонуватий присмак на губах при сильному вітрі з моря).

У найпростішому вигляді механізм винесення солей можна уявити як суто механічний процес: відривання найдрібніших крапель води з гребенів хвиль вітром. Великі частинки морської води осідають у межах 200-250 м від берега після того, як переносяться повітряним потоком на невеликій висоті (1-3 м), і вже на відстані близько 200 м кількість перенесених солей знижується до 17% від початкової. Менші частинки аерогідрозолу морської

води, які підхоплюються конвекційними струменями, переносяться на значно більші відстані.

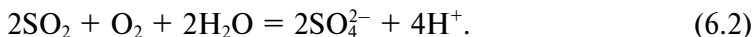
Існують складніші механізми винесення солей з водної поверхні.

Продукти вулканічних вивержень. Вулкани викидають в атмосферу велику кількість твердих частинок і газів (табл. 6.3). Вулканічні гази потрапляють на значні висоти в результаті сильних струменів повітря, які утворюються при виверженні. Багато газів (HCl, SO₂) досить легко вступають у реакції з аерозолями або адсорбуються на їх поверхні.

Таблиця 6.3. Середній склад фумарольних газів деяких вулканів, % (за О.О.Алекінім)

Вулкан	t, °C	CO ₂	CO	H ₂	HCl	HF	H ₂ S + SO ₂	N ₂
Ключевський	400	2,0	26,2	29,5	30,0	1,8	5,5	5,0
	200	20,0	25,0	23,0	18,5	1,0	12,5	—
	100-200	55,0	8,0	5,3	13,8	0,2	17,0	0,7
Ебеко	92-110	89-98	0,05	0,04	0,6-2,8	—	1-5,6	—
Авачинський	112-192	—	24,0	—	21,0	—	50,5	4,5

Господарська діяльність людини. Основні джерела газопилових викидів – енергомісткі галузі промисловості. Тому хімічний склад атмосферних опадів промислових районів характеризується високим вмістом сульфатів, які утворюються переважно при спалюванні вугілля й нафти. Газ SO₂, який виникає при взаємодії з водяними краплями хмар і дощу, що випадає, утворює кислоти



Потім утворюються солі кислот, вимивання з атмосфери яких призводить до виникнення сірчаної кислоти і випадіння кислотних дощів.

У табл. 6.4 наведено середні концентрації основних сполук сірки й азоту, які призводять до закиснення опадів в атмосфері трьох умовних зон: урбанізованої, індустріально-регіональної, геохімічно чистої (за А.М.Ніканоровим, 1989).

В урбанізованій зоні вміст сполук сірки й азоту в атмосферному повітрі практично повністю зумовлений антропогенною емісією, в індустріально-регіональній зоні антропогенний внесок значно перевищує внесок природних джерел, а в геохімічно чистій визначальним стає природний фактор.

Результати експериментальних досліджень свідчать, що в геохімічних чистих зонах основний внесок у кислотність опадів належить діоксиду вуглецю (близько 80%), а сумарний внесок сірчаної та азотної кислот становить 10%. В атмосфері регіонів з високим ступенем індустріалізації 60% кислотності зумовлено наявністю сірчаної кислоти, 30% – азотної, 5% – соляної і лише 2% – розчиненням діоксиду вуглецю.

Таблиця 6.4. Середні концентрації сполук сірки й азоту в атмосфері у різних зонах, мкг/м³

Сполука	Зона		
	урбанізована	індустріально-регіональна	геохімічно чиста
SO ₂	40	10	0,5
H ₂ S	3	0,5	0,3
SO ₄ ²⁻ (частинки)	12	10	2,0
NO	8	1,5	0,2
NO ₂	20	4	0,5
HNO ₃ (газ)	3	1,5	0,2
NO ₃ ⁻ (частинки)	3	2,0	0,4

Слід зазначити, що приблизно такий самий вплив, як промислові підприємства, мають на хімічний склад атмосферних опадів діючі вулкани, які виділяють гази (див. табл. 6.3). Для формування хлоридних опадів найсприятливіші умови створюються в пустелях і напівпустелях з засоленими ґрунтами і великою кількістю соляних озер, а також на морських узбережжях.

До інших джерел аерозолів них належать космічний пил, важливий принаймні для утворення ядер конденсації, а не для складу атмосферних опадів внаслідок надзвичайно малої концентрації і розчинності; утворення оксиду азоту, що виникає при сильних розрядах атмосферної електрики.

6.3. Формування хімічного складу води в атмосфері

Як зазначалося вище, під дією багатьох факторів в атмосферу переходить велика кількість аерозолів, сукупність яких становить прибуткову частину хімічного балансу атмосфери.

Зменшується ж кількість аерозолів в атмосфері під дією лише двох процесів (видаткова частина): захоплення аерозолів і газів атмосферними опадами всіх видів (дош, сніг, роса, іній, град) – вологе осадження; осадження аерозолів на поверхню в результаті гравітаційної седиментації – сухе осадження.

Формування хімічного складу майбутніх атмосферних опадів починається з захоплення аерозолів атмосферної вологи ще в атмосфері (рис. 6.1). Хімічний склад води хмар важко вивчати через методичні і технічні труднощі. В табл. 6.5 наведено дані про хімічний склад води хмар, отримані в Головної геофізичній обсерваторії та в інших країнах. Як видно, мінералізація води хмар дуже мала, навіть над містами – до 5 мг/дм³, крім районів, які розташовані в умовах промислового забруднення повітря. У складі аніонів найчастіше переважає Cl⁻ над SO₄²⁻ (хоч буває і навпаки). У катіонному складі переважає Ca²⁺ чи Mg²⁺.

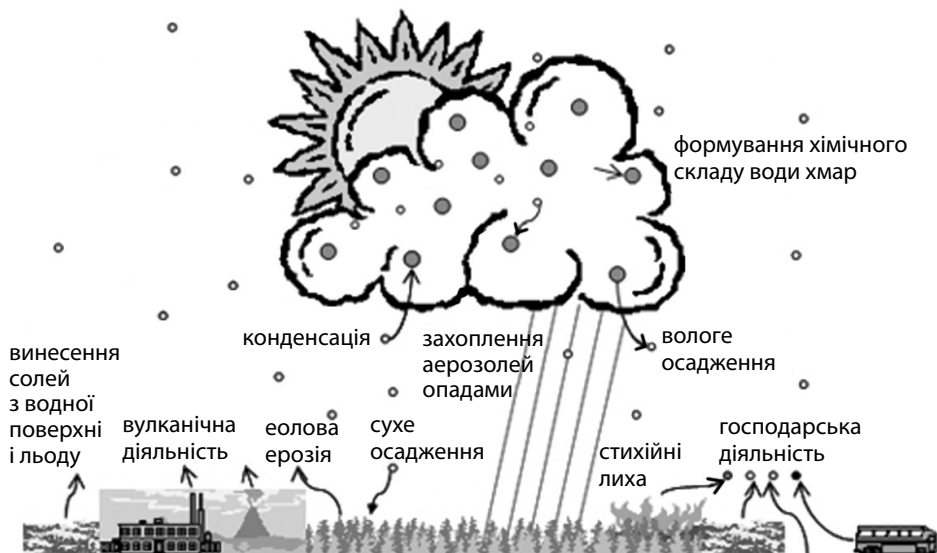


Рис. 6.1. Джерела надходження аерозолів та основні етапи формування хімічного складу атмосферних опадів

Таблиця 6.5. Хімічний склад води хмар, мг/дм³, та рН

Місто	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	N ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	NH ₄ ⁺	рН
Київ	1,0	0,99	0,08	0,37	0,33	0,14	0,30	0,08	4,9
Дніпропетровськ	8,8	3,19	0,46	1,43	1,35	0,68	2,37	1,71	6,3
Архангельськ	—	0,74	0,1	0,22	0,21	—	0,2	—	5,8
Санкт-Петербург	—	2,4	0,7	1,3	1,1	0,3	1,0	—	4,8
Москва	—	4,34	0,73	1,49	1,30	0,27	1,87	—	5,8
Саратов	5,0	2,02	0,67	1,16	0,74	0,21	1,76	—	5,6
Лондон	1,28	3,33	—	2,19	0,49	0,30	1,33	—	—

Інші дослідження свідчать про закономірне зростання концентрації солей у хмарах зі зменшенням висоти.

Основна частина хімічного складу атмосферних опадів формується в найнижчій частині тропосфери — нижче хмар і в приземному шарі. Краплі дощу чи снігу при падінні з хмар захоплюють (вимивають) з повітря значну кількість аерозолів, що є наслідком високорозвинutoї поверхні крапель. Можна підрахувати, що крапля дощу діаметром 2 мм, падаючи з висоти 1 км, омиває на своєму шляху 12,4 дм³ повітря. Сумарна поверхня крапель такого ж розміру при подрібненні 1 дм³ дощової води дорівнюватиме 3 м², а омивати ці краплі будуть повітря об'ємом 3 млн дм³. Отже, початкова концентрація розчинених у воді хмар речовин M_1 при проникненні дощових крапель крізь підхмарний шар зростатиме за рахунок випаровування k та захоплювання

аерозолів нижче хмар, які утворюють концентрацію M_2 . Тому поблизу поверхні Землі концентрація атмосферних опадів M дорівнюватиме

$$M = k(M_1 + M_2). \quad (6.3)$$

Величина M_2 залежить від радіуса аерозолів r , радіуса крапель дощу r_c , коефіцієнта захоплення η (≤ 1), розподілу аерозолію за розмірами $h(r)dr$, висоти хмари H :

$$M = \frac{\pi H}{r_c} \int_0^r \eta r^3 h(r) dr \quad (6.4)$$

Величина коефіцієнта захоплення η для дошових крапель у діапазоні від 50 до 2000 мкм постійна. Втім вона швидко спадає зі зменшенням розміру аерозолів: для гігантських аерозолів $\eta = 1$, при радіусі 5 мкм η буде близько 0,5, а при 2 мкм — лише 0,1. Звідси видно, що аерозолі розміром менше 1 мкм практично не вимиваються атмосферними опадами. Аерозолі «обтікають» падаючі краплі, залишаючись не захопленими ними.

Наведене рівняння свідчить, що величина, на яку збільшується концентрація солей у дошовій воді при вимиванні аерозолів M_2 , обернено пропорційна радіусу крапель дощу r_c . Тому дощ з дрібними краплями (з більшою питомою поверхнею) має вимивати аерозолі повніше.

Важливою обставиною для формування концентрації M_2 є кількість опадів, які випали. Як видно з табл. 6.6, для усунення з опадів найбільш великих частинок, які перебувають нижче хмар, треба значно більше дошової води, ніж для дрібніших. Після випадіння деякої кількості опадів і вимивання більшої частини аерозолів наступне вимивання приводить лише до подальшого розбавлення.

Таблиця 6.6. Кількість опадів h_1 і h_2 , необхідна для зменшення вдвоє початкової концентрації у дошовій воді і початкової концентрації частинок, які перебувають під хмарою, залежно від радіуса дошових крапель r_c і радіуса частинок r

r_c , мкм	Опади, мм			
	h_1		h_2	
	1	2	1	2
0,1	1,2	0,32	0,75	0,20
0,2	1,3	0,56	0,81	0,35
0,4	1,7	1,0	1,1	0,63
1,0	4,1	2,6	2,5	1,6
2,0	6,5	5,5	4,1	3,5

Примітка. 1 — r_c дорівнює 4 мкм, 2 — r_c дорівнює 8 мкм.

Велике значення мають умови періоду, попереднього випадінню атмосферних опадів. Повітря, яке довго не промивалось опадами, характеризується вищою концентрацією аерозолів порівняно з опадами, які випали одразу за першим дощем.

6.4. Хімічний склад атмосферних опадів різних регіонів

Хімічний склад атмосферних опадів, незважаючи на нестабільність, у цілому відображає характерні риси даної місцевості і тип її ландшафту. Мінералізація атмосферних опадів, як правило, нижча за мінералізацію поверхневих і підземних вод. Наприклад, середня мінералізація атмосферних опадів у північних районах України становить близько 20 мг/дм³, збільшуючись у напрямі півдня в степовій зоні до 80 мг/дм³, а в приморських районах може перевищувати 100 мг/дм³.

Від поверхневих і підземних вод відрізняються атмосферні опади не лише мінералізацією, а й характером домінуючих іонів та вмістом органічної речовини. Вони відносно збагачені іонами SO_4^{2-} і частіше, ніж інші води, характеризуються співвідношенням $\text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^- > \text{Cl}^-$. Великого питомого значення в атмосферних опадах набувають компоненти біогенного походження K^+ , NH_4^+ , NO_3^- , концентрація яких іноді досягає 20-25% кількості еквівалентів.

А.А.Матвеев і О.І.Башмаков (1966), враховуючи зональність атмосферних опадів, розрізняють шість основних груп, в яких переважають такі іони: 1) Cl^- і Na^+ ; 2) SO_4^{2-} і Na^+ ; 3) SO_4^{2-} і Ca^{2+} ; 4) SO_4^{2-} , HCO_3^- і Ca^{2+} ; 5) HCO_3^- і Ca^{2+} ; 6) HCO_3^- і Na^+ .

Показник рН атмосферних опадів завжди нижчий, ніж 7,0, найчастіше він має значення в межах 5-6, а іноді спостерігаються і нижчі значення – до 4,6. Значення рН у межах 5-6 можна пояснити, оскільки в разі рН = 5,7 CO_2 дистильованої води перебуває у рівновазі з CO_2 атмосфери. Зниженню рН до 5-6 сприяє присутність в атмосфері NO_2 і SO_2 .

Територія України. Для характеристики хімічного складу атмосферних опадів використано результати багаторічних спостережень на 11 метеостанціях Держкомгідромету України, що дало змогу охопити територію країни в межах усіх фізико-географічних зон і гірських районів. Для кожного пункту оцінено статистичні параметри і закономірності розподілу в опадах концентрацій Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- . Середньорічні статистичне оцінені концентрації наведених хімічних компонентів за сумарними місячними пробами в атмосферних опадах України наведено в табл. 6.7.

Головні іони. Аналіз свідчить, що атмосферні опади характеризуються переважанням у них сульфатного іона та магнієвого катіона. В розподілі середніх (найімовірніших) концентрацій в опадах сульфатного іона відзначається певна закономірність – нижчі значення відповідають зоні мішаних лісів (9,2-9,5 мг/дм³), а вищі (12-12,9 мг/дм³) – лісостеповій та степовій. Найбільші концентрації SO_4^{2-} трапляються в степовій зоні (Євпаторія) – 22,1 мг/дм³. В атмосферних опадах Києва також спостерігається підвищений вміст SO_4^{2-} (14,4 мг/дм³), що може бути пов'язане з впливом антропогенних факторів. Розрахункові значення коливання концентрацій SO_4^{2-} становлять: для мішаних лісів – 1,8-24 мг/дм³, лісостепової зони – 3-31,0 мг/дм³ і степової – 4-54 мг/дм³. У цілому середні мінімальні концентрації SO_4^{2-} на території України відрізняються від максимальних утричі.

Таблиця 6.7. Середній вміст хімічних компонентів у атмосферних опадах України і суміжних територій, мг/дм³

Пункт	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	K ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	NH ₄ ⁺	Σ _i
Зона мішаних лісів										
Березине, Білорусь	2,0	9,5	6,0	0,95	0,90	1,3	1,6	1,4	1,3	24,5
Тетерів, Київська обл.	1,8	9,2	2,7	1,2	0,75	1,3	1,6	1,3	0,80	20,6
Лісостепова зона										
Київ	1,4	14,4	11,3	–	0,60	1,6	0,40	5,9	0,70	26,3
Кобеляки, Полтавська обл.	2,5	12,9	4,0	–	0,80	1,9	1,8	2,5	0,80	27,2
Карпатська гірська країна										
Берегове, Закарпатська обл.	2,5	13,6	4,2	–	0,90	1,6	2,0	2,2	1,3	28,3
Степова зона										
Бобринець, Кіровоградська обл.	2,1	10,2	9,2	–	0,70	1,5	1,9	2,2	1,0	28,9
Лошкарівка, Дніпропетровська обл.	2,3	12,0	1,7	–	0,70	1,1	1,4	2,4	1,5	22,9
Волноваха, Донецька обл.	3,0	12,0	3,1	–	0,90	1,1	1,8	2,5	0,9	24,1
Кишинів, Молдова	2,1	12,0	3,1	–	0,90	1,1	1,8	2,5	0,9	24,1
Одеса	6,0	18,2	6,0	–	1,0	2,6	2,1	3,4	0,8	35,1
Асканія-Нова	8,6	9,5	38,1	–	1,5	13,3	2,1	9,4	–	82,4
Євпаторія	24,4	22,1	46,0	–	–	9,1	4,1	23,0	–	128
Кримська гірська країна										
Нікітський ботсад	2,7	7,0	3,5	–	0,6	1,5	1,6	2,1	–	18,5

Другим після сульфатного іона серед аніонів за абсолютним вмістом є гідрокарбонатний іон, найімовірніші концентрації якого коливаються від 1,7 (Лошкарівка) до 46 мг/дм³ (Євпаторія). В розподілі HCO₃⁻ по території країни чітких закономірностей не спостерігається. Стосовно іона хлору відзначається деяке збільшення середніх значень від 1,8-2,0 мг/дм³ – на Поліссі до 2,1-3,0 мг/дм³ – на іншій території, більше – для Одеси (6,0 мг/дм³) та Євпаторії (24,4 мг/дм³).

Основні катіони за вмістом в атмосферних опадах можна розмістити таким чином: Mg²⁺, Ca²⁺, Na⁺, NH₄⁺, K⁺. В розподілі Ca²⁺ і Mg²⁺, які є визначальними в хімічному типі атмосферних опадів, спостерігається певна закономірність. Для зони мішаних лісів середній вміст Mg²⁺ становить 1,55 мг/дм³. В степовій зоні він зростає від 1,9 в Бобринці до 2,1 в Одесі та 4,1 мг/дм³ в

Євпаторії. В східних районах степової зони вміст Mg^{2+} в атмосферних опадах становить лише $1,4 \text{ мг/дм}^3$ (Лошкарівка і Волноваха). Концентрації Ca^{2+} чіткіше зростають в напрямі від Полісся ($1,3-1,4 \text{ мг/дм}^3$) до степової зони ($2,2-9,0 \text{ мг/дм}^3$), а в Євпаторії досягають $23,0 \text{ мг/дм}^3$. У гірських районах Карпат і Криму вміст цього іона становить $2,1-2,2 \text{ мг/дм}^3$. Середні концентрації натрію на більшій частині території республіки становлять $1,1-1,9 \text{ мг/дм}^3$. В Одесі вони збільшуються до $2,6 \text{ мг/дм}^3$, а в Євпаторії та Асканії-Новій відповідно до $9,1$ і $13,3 \text{ мг/дм}^3$. Середні концентрації калію змінюються від $0,6 \text{ мг/дм}^3$ (Волноваха) до $1,5 \text{ мг/дм}^3$ (Асканія-Нова). Отже, було встановлено розподіл мінералізації атмосферних опадів над територією України.

Нестійкі компоненти. В зоні мішаних лісів атмосферні опади утворюються в окиснювальних умовах ($E_h = 532 \text{ мВ}$, $pH = 5,2$), що пов'язане з наявністю у воді опадів значної кількості кисню ($11-14 \text{ мг/дм}^3$), неорганічних сильних кислот (HCl і H_2SO_4) і вільного діоксиду вуглецю, який перебуває в рівновазі з CO_2 атмосфери. Перевага серед неорганічних сполук азоту нітратів (в середньому $2,58 \text{ мг/дм}^3$) зумовлена окисненням атмосферного азоту при електророзрядах в атмосфері та під впливом сонячної радіації; нітритів немає внаслідок їх швидкого окиснення. Поява аміаку в опадах зумовлюється впливом промислових і ґрунтових газів.

Опади лісостепової зони формують хімічний склад в окиснювальних умовах ($E_h = 500 \text{ мВ}$) і кислому середовищі. Фонові значення водневого показника коливаються від $3,7$ до $7,3$, в середньому $5,5$, тобто на $0,3$ одиниці більші, ніж у зоні мішаних лісів (рис. 6.2 – див. кольорову вклейку). Серед сполук азоту переважає аміак ($0,8 \text{ мг/дм}^3$); нітрити і нітрати містяться в надзвичайно низьких концентраціях, значно менших, ніж в опадах зони мішаних лісів.

Води атмосферних опадів степової зони мають високу окиснювальну здатність ($E_h = 500 \text{ мВ}$) і сильну кислотну агресивність внаслідок високого вмісту сульфатів (до 50%-екв). Окиснювальна здатність вод пов'язана з високою активністю іонів водню, насиченістю вод газами, співвідношенням окиснених і відновних форм хімічних елементів і сполук, зливовим характером опадів. Середні значення водневого показника становлять $5,6-5,9$, а фонові – $4,1-7,7$. Високі порівняно з Поліссям і лісостепом середні і фонові значення pH зумовлені значним запиленням атмосфери мінеральними аерозолями, підвищеними концентраціями у воді іонів кальцію, тривалістю періодів без опадів, значними промисловими викидами в атмосферу. Найменш кислі опади спостерігаються в районі Одеси, найбільш кислі – в районі Лошкарівки. Серед сполук неорганічного азоту переважають іони амонію, середні концентрації яких в опадах становлять $0,8-1,5 \text{ мг/дм}^3$, тобто значно вищі, ніж на Поліссі і в лісостепу (в 2-3 рази). Це також пов'язане з інтенсивним запиленням атмосфери в результаті еолової ерозії орних земель, куди в значній кількості вносяться азотні мінеральні добрива (орні землі становлять 70-75% всієї площі зони). В цілому атмосферні опади степів порівняно з іншими зонами відрізняються меншою окиснювальною здатністю, загальнокислотою агресивністю, меншими концентраціями водневих іонів і вищими концентраціями неорганічних сполук азоту.

Географічний розподіл надходження речовин на одиницю площі дещо відрізняється від розподілу концентрацій цих речовин в опадах, оскільки залежить від суми атмосферних опадів.

Величини річних надходжень окремих іонів в межах фізико-географічних зон України (табл. 6.8) свідчать, що в цілому на території країни щорічно випадає з атмосферними опадами 7,3 млн т розчинених мінеральних речовин, в тому числі в зоні мішаних лісів – 1,22 млн т, в зоні лісостепу – 3,03 млн т, у зоні степів – 2 млн т, у Гірських Карпатах – 0,62 млн т, у Кримській гірській країні – 0,12 млн т.

Таблиця 6.8. Величини річних надходжень розчинених мінеральних речовин з атмосферними опадами на територію України

Природний регіон	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ + K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Σ _i
Полісся	$\frac{80,8}{0,8}$	$\frac{92,9}{0,9}$	$\frac{129}{1,4}$	$\frac{238}{2,7}$	$\frac{562}{6,1}$	$\frac{113}{1,2}$	$\frac{1216}{13,1}$
Лісостеп	$\frac{231}{1,1}$	$\frac{195}{0,8}$	$\frac{265}{1,2}$	$\frac{659}{2,9}$	$\frac{1385}{6,1}$	$\frac{292}{1,1}$	$\frac{3097}{13,2}$
Степ	$\frac{173}{0,9}$	$\frac{136}{0,6}$	$\frac{177}{0,9}$	$\frac{329}{1,6}$	$\frac{933}{4,3}$	$\frac{247}{1,2}$	$\frac{1995}{9,5}$
Передкарпаття	$\frac{22,0}{1,5}$	$\frac{20,1}{1,5}$	$\frac{25,0}{1,8}$	$\frac{43,1}{2,9}$	$\frac{136,0}{9,7}$	$\frac{25,0}{1,6}$	$\frac{271}{19,0}$
Гірські і вулканічні Карпати	$\frac{50,8}{2,4}$	$\frac{46,7}{2,2}$	$\frac{57,5}{2,8}$	$\frac{98,8}{4,7}$	$\frac{313}{15,0}$	$\frac{57,5}{2,8}$	$\frac{624}{29,9}$
Закарпатська Рівнина	$\frac{4,5}{1,7}$	$\frac{4,1}{1,6}$	$\frac{5,1}{1,9}$	$\frac{8,8}{3,3}$	$\frac{27,7}{10,6}$	$\frac{5,1}{1,9}$	$\frac{55,3}{21,1}$
Кримська гірська країна	$\frac{12,7}{1,5}$	$\frac{8,6}{1,1}$	$\frac{11,2}{1,3}$	$\frac{34,1}{4,1}$	$\frac{35,6}{4,2}$	$\frac{13,7}{1,6}$	$\frac{116}{13,8}$
Україна в цілому	$\frac{578}{0,9}$	$\frac{503}{0,8}$	$\frac{670}{1,1}$	$\frac{1411}{2,4}$	$\frac{3399}{5,6}$	$\frac{753}{1,3}$	$\frac{7303}{12,1}$

Примітка. У чисельнику – тис. т/рік, у знаменнику – т/км².

Кількість надходження розчинених мінеральних речовин у розрахунку на 1 км² (модуль надходження розчинених мінеральних речовин) становить 12,1 т, в тому числі в Криму, на Поліссі і лісостеповій зоні – понад 13 т в кожному регіоні, в степовій зоні – 9,5, в Передкарпатті – 21,2, в Гірських Карпатах – 29,9, в Закарпатті – 21,1 т. За величинами надходження з атмосферними опадами головні іони мають співвідношення: аніони – SO₄²⁻ > HCO₃⁻ > Cl⁻, катіони – Na⁺ + K⁺ > Ca²⁺ > Mg²⁺.

В цілому ж у світі, за підрахунками Г.О.Максимовича, солі, які потрапляють з опадами на континенти за рахунок впливу океану, становлять 0,25 км³, тобто шосту частину розчинених речовин, що виносяться річками в моря. Інша частина солей континентального походження.

Східна Європа. На території Східної Європи спостерігається однорідність аніонного складу опадів протягом року. В цьому полягає особливість регіону. Домінуючими аніонами стають сульфати і лише у південних і південно-східних районах території (Україна, Крим, Заволжя) у теплу пору року можливе деяке зростання концентрації гідрокарбонатних іонів. Серед катіонів такої однорідності не спостерігається. В центральних районах і на більшій частині Уралу в катіонному складі вод домінують іони амонію і кальцію. Лише у Балтії переважають іони магнію. Середньорічна мінералізація атмосферних опадів на території коливається в межах 20-60 мг/дм³. У теплий період року вона звичайно нижча, ніж у холодний. Найбільше значення мінералізації та надходження іонів спостерігається поблизу промислових районів, у деяких приморських регіонах (табл. 6.9).

Кавказ. Атмосферні опади Кавказу за хімічним складом, на відміну від опадів на інших територіях, дуже різноманітні. В межах Північного Кавказу атмосферні опади мають переважно гідрокарбонатний кальцієвий, сульфатний кальцієвий і сульфатно-гідрокарбонатний кальцієвий склад. У деяких пунктах в окремі сезони в опадах переважають органічні речовини або іони амонію. Середньорічна мінералізація опадів регіону становить близько 35 мг/дм³, а коливання – 17-35 мг/дм³. Взимку спостерігаються надвисокі значення мінералізації в межах Маницької западини (80-100 мг/дм³). Надходження солей з атмосферними опадами загалом у регіоні на рік становить 10-25 т/км².

На Чорноморському узбережжі Кавказу випадають атмосферні опади мішаного складу: хлоридно-гідрокарбонатного натрієвого чи хлоридно-сульфатного кальцієво-натрієвого з мінералізацією від 7 до 70 мг/дм³, при середній 38 мг/дм³. Узимку переважно мінералізація збільшується у 1,5-2,0 раза порівняно з теплим періодом року. Солей з атмосферними опадами за рік надходить багато – близько 150 т/км².

Атмосферні опади передгірських і високогірних районів Кавказу характеризуються гідрокарбонатним кальцієвим чи сульфатним кальцієвим складом. У промислових районах у катіонному складі спостерігається підвищений вміст амонійного іона. Подібний склад опадів спостерігається часто й у високогірних районах Ельбрусу. Мінералізація опадів змінюється в межах 7-21 мг/дм³ (середньорічна – 14 мг/дм³). Показник надходження солей з опадами становить близько 15 т/км² на рік. Більша частина солей (60-70%) потрапляє на поверхню в теплий період року.

Склад атмосферних опадів Закавказзя надзвичайно різноманітний. У Західній Грузії, наприклад, склад сульфатний натрієво-кальцієвий, у Центральному Закавказзі – карбонатний кальцієвий, в Азербайджані – переважно карбонатний натрієвий.

Мінералізація опадів зростає з заходу на схід. Якщо в районі Кутаїсі вона в середньому становить 10 мг/дм³, в Тбілісі – 28 мг/дм³, то у Східному Азербайджані – вже 110 мг/дм³. За такою ж закономірністю зростає кількість солей, які випадають: від 4-12 до 17-18 т/км² на рік.

Для більшості районів Кавказу важливим джерелом надходження мінеральних і органічних речовин є пил. Під час пилових бур надходження солей

Таблиця 6.9. Середні значення концентрації головних іонів в атмосферних опадах у деяких пунктах Росії, мг/дм³, та рН

Пункт	Найближче місто до пункту	Сума іонів			SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	рН
		середня	міні-мальна	макси-мальна										
Муд'юг	Архангельськ	15,2	4,2	40,5	3,6	3,4	2,8	0,6	0,5	0,7	0,2	2,2	0,6	5,5
Усть-Вим	Сиктивкар	11,3	2,6	26,3	3,7	1,0	3,1	0,5	0,5	0,6	0,2	0,9	0,7	5,6
Восейков	Санкт-Петербург	13,7	3,5	38,9	6,1	1,1	1,8	0,5	0,7	1,1	0,2	1,3	0,8	5,2
Валдай	Санкт-Петербург	9,8	4,4	19,2	3,6	0,8	5,0	0,6	0,4	0,4	0,2	1,1	0,4	5,5
Шокіно	Смоленськ	10,5	6,4	16,1	4,5	1,1	1,5	0,9	0,6	0,7	0,2	0,5	0,5	5,1
Собакіно	Москва	21,1	8,7	44,9	8,8	1,4	4,3	0,8	1,0	2,0	0,3	1,4	0,9	5,7
Кашира	Серпухов	23,4	5,6	53,1	12,7	1,6	2,5	0,9	0,7	1,5	0,7	1,4	0,7	5,7
В'язові	Казань	18,3	9,3	44,7	6,2	1,4	4,7	1,0	1,1	1,4	0,4	1,3	0,6	5,6
Висока Дубрава	Єкатеринбург	16,4	6,1	42,6	5,6	1,6	3,3	0,8	1,0	1,3	0,3	1,6	0,7	5,6
Шаджатмаз	Кисловодськ	17,1	7,3	41,4	4,1	1,1	7,5	0,3	0,7	1,5	0,4	0,8	0,6	5,9
Середнє		16,9	—	—	5,81	1,42	3,48	0,71	0,69	1,09	0,33	1,23	0,63	—

з атмосфери на Кавказі зростає у багато разів. Так, у деяких пунктах у січні-березні 1969 р., коли спостерігались пилові бурі, мінералізація атмосферних опадів і надходження солей зросли 4-30 разів.

Середня Азія. Атмосферні опади в цьому регіоні більше вивчені на південному сході. Тут опади є здебільшого гідрокарбонатними кальцієвими. Переважають такі співвідношення між іонами: $\text{HCO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$ і $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{K}^+$. Мінералізація коливається в межах 20-60 мг/дм³, причому вона вища в 1,5 раза у теплий період року, ніж у холодний. У період пилових бур мінералізація атмосферних опадів може зростати до 150 мг/дм³ і більше. Солей надходить в середньому 12 т/км² на рік (змінюється від 4,8 до 29,2 т/км²). У Центральному Казахстані атмосферні опади мають сульфатно-гідрокарбонатний кальцієво-магнієвий склад. Мінералізація змінюється в межах 20-80 мг/дм³, надходження солей через малу кількість опадів на рік (150-200 мм) невелике – 4,6-12,1 т/км².

Сибір і Далекий Схід. Склад атмосферних опадів цього регіону найповніше вивчений уздовж берегової смуги. Склад атмосферних опадів переважно гідрокарбонатний магнієво-натрієвий і сульфатний кальцієво-магнієвий. На узбережжі Охотського моря, на Сахаліні і Камчатці випадають переважно опади хлоридного натрієвого складу. Середньорічна мінералізація становить 5,6-42,5 мг/дм³, надходження – 2,0-22,7 т/км² на рік. Мінімальна кількість солей – 6 т/км² на рік надходить з атмосфери в районах нижньої течії Обі, Єнісею, в районі оз. Байкал, найбільше (до 22,7 т/км² на рік) – на Камчатці, Сахаліні, на узбережжях Охотського і Японського морів.

Контрольні питання до глави 6

1. Що таке аерозолі? Поясніть їхню роль у формуванні хімічного складу атмосферних опадів.
2. Назвіть основні джерела утворення аерозолів в атмосфері.
3. Що таке хімічний баланс атмосфери?
4. Назвіть основні етапи формування хімічного складу атмосферних опадів.
5. Які фактори зумовлюють мінералізацію й особливості хімічного складу атмосферних опадів?
6. Назвіть особливості хімічного складу атмосферних опадів на теренах України.
7. Назвіть особливості хімічного складу атмосферних опадів в межах Східної Європи.
8. Назвіть особливості хімічного складу атмосферних опадів над територією Росії.
9. Назвіть особливості хімічного складу атмосферних опадів над територією країн Середньої Азії.
10. Чому на узбережжі Охотського моря випадають опади переважно хлоридно-натрієвого складу?

Глава 7

ГІДРОХІМІЯ РІЧОК

Річки є найрухомішою частиною гідросфери, коли взаємодія води з породами трапляється в умовах найбільш вільного обміну з атмосферою порівняно з іншими водоймами. До основних особливостей річок, від яких залежать хімічний склад річкової води та її гідрохімічний режим, належать: 1) швидке зміння води в руслі, в результаті чого вона взаємодіє з породами протягом обмеженого часу і випаровується незначно; 2) формування складу води в поверхневих шарах земної кори; 3) сильна залежність водного режиму від кліматичних і погодних умов; 4) добра взаємодія води з атмосферою; 5) інтенсивний вплив на воду рослинних і тваринних організмів.

Річкові води відрізняються малою у зіставленні з іншими водними об'єктами мінералізацією води, швидкою мінливістю складу під дією гідрометеорологічних факторів і постійною присутністю у воді газів атмосферного походження.

Крім зазначених факторів, формування складу води річок залежить і від процесів, які відбуваються на водозбірній площі (умов взаємодії з підстильною поверхнею, умов формування ґрунтово-поверхневих або ґрунтових вод тощо).

7.1. Умови формування хімічного складу вод на водозборі

Наступний етап після атмосферного – формування вод, що пов'язане з перебуванням води на водозборі, де протягом короткого часу атмосферні води перетворюються на поверхневі. Атмосферні опади перехоплюються рослинністю, випаровуються або ж досягають земної поверхні у вигляді стоків крізь рослинний покрив по стовбурах дерев. Якщо рослинності немає, то опади потрапляють прямо на землю, проте в цьому випадку може спостерігатися перехоплювання води ґрунтовою підстилкою. З поверхні ґрунту вода інфільтрується в глибину або затримується в ґрунті. Поверхнева вода рухається вниз схилом у вигляді поверхневого стоку або повільно випаровується. Вода, яка міститься у ґрунті, випаровується з поверхні, транспірується рослинами, фільтрується до поверхні ґрунтових вод, після чого рухається вниз схилом у вигляді ґрунтово-поверхневого і ґрунтового стоку. Ґрунтові води витрачаються на транспірацію та випаровування, якщо рівень води розташовується поблизу поверхні, на капілярне підняття у ненасичену ґрунтову зону, глибо-

ку фільтрацію, а також на повільне розвантаження на поверхню у рівчаки, джерела і русла річок у вигляді ґрунтового стоку. Безперервно рухаючись, вода змінює хімічний склад, який стає відмінним від хімічного складу тієї води, яка потрапляє на водозбір у вигляді опадів. На хімічний склад води на водозборі впливають певні процеси (рис. 7.1).



Рис. 7.1. Основні процеси, які впливають на хімічний склад води

Вплив рослинності. Дослідження А.Карлісла, Г.Беста і К.Монка свідчать, що в результаті контакту атмосферних опадів з рослинністю мінералізація зростає (за винятком неорганічного азоту). Це зумовлено вилугуванням металоболітів і виділенням з тканин рослин, змиванням атмосферних аерозолів, які відклалися на поверхні рослин. Помічено значне збільшення концентрації іонів K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ у воді, яка стікала по стовбурах. Суттєво змінювалась величина рН на різних рівнях під покривом лісу. Звичайно кислотність опадів у міру їх просочення підвищувалась і досягала рН = 3,5-3,9, що, можливо, пов'язане з адсорбцією катіонів корою дерев і вилугуванням органічних кислот з рослинності.

Вода на поверхні й у ґрунті. На поверхні ґрунту вода атмосферних опадів перебуває протягом відносно короткого часу. Збагачення хімічними компонентами на цьому етапі виникає лише тоді, коли на поверхні є розчинні солі.

У ґрунті вода змінює свій склад за рахунок низки процесів, найважливішими серед яких є адсорбція та іонний обмін. Адсорбційні процеси сприяють усуненню іонів з розчину, зв'язуючи їх частинками ґрунту. Іонний обмін зумовлює заміщення іонів води на іони, які містяться в ґрунті. При цьому переважає катіонний обмін, найактивнішим є Ca^{2+} . Іони H^+ , які приносяться атмосферними опадами з низьким рН, активно виводяться з розчину і заміщуються обмінними катіонами.

Діють також процеси аніонного обміну, але здатність ґрунту адсорбувати аніони значно менша за катіони.

На склад поверхневих вод, які потрапили до ґрунту, крім фізико-хімічних, впливають біологічні процеси, а саме: бактеріальне розкладання органічної речовини ґрунту, вплив мікроорганізмів на прискорення окисно-відновних процесів, утворення водорозчинних органічних речовин тощо.

Склад ґрунтово-поверхневого стоку. Вода, яка надійшла у річкове русло у вигляді стоку, умовно поділяється на три види стоку: поверхневий, ґрунтово-поверхневий, підґрунтовий стік. Детально формування складу вод місцевого стоку вивчав П.П.Воронков.

Найменшу мінералізацію мають води поверхневого стоку, часто близьку до мінералізації атмосферних опадів. Утім, ця картина може змінюватися залежно від наявності на поверхні легкорозчинних солей.

7.2. Закономірності хімічного складу річкових вод

За мінералізацією О.О.Алекін розрізняє чотири групи річок: з малою мінералізацією – до 200 мг/дм^3 ; з середньою – $200\text{-}500 \text{ мг/дм}^3$; з підвищеною – $500\text{-}1000 \text{ мг/дм}^3$; з високою – понад 1000 мг/дм^3 . Іноді в межах першої групи вирізняють річки з водою дуже малої мінералізації (до 100 мг/дм^3). Більшість річок земної кулі мають малу і середню мінералізацію (табл. 7.1).

Розглянуті групи річок містять різні типи вод. Річкові води з малою і середньою мінералізацією є гідрокарбонатними кальцієвими, рідше – карбонатними магнієво-кальцієвими, для яких типовий такий порядок розташування головних іонів: $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$; $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+$. У річкових водах з підвищеною мінералізацією поряд із HCO_3^- домінують SO_4^{2-} , з високою – іони SO_4^{2-} і Cl^- . Переважна більшість річок належить до другого типу, за Кларком.

Територія країн СНД. Хімічний склад води річок країн СНД характеризується великою різноманітністю, що пов'язане з фізико-географічними, геологічними і гідрогеологічними умовами території. Як видно з табл. 7.2, води більшості річок СНД належать до гідрокарбонатного класу за складом катіонів – переважно до групи кальцію; гідрокарбонатні води з перевагою магнію і натрію зустрічаються нечасто.

Таблиця 7.1. Хімічний склад води деяких річок світу, мг/дм³

Річка – пункт	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ + K ⁺	Σ _i
Маккензі – форт Сімпсон	132,0	28,0	0,7	35,5	8,5	7,3	212,0
Св. Лаврентія – Монреаль	133,7	16,5	3,6	30,6	9,5	7,2	200,0
Колумбія – Каскад-Локс	67,9	12,5	2,6	16,5	4,1	9,3	112,9
Юкон – Ігл	91,9	10,5	0,4	21,8	4,6	6,0	135,2
Міссісіпі – Новий Орлеан	118,0	25,6	10,3	34,1	8,8	13,8	210,6
Міссурі – гирло	180,3	117,2	13,5	52,6	18,2	38,0	419,8
Охайо – Пд. Хайтс	124,0	5,0	14,0	29,0	8,3	10,0	190,3
Арканзас – Дарданелли	104,0	53,0	159	44,0	9,6	67,7	277,3
Ріо-Гранде – Лагеро	185,5	38,0	171	108,6	24,0	123,5	650,9
Колорадо	186,6	40,1	56,3	49,6	16,5	42,0	391,1
Амазонка – Сбідос	18,1	0,8	2,6	5,4	0,5	3,3	30,3
Парана – гирло	33,9	9,8	15,5	7,0	2,7	18,6	90,6
Ріо-Негро – Мерседес	105,9	16,2	5,9	23,5	2,6	13,5	166,7
Колорадо – Аустін	108,4	199,0	159	105,8	9,5	102,7	684,9
Темза – Барнс	214,0	39,1	12,2	75,9	4,8	12,3	358,3
Майн	118,6	22,7	7,0	33,9	8,1	5,8	196,1
Рейн – Кельн	181,4	24,6	8,0	50,3	11,7	5,2	281,2
Ельба – Тешин	107,9	22,0	8,7	31,0	5,4	13,7	188,7
Дунай – Нааль	236,0	15,4	2,6	58,2	13,5	5,3	331,0
Везер – Бекум	126,0	77,8	49,2	5,2	8,7	34,2	301,0
Кларельф (Швеція)	20,0	1,9	0,6	3,0	0,1	3,1	28,7
Маханаді (Індія)	47,3	0,9	1,8	13,6	4,0	5,7	73,3
Серайо (Ява)	63,5	18,0	7,0	14,3	4,2	15,3	122,3
Мераво (Ява)	63,9	18,0	6,0	15,7	3,6	9,4	116,6
Ніл – Каїр	84,6	46,7	3,4	15,8	8,8	11,8	119,1

На півночі розглядуваної території та в азійській частині, особливо у Східному Сибіру й на Далекому Сході, спостерігаються води гідрокарбонатного класу малої мінералізації. Їх поширення збігається із заляганням збіднених на розчинні солі ґрунтів тундри, які, однак, збагачують води органічною речовиною.

Води середньої мінералізації поширені значно менше: на майже всю середню смугу європейської частини території, у зонах лісів і лісостепів. Найменшу площу займають басейни річок з водами підвищеної мінераліза-

Таблиця 7.2. Хімічний склад води деяких річок на території країн СНД, мг/дм³

Річка – пункт	Дата	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ + K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Σ _i
Північна Двіна – м. Абрамково	10.07.1973	31,8	20,7	13,8	148,8	55,3	8,9	279
Печора – с. Усть-Цильма	19.06.1941 16.07.1975	4,6 6,5	2,1 1,6	3,2 16,2	24,4 31,7	2,6 7,8	3,0 15,0	40,0 78,8
Велика – с. П'ятоново	08.06.1946 04.04.1974	21,0 31,3	0,3 7,9	9,5 0,0	71,6 106	3,6 15,0	5,2 5,7	110 166
Нева – с. Новосаратовка	06.08.1974	9,6	2,2	2,8	26,2	8,1	6,0	54,9
Волхов – м. Новгород	29.06.1938 10.09.1974	27,4 32,9	5,8 6,9	20,8 12,8	80,4 81,1	13,3 20,8	38,4 34,0	186 188
Дон – м. Аксай	04.07.1938 24.07.1974	82,0 60,9	18,0 33,6	52,2 92,8	260 174	112,0 179,2	44,0 102	568 645
Кубань – х. Тиховський	20.07.1938 30.07.1975	37,0 36,9	3,0 5,4	12,0 13,0	108 107	18,0 38,9	17,0 7,8	195 210
Волга – м. Чебоксари	05.08.1975	50,5	13,1	39,0	137,2	66,6	20,5	328
Ока – м. Муром	13.08.1939 04.08.1975	58,8 68,1	11,8 16,5	18,3 21,2	194 195	48,0 67,7	15,2 34,9	346 404
Біла – м. Уфа	02.09.1941 10.09.1975	114,0 114,2	25,0 21,8	17,0 65,5	272,1 200,7	166,9 167,8	18,2 118	613 689
Урал – м. Оренбург	12.08.1946 27.08.1975	106,2 64,1	27,4 26,8	11,0 87,5	265,4 195,4	156,1 127,2	14,2 107	580 609
Терек – с. Каргалинська	26.09.1939 10.10.1975	89,9 75,8	18,6 17,8	21,2 56,8	216,9 181,8	123,4 140,7	24,9 54,0	495 532
Кура – с. Сал'яни	24.07.1941 01.08.1975	47,5 64,1	19,7 14,2	34,5 106,5	170,8 153,8	71,6 195,8	38,3 128	382 663
Амудар'я – с. Туямуюн	05.07.1975	55,7	15,0	60,8	109,2	114,2	80,8	441
Нура – с. Романівське	02.08.1939 08.07.1975	38,6 86,0	38,0 56,0	132,5 432,0	124,6 270,0	145,6 508,0	172 97	651 1175
Об – м. Новосибірськ	21.08.1940 08.07.1969	24,3 26,6	5,4 3,8	0,4 5,5	85,6 99,4	13,0 8,2	– 1,7	129 145
Іртиш – м. Омськ	25.07.1940 01.07.1971	24,5 21,0	4,7 5,0	0,1 4,8	79,3 72,6	15,3 13,3	3,4 6,2	127 122
Лена – с. Кюсюр	08.09.1937 27.08.1969	18,0 15,8	3,8 3,6	18,8 4,8	66,4 42,7	21,2 9,7	15,2 13,6	143 90
Єнісей – м. Красноярськ	20.09.1936 18.09.1975	19,3 18,4	4,0 2,7	1,5 6,0	73,2 66,2	4,0 8,8	2,6 3,8	104 106
Яна – м. Верхоянськ	15.07.1927 14.07.1969	8,2 6,2	2,1 2,3	0,5 –	31,7 19,0	2,8 3,5	1,5 1,3	46,8 32,3

ції. Вони поширені переважно на півдні європейської частини в зоні лісостепів. Ці води дренують типові чорноземи, які залягають на карбонатних породах.

Гідрокарбонатні води з мінералізацією понад 1000 мг/дм³ трапляються рідко, що пояснюється малою розчинністю карбонатів кальцію у водах з незначним вмістом діоксиду вуглецю. За вмісту HCO_3^- близько 3-4 ммоль/дм³ (180-240 мг/дм³) водний розчин стає насиченим на $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. За вищого вмісту в звичайних умовах відбувається кристалізація з води кальциту.

Води сульфатного класу поширені переважно в річках степової смуги і пустелях. У складі катіонів вод сульфатного класу, як і гідрокарбонатного, переважає кальцій. Проте ряд річок сульфатного класу належить до групи натрію. Мінералізація вод цих річок, як правило, підвищена і в окремих випадках сягає 4 г/дм³ і навіть перевищує 5 г/дм³ (р. Кума).

Річки, води яких належать до хлоридного класу, спостерігаються майже так рідко, як і річки, у водах яких переважають сульфати. Басейни цих річок розташовані на території від нижньої течії р. Волга і на схід до верхів'їв р. Об. До цієї площі належать здебільшого степові райони і напівпустелі. Домінуючими катіонами у водах хлоридного класу є найчастіше іони натрію. Водам хлоридного класу властива висока мінералізація – понад 1000, рідше – від 500 до 1000 мг/дм³.

У річкових водах виявлено ряд мікроелементів: Br, I, Cu, Pb, Co, Ag, Mn, Ni, Mo, W, Zn та ін., концентрації яких не перевищують 10-30 мкг/дм³.

Для даної території характерні ряди зменшення вмісту мікроелементів у водах більшості річок:

1. Європейська частина: $\text{Pb} < \text{Co} < \text{Sn} < \text{Ag} < \text{Mn} < \text{V} < \text{Zn} < \text{Ni} < \text{Cu} < \text{Mo}$;
2. Азійська частина: $\text{Pb} < \text{Ag} < \text{Co} < \text{Mn} < \text{V} < \text{Zn} < \text{Ni} < \text{Cu}$.

Україна. Деякі особливості розподілу мінералізації (рис. 7.2 – див. кольорову вклейку) і хімічного складу річкових вод (рис. 7.3-7.8 – див. кольорову вклейку) у межах окремих басейнів наведено нижче.

Басейн Дніпра є найбільшим на території України. Хімічний склад поверхневих вод басейну Дніпра тісно пов'язаний з його природними умовами. Насамперед це стосується таких показників, як *головні іони* та *мінералізація води*. Численні дослідження свідчать про тісний обернений зв'язок між мінералізацією води (вмістом головних іонів) та її витратами. У зв'язку з незначними коливаннями середньорічної водності у басейні Дніпра протягом останнього десятиліття мінералізація практично не змінювалась і в середньому колівалась у межах 456-535 мг/дм³.

Склад головних іонів відносно стабільний, серед них домінують кальцій (23,1-24,6 мг-екв/дм³) і гідрокарбонат-іони (26,0-29,3 мг-екв/дм³). Незважаючи на це, для поверхневих вод басейну Дніпра характерна велика строкатість іонного складу, й отже, мінералізації води.

Мінералізація вод водосховищ Дніпровського каскаду та приток лісової зони не перевищує 600 мг/дм³, склад солей гідрокарбонатно-кальцієвий. Річки середньої частини басейну, що знаходяться у лісостеповій зоні, більш мінералізовані – до 1000 мг/дм³. У воді річок Оріль, Берестова, Інгулець та

Мокра Московка вміст розчинених солей перевищує 1000 мг/дм^3 , а мінералізація вод річок Вовчої, Самари та Солоної – понад 3000 мг/дм^3 . Склад води цих річок змінюється з гідрокарбонатно-кальцієвого на сульфатно-магнієвий або сульфатно-натрієвий.

Б а с е й н Д н і с т р а. Середня мінералізація води у басейні Дністра невисокий і за період 1994–2004 рр. коливалася від 287 до 453 мг/дм^3 , проте межі внутрішньобасейнових змін є значними – від 100 до 1000 мг/дм^3 і більше. Це пов'язано з різноманіттям підстильної поверхні у басейні Дністра, внаслідок чого сформувалися значні просторові відмінності. У гірській частині басейну річки течуть серед бідних на розчинні солі піщано-глинистих порід, що за великої кількості атмосферних опадів зумовлює низький рівень мінералізації води (річки Бистриця, Лімниця, Свіча). Наявність у передгір'ї Карпат високмінералізованих підземних вод і соляних родовищ спричинює підвищення вмісту розчинених солей у воді правобережних приток (р. Тисмениця). Мінералізація води лівих приток зумовлена розвитком карстових процесів у вапнякових і сульфатних породах, що сприяє збагаченню вод гідрокарбонатіонами та кальцієм (річки Серет, Коропець, Золота Липа).

У басейні Дністра за мінералізацією води можна виділити чотири групи річок. Найменш мінералізовані (сума іонів до 200 мг/дм^3) річки Бистриця, Свіча, Лужанка. У водах річок Славська, Опор, Ворона, Стрий сума розчинених солей коливається в межах $200\text{--}300 \text{ мг/дм}^3$. Від 300 до 400 мг/дм^3 змінюється мінералізація води у Дністрі, Сереті, Коропці, Стрв'язі, Золотій і Гнилій Липі. Високою мінералізацією різниться р. Тисмениця, води якої належать до солонуватого типу (середня річна сума іонів близько 2000 мг/дм^3).

Вміст головних іонів і мінералізація води Дністра по довжині річки суттєво не змінюються. Лише нижче від впадання р. Тисмениця у створі м. Роздол простежується підвищення мінералізації води до 445 мг/дм^3 , а вмісту іонів Cl^- і Ca^{2+} – відповідно до 72 і 85 мг/дм^3 .

Мінералізація поверхневих вод басейну Дністра, як це характерно для більшості східноєвропейських річок, обернено взаємозв'язана з водністю.

Б а с е й н Д у н а ю. Промивний режим ґрунтів басейну визначає невисоку мінералізацію води, що в річках Уж, Ріка, Латориця не перевищує 200 мг/дм^3 . У воді р. Тиса мінералізація підвищується до 250 мг/дм^3 , а найбільших значень сума розчинених солей досягає у воді річок Сирет, Прут, Черемош, нижньої частини Дунаю – $330\text{--}370 \text{ мг/дм}^3$.

У багаторічному аспекті зміна мінералізації води має складний характер. У найзагальнішому вигляді можна стверджувати про її поступове зниження протягом останнього десятиліття. Так, якщо у 1994 р. середній вміст розчинених солей у воді нижньої частини Дунаю становив 405 мг/дм^3 , то у 2004 р. він дорівнював 348 г/дм^3 . Характерно, що коливання величини сумарного вмісту іонів збігалось з напрямком зміни водності. Водночас сезонні коливання витрат і мінералізації води носили закономірний характер: збільшення водності вело до зменшення вмісту суми розчинених солей. Максимальна мінералізація, як правило, спостерігається взимку, а мінімальна – у періоди найвищого підймання рівнів води – навесні або влітку. Через високу швид-

кість течії річки не спостерігається стратифікація солевмісту за глибиною і в поперечному перерізі.

Дослідження багаторічної динаміки залежності вмісту окремих іонів від витрат води показало, що тільки концентрації кальцію та хлорид-іонів визначалися природними процесами. Коливання вмісту зазначених іонів мали від'ємні коефіцієнти кореляції з витратами води. Для інших іонів (гідрокарбонатних, сульфатних, магнію та натрію) коливання концентрацій було зумовлено іншими чинниками, вірогідно, скиданням стічних вод, заборою води для поливання та ін.

Басейн Південного Бугу. Мінералізація поверхневих вод басейну Південного Бугу дещо підвищена порівняно з водами Дніпра і Дунаю, що пов'язано з накопиченням легкорозчинних солей у поверхневому шарі ґрунту внаслідок кліматичних особливостей регіону. За останнє десятиліття межі коливання мінералізації були незначними – від 583 до 805 мг/дм³. Аналіз багаторічних даних доводить наявність оберненої залежності між витратами і мінералізацією води, проте коефіцієнти кореляції для всіх водних об'єктів басейну несуттєві. Це засвідчує значний вплив на мінералізацію води інших чинників, що найбільше виявляється за невисоких витрат води. На думку багатьох дослідників, висока зарегульованість Південного Бугу сприяє рівномірному розподілу розчинених речовин.

Вздовж річки мінералізація води істотно змінюється. Спостерігаються підвищення цього показника на відрізку м. Первомайськ – гирло. Це пов'язано з характером водовмісних порід і ґрунтів, випаровувальним концентруванням через значний рівень зарегульованості, а в нижній течії (с. Олександрівка, смт Нова Одеса) – з нагінними явищами з Дніпро-Бузького лиману.

Найвищий ступінь мінералізації властивий водам річок Чорний Ташлик, Мертвовід, Кодима та Велика Вись, де їх середньорічні значення коливалися в межах 850-933 мг/дм³. Загалом за період 1994–2004 рр. помітна тенденція до зростання мінералізації води цих річок.

Мінералізація вод річок Південний Буг, Ятрань, Савранка, Синюха змінювалась у межах 540-676 мг/дм³, найменш мінералізованими були води річок Бужок, Рів і Соб – 435-490 мг/дм³. Домінуючим аніоном є гідрокарбонатний, річкові води за складом належать переважно до гідрокарбонатно-кальцієвих, води річок Мертвовід і Синюха – до гідрокарбонатно-магнієвих. Певна трансформація складу відбувається у найбільш мінералізованих водах річок Чорний Ташлик, Велика Вись та Інгул, у яких домінуючим катіоном є натрій.

Басейн Західного Бугу. Поверхневі води басейну Західного Бугу характеризуються гідрокарбонатно-кальцієвим складом, що пов'язано зі значним поширенням на водозборі гіпсоносних карбонатних порід. Гумідний тип клімату та переважання низхідних потоків у ґрунтах спричинюють невисокий вміст у воді розчинених іонів. Загальна мінералізація вод басейну у 2004 р. становила в середньому близько 500 мг/дм³, що практично не різниться від багаторічних значень. Для річкових вод басейну Західного Бугу взаємозв'язок мінералізації води з витратами річок обернений.

Зміни мінералізації води за останнє десятиліття не носили закономірного характеру. Протягом 1994–1999 рр. вона знизилось від 525 до 460 мг/дм³, що пояснювалось антибатними змінами водності. У 2001–2002 рр. сума розчинених іонів зроста майже до 560 мг/дм³, після чого знову почала зменшуватись. У цей же час зменшувались і витрати води. Найвірогідніше, таке явище пов'язане з антропогенним впливом. Це засвідчує також те, що збільшення мінералізації води у 2001–2002 рр. було спричинене переважно підвищенням концентрацій сульфатних іонів, відносний вміст яких становив 17% порівняно з 8–10% у попередні роки.

Максимальні значення мінералізації води (понад 600 мг/дм³) зафіксовано у воді р. Полтва нижче від місця скидання стічних вод м. Львів, а середньорічна мінералізація води цієї річки становила 570 мг/дм³. Проведені розрахунки показали, що р. Полтва значно впливає на хімічний склад води Західного Бугу, вона формує 66% іонного стоку Західного Бугу в створі м. Кам'янка-Бузька та 28% – на перетині кордону.

Басейн Сіверського Дінця. Води річки Сіверський Донець належать до солонуватих, середня мінералізація яких перевищує 1000 мг/дм³. Проте поверхневим водам басейну властиві суттєві відмінності. Якщо у річках північної частини басейну мінералізація змінювалась у середньому в межах 600–700 мг/дм³, то в річках, що стікають з Донецького кряжу (Бахмут, Казенний Торець), вона перевищувала 2000 мг/дм³. Нерівномірність припливів по довжині річки визначила підвищення мінералізації води Сіверського Дінця від 600 у районі витоку до 1300 мг/дм³ біля гирла. В умовах Донбасу із шахтними водами та стічними водами інших підприємств скидається значна кількість розчинених солей, які значно впливають на хімічний склад води річок, особливо в періоди низької водності. Для р. Сіверський Донець та її приток характерні короткотермінові локальні збільшення мінералізації води, спричинені скиданням стічних вод.

Річки Криму. Мінералізація поверхневих вод Криму протягом тривалого часу залишалася без істотних змін й у середньому в 2004 р. становила близько 546 мг/дм³. Загалом за період 1994–2004 рр. простежується деяке її зменшення – від 680 до 550 мг/дм³.

Водні об'єкти Криму дуже різняться за ландшафтними умовами формування хімічного складу води, що позначається на ступені їх мінералізації та вмісті головних іонів. Об'єкти, водний режим яких формується переважно за рахунок снігового і дощового живлення, утворюють групу прісних. Це усі природні та наливні водосховища, а також річки Біюк-Карасу, Біюк-Узенбаш, Кача, Чорна та ін. Ступінь їх мінералізації коливався в межах 352–469 мг/дм³. Вода цих об'єктів за складом гідрокарбонатно-кальцієва. Якщо у живленні річок суттєву роль відіграють підземні води, то ступінь їх мінералізації зростає до 750–900 мг/дм³ (річки Демерджи, Салгир, Малий Салгир, Альма). Вода р. Тарак-таш високомінералізована, належить до солонуватого типу, кількість розчинних солей у ній у 2004 р. досягала 968 мг/дм³.

Серед річок Криму вирізняється Чорна, ступінь мінералізації води якої може різко змінюватися зі збільшенням водності, оскільки в ній ступінь

мініралізації пропорційно залежить від витрат води. За значного збільшення водності вода змиває легкорозчинні солі, що накопичилися на поверхні ґрунту. Це призводить до істотного збільшення мініралізації – від 300 до 1000 мг/дм³ і більше, трансформації хімічного складу і зміни типу води від гідрокарбонатно-кальцієвого до хлоридно-кальцієво-натрієвого.

7.3. Гідрохімічний режим головних іонів

Основним джерелом живлення річок є поверхневі води (а також води ґрунтово-поверхневого стоку), підземні води й атмосферні опади. Різке коливання ролі кожного з них протягом року спричинює суттєві зміни мініралізації та хімічного складу річкових вод. Особливо це залежить від погодних умов. Кількість атмосферних опадів та інтенсивність танення снігу впливає на характер живлення річки, що зумовлює рівень мініралізації і склад річкових вод.

Снігове живлення створює малу мініралізацію води з перевагою у воді гідрокарбонатних іонів і кальцію, що значною мірою залежить від складу атмосферних опадів. Це пояснюється тим, що ґрунт під сніговим покривом звичайно промерзлий, і тому талі води не можуть збагачуватися солями, вимиваючи лише ті, які можна вилуговувати з поверхневого шару ґрунту. Тому мініралізація під час водопілля залежить від одночасності танення снігового покриву, його потужності та характеру погоди перед випадінням снігу. Остання обставина зумовлює ступінь промитості ґрунтів. Якщо осінь була сухою, то в результаті випаровування і вивітрювання поблизу поверхні накопичуються солі, а при дощовій осені, навпаки, ґрунти бідні на солі.

Дощове живлення залежно від його інтенсивності й утворення поверхневого стоку теж зумовлює малу мініралізацію річкової води, втім вищу, ніж за снігового живлення. При цьому виді поверхневого живлення, як і за снігового, велике значення має характер погоди, який передував випадінню дощу.

Гірсько-снігове і льодовикове живлення також зумовлює малу мініралізацію. Цей тип живлення характерний для високогірних зон, які мають сильну зволоженість, і тому ґрунти тут добре промиті, збіднені легкорозчинними солями.

Підземні води звичайно є основним джерелом живлення річок у межений період, коли створюються найсприятливіші умови для розвантаження водоносних горизонтів у русла річок. Підземні води мають підвищену мініралізацію, їм властивий різноманітний хімічний склад, зумовлений геолого-гідрологічними особливостями.

На заболочених територіях створюються особливі умови для поверхневого стоку. Води, які витікають з боліт, дуже маломінералізовані і містять багато органічних речовин гумусового походження, внаслідок чого вода забарвлена у жовтий, а іноді й коричневий колір.

Коливання мінералізації і складу річкових вод має сезонний характер завдяки зміненню протягом року ролі різних видів живлення. У разі зростання поверхневого стоку мінералізація річкової води знижується, а за його зменшення та збільшення ґрунтового живлення вона зростає. Тому, як правило, під час водопілля і паводків мінералізація виявляється мінімальною, а у міжпаводкові періоди (меженні) досягає найбільших значень.

На формування гідрохімічного режиму впливають фізико-географічні фактори. Річкам, які мають різні фізико-географічні умови, властивий різний режим. Перевага снігового живлення спричинює різке зниження мінералізації річкової води навесні чи в першій половині року. Максимальне підвищення мінералізації спостерігається взимку, а в південних районах – можливе і влітку. Перевага ж дощового живлення протягом теплого періоду року часто знижує мінералізацію з максимумами в проміжках між підйомами води. Наявність високогірного снігового і льодовикового живлення річок зумовлює своєрідний мінімум мінералізації їх вод під час найбільшого танення снігів на верхніх ярусах гір і льодовиків.

О.О.Алекін запропонував систематизацію типів гідрохімічного режиму річок згідно з особливостями їх водного режиму, що ґрунтується на двох ознаках: 1) характерні зміни мінералізації води протягом року; 2) переважачому виді аніонів у складі води. За характером змін мінералізації води річок розглядається шість типів гідрохімічного режиму: 1) східноєвропейський; 2) казахстанський; 3) сибірський; 4) далекосхідний; 5) чорноморський; 6) тьянь-шанський (рис. 7.9).

Східноєвропейський тип характеризується збігом у часі мінімуму мінералізації з максимумом витрати у річці і порівняно великою амплітудою коливання кількості розчинених солей. Особливість режиму річок казахстанського типу полягає у короткочасному періоді водопілля і швидкому зростанні мінералізації після його завершення. Сибірський тип відрізняється розбігом у часі мінімуму і максимуму мінералізації з максимумом витрати річки (перший настає після другого), амплітуда коливання мінералізації приблизно така ж, як і в річках східноєвропейського типу. Далекосхідний тип характеризується дуже малою амплітудою коливання в часі кількості розчинених у воді солей і відсутністю чітко вираженого зв'язку між витратою річки й мінералізацією води. Чорноморський відрізняється від інших типів надзвичайною нестабільністю водного режиму, який майже не впливає на мінералізацію річкових вод. Для тьянь-шанського типу характерне одночасне надходження мінімальної мінералізації з максимальною витратою у річці, а своєрідність гідрографа тут полягає в сильній розтягнутості кривої змінення мінералізації води протягом весни, літа, осені.

Склад переважачоючих аніонів протягом року залежить здебільшого від ґрунтово-геологічних умов і гідрогеологічних особливостей. За наявності трьох можливих класів, які зумовлюються перевагою відповідних аніонів: гідрокарбонатного (індекс класу С), сульфатного (S) і хлоридного (Cl), О.О.Алекін називає сім можливих випадків комбінацій класів складу річкової води протягом року: 1) С; 2) С, S; 3) С, S, Cl; 4) С, Cl; 5) S; 6) Cl; 7) S, Cl.

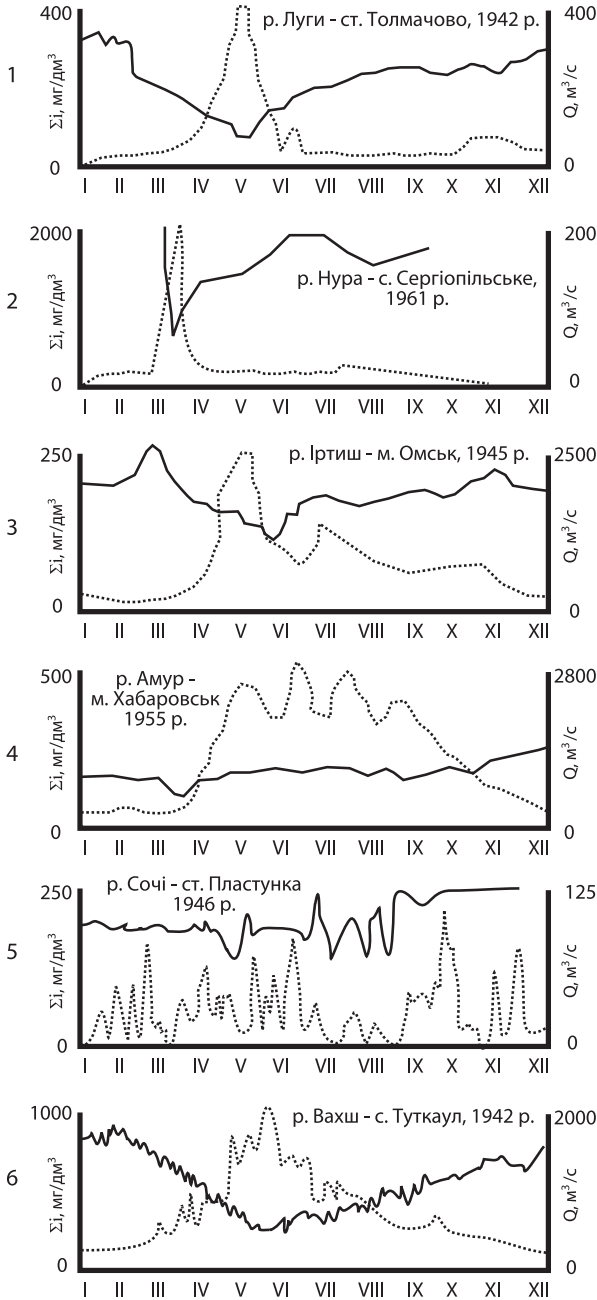


Рис. 7.9. Типи гідрохімічного режиму річок за особливостями водного режиму:

суцільна лінія – мінералізація, пунктирна – витрата води

Сполученням шести різних видів змін мінералізації з сімома видами можливих змін класів протягом року дає 42 типи гідрохімічного режиму річок (табл. 7.3).

Тісний зв'язок гідрохімічного режиму з водним, який виражається синхронним, але протилежним зміненням кривих Σ_i і Q , дає змогу визначити кількісний зв'язок між цими двома величинами, тобто представити суму іонів як функцію витрати Q . Найчіткіше це виражено для річок, в яких спостерігається швидке спадання мінералізації у весняний період. Графічно це зображується кривою, гілки якої наближаються до осей координат, тобто гіперболічного типу (рис. 7.10).

Утім, зв'язок $\Sigma_i = f(Q)$ з достатнім ступенем кореляції не може бути встановлений для всіх річок. Форма кривих, які характеризують його, різна, відображає генетичні умови формування складу води в даному басейні. В створі річки у певні періоди року навіть при однаковій витраті присутні води різного походження; співвідношення об'ємів води різних частин басейну неоднакове і змінюється внаслідок розбігу фаз водного режиму в цих частинах кожного року по-різному; режим річки ускладнюється дощовими паводками. У багатьох гірських річок взагалі зв'язок $\Sigma_i = f(Q)$ не спостерігається.

Таблиця 7.3. Гідрохімічні типи режиму річок

Клас	Тип					
	східноєвропейський	казахстанський	сибірський	далекосхідний	чорноморський	тяньшанський
C	н.п.	МОЖ.	н.п.	н.п.	н.п.	н.п.
C, S	н.п.	п.	м.п.	МОЖ.	м.п.	н.п.
C, Cl	п.	н.п.	п.	МОЖ.	МОЖ.	м.п.
S, C, Cl	п.	н.п.	МОЖ.	МОЖ.	МОЖ.	м.п.
S, Cl	МОЖ.	м.п.	м.п.	м.й.	МОЖ.	м.й.
S	МОЖ.	МОЖ.	м.й.	м.й.	МОЖ.	м.й.
Cl	МОЖ.	м.п.	м.й.	м.й.	МОЖ.	м.й.

Примітка. У таблиці наведено характеристики поширення: найбільш поширені (н.п.), поширені (п.), малопоширені (м.п.), можливі (мож.), малоймовірні (м.й.).

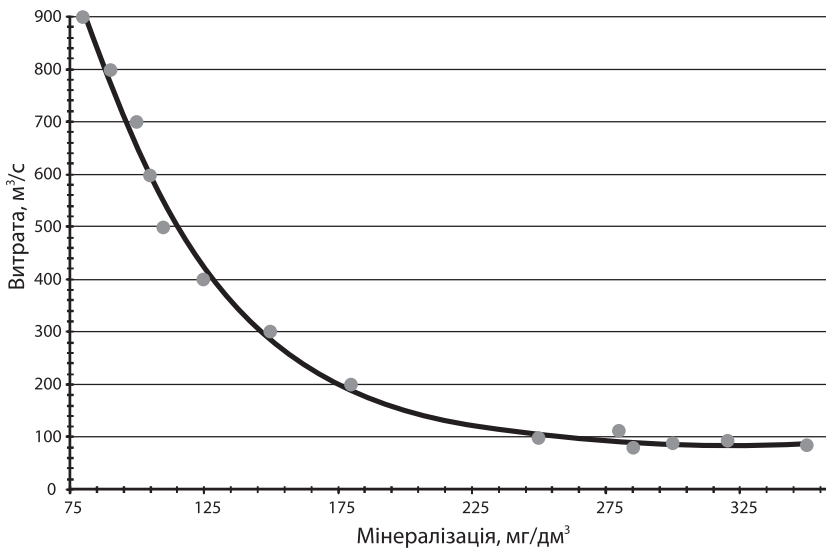


Рис. 7.10. Зв'язок мінералізації і витрат води р. Дніпро (м. Смоленськ)

Зв'язок між концентрацією окремих іонів C_i та мінералізацією Σ_i витримується набагато краще, ніж $\Sigma_i = f(Q)$. Він легше визначається для річок, однорідних за умовами формування складу води, переважно з гідрокарбонатів кальцію і магнію. Рівняння зв'язку концентрації певного іона з сумою іонів має загальний вигляд

$$C_i = a \Sigma_i + b, \quad (7.1)$$

де a і b – емпіричні коефіцієнти.

Це менше стосується великих річок зі складним неоднорідним басейном.

Неоднорідність хімічного складу води у річках сильніше виражена за довжиною річки, меншою мірою – за шириною і рідко спостерігається за глибиною. Причини цього такі: впадіння приток, ґрунтове живлення, несинхронне змінення вод різного походження в руслі річки та за її довжиною. Одночасно діють фактори, які вирівнюють неоднорідність складу: течія, турбулентність, руслове регулювання.

Неоднорідність складу води особливо помітна у річок, які мають велику довжину і протікають по областях з різними умовами формування складу води. Природно, що найбільші зміни складу за довжиною річки трапляються у тому випадку, коли річка проходить через різні географічні зони. Як приклад можна навести в Україні р. Дніпро (Верхній Дніпро – до м. Київ, Середній – від м. Київ до м. Запоріжжя, Нижній – нижче м. Запоріжжя), в Росії – р. Волга (Верхня – до впадіння р. Ока, Середня – від гирла р. Ока до гирла р. Кама і Нижня – нижче гирла р. Кама). У наведених річках мінералізація води зростає від витоку до гирла.

7.4. Біогенні компоненти та органічна речовина

Насамперед до біогенних компонентів, які містяться у річкових водах, належать сполуки азоту і фосфору. Зі сполук азоту для річок найхарактерніші нітрати, оскільки води річок добре аеруються і нітритний та амонійний іони за таких умов нестійкі й окиснюються. У незабруднених річкових водах концентрація нітратів найчастіше коливається в межах часток мг/дм³ щодо N. З літератури відомі вміст NO₃⁻ у воді різних річок: Дніпро – 0,04; Південний Буг – 0,07; Кама – 0,5; Ілі – 0,45; Кашкадар'я – 1,7; Каратал – 0,06; Рейн – 0-4; Майн – 0-29 мг/дм³.

Підвищені концентрації нітратів пов'язані з забрудненням річкових вод. Особливе значення при цьому має надходження нітратів з полів, на які вноситься величезна кількість мінеральних азотних добрив (NH₄⁺, NO₃⁻, KNO₃ та ін.), гною і рослинного перегною.

У режимі нітратів виявляються значні коливання концентрацій. Мінімальний вміст NO₃⁻ спостерігається у вегетаційний період (соті частки мг/дм³). Під час інтенсивного розвитку водних рослин нітрати майже повністю зникають з води. Восени вміст нітратів починає збільшуватись і досягає максимуму взимку, коли за його мінімального споживання органічна речовина розкладається і азот з органічних форм переходить у мінеральні. Восени зменшується вміст нітратів завдяки посиленню життєдіяльності рослин.

Вміст нітритних іонів у річковій воді значно менший, ніж нітратних (соті частки мг/дм³), і лише в забруднених водах він підвищується до десятих часток. Нітрити виникають через природний цикл розкладання органічної речовини в стадії нітрифікації, як правило, наприкінці літа й восени.

Вміст амонію у річкових водах, як і нітритів, зазвичай коливається в

межах сотих і десятих часток мг/дм³, а в забруднених водах концентрація його зростає.

Концентрація неорганічних сполук фосфору в річковій воді звичайно не перевищує 0,1-0,5 мг/дм³ щодо Р, часто становить лише соті й тисячні частки міліграма на 1 дм³. Вищі концентрації фосфатів часто пов'язані з надходженням їх з удобрюваних фосфатами полів, хоча розчинність суперфосфату дуже мала. Режим фосфатів подібний до режиму нітратів, їх концентрація також мінімальна у вегетаційний період.

Вміст силіцію у річкових водах здебільшого становить 1-5 мг/дм³ щодо Si. Режим його характеризується деяким підвищенням концентрації у зимовий період у разі посилення ґрунтового живлення.

На рис. 7.11-7.15 (див. кольорову вклейку) наведено дані щодо вмісту біогенних компонентів і показників вмісту органічної речовини у річкових водах України.

Органічна речовина присутня в річках переважно у вигляді різних гумінових сполук. Вміст органічних речовин ($C_{\text{орг}}$) змінюється від одиниць до 15-18 мг/дм³ щодо О. Перманганатна окиснюваність коливається в межах від 2 до 30-50 мг/дм³ щодо О й більше. Мінімальна окиснюваність річкових вод спостерігається влітку, коли річки живляться підземними водами, а максимальна — навесні через те, що в цей час з боліт і ґрунтів у річки потрапляє велика кількість органічних сполук.

Річкові води можна поділити за їх перманганатною окиснюваністю мг/дм³ щодо О: дуже мала — до 2; мала — 2-5; середня — 5-10; підвищена — 10-20; дуже висока — понад 30.

Розподіл органічної речовини у річкових водах пов'язаний з фізико-географічними особливостями природного середовища. Формування і розподіл як окремих складових, так і сумарної органічної речовини залежать насамперед від загальних умов утворення і розвитку ландшафтів (табл. 7.4).

Великою є геохімічна роль органічних речовин у гумідних зонах, в аридних умовах вона різко знижується. Якщо у північних широтах властивості природних вод більшою мірою зумовлюються органічними речовинами, то у південних аридних зонах основного значення набувають мінеральні компоненти.

Вміст заліза у річкових водах різноманітний, найчастіше — десятки частки мг/дм³, залежить від наявності органічної речовини. У північних районах у воді річок заліза значно більше, що пов'язане з утворенням органічних комплексів з гумусовими речовинами. Концентрація заліза іноді досягає кількох мг/дм³. У деяких річках зростання вмісту заліза влітку пов'язане з ґрунтовим живленням.

7.5. Розчинені гази та іони водню

Режим розчинених газів у воді річок, крім температури і фотосинтетичної діяльності водних організмів, залежить від тривалості підльодного періоду і характеру водного живлення. Найбільше значення мають гази — кисень і

Таблиця 7.4. Середні багаторічні значення показників органічних речовин річкових вод різних широтних зон у меженний період і під час паводків

Широтна зона	Кольоровість, град.	Перманганатна окиснюваність (ПО), мг/дм ³ щодо O	ПО/БО (біхроматна окиснюваність), %	C _{орг.с} , мг/дм ³	ПО/C _{орг.с} , мг/дм ³	ОВ/Σ ₄ , %	Гумінові кислоти (ГК), мг/дм ³ щодо C	Фульвокислоти (ФК), мг/дм ³ щодо C
Тундра	38-67	8,3-13,7	40-49	4,7-7,0	0,86-1,13	20-80	0,12-0,35	1,01-2,32
Лісотундрові та рідкостійні тундрові ліси	21-65	7,0-14,0	40-47	—	—	8-70	0,08-0,43	1,69-3,33
Тайга північна	45-86	8,9-16,0	45-50	5,9-9,8	1,08-1,37	10-56	0,11-0,93	1,38-5,43
Тайга середня	39-107	10,4-22,0	45-52	7,6-12,7	0,96-1,20	7-56	0,05-1,05	2,58-7,01
Тайга південна та мішані ліси	41-86	9,0-18,3	41-45	8,2-12,2	0,96-1,13	5-19	0,07-0,66	2,10-4,93
Широколистяні ліси і лісостепи	22-49	6,6-10,1	37-41	3,7-7,8	0,85-1,02	2-7	0,07-0,35	0,93-2,98
Степ	24-38	7,6-9,5	34-38	4,0-5,0	0,75-0,89	1,8-4,2	0,02-0,10	0,58-1,04
Напівпустеля	22-36	7,0-9,7	27-37	5,0-6,6	0,82-0,86	1,1-5,2	0,004-0,01	0,40-0,53
Пустеля	12-17	5,0-7,0	28-33	2,4-3,4	0,66-0,78	1,0-3,7	0,003-0,01	0,31-0,60

діоксид вуглецю, концентрація яких у річкових водах досягає відповідно 10-12 та 10-20 мг/дм³.

Льодовий покрив, ізолюючи річкову воду, ускладнює її газовий обмін з атмосферою. Цей покрив перешкоджає надходженню кисню з атмосфери, а тому сприяє його зменшенню у воді. На відміну від кисню діоксид вуглецю взимку зажди міститься у воді в кількостях, більших за нормальні для даної температури і тиску. А льодовий покрив перешкоджає виділенню його надлишку в атмосферу, чим сприяє його накопиченню.

Водне живлення впливає на режим розчинених газів у разі посилення ґрунтового живлення і стоку з боліт. Ґрунтове живлення, особливо глибоководне, характеризується малим вмістом, а часто й відсутністю кисню, проте підвищеним вмістом діоксиду вуглецю. Така сама картина спостерігається при болотному живленні і потраплянні значної кількості стічних вод каналізації.

Зима – найнесприятливіший для кисневого режиму період. Вода річок, у яких немає стоку з боліт і в якій не скидаються великі кількості стічних вод, насичена киснем на 40-70%. За інтенсивного розвитку біологічних процесів, а також при живленні болотними водами насичення знижується до 20-30% і нижче. Це спричиняє заморі риб.

Зникнення льодового покриву сприяє аерації річкових вод, що видно з різкого підйому концентрації кисню. Проте протягом усього періоду відкритого русла у річковій воді спостерігається невеликий дефіцит кисню. Це пояснюється, по-перше, надходженням у річку в межінь ґрунтових вод, збіднених киснем, а по-друге, процесом його споживання.

Режим діоксиду вуглецю протилежний режиму кисню. Взимку внаслідок окиснювальних процесів живлення річок здійснюється ґрунтовими водами, в яких вміст CO₂ підвищений, і у воді під льодом накопичується велика кількість CO₂. Зі зникненням льодового покриву вміст CO₂ швидко спадає, оскільки його надлишок виділяється в атмосферу і споживається в результаті посиленого фотосинтезу. Вміст CO₂ у річці влітку становить 1-5 мг/дм³, а при сильному розвитку водної рослинності знижується до кількох десятих часток мг/дм³ або CO₂ практично зникає. Рівноважний з атмосферою вміст CO₂ становить лише близько 0,6 мг/дм³.

Значення концентрації іонів водню коливається для річкових вод у межах 6,5-8,5 рН, причому води з нижчим рН характерні для північних річок, а з вищим – для південних. Режим іонів водню в загальних рисах подібний до режиму діоксиду вуглецю. Взимку величини рН для більшості річкових вод становлять 6,8-7,4, влітку – 7,4-8,2 рН. Річки з болотним живленням мають підвищену концентрацію іонів водню: в них часто рН знижується до 6,0. І навпаки, південні річки іноді мають рН до 8,5 і вище.

7.6. Мікроелементи

Концентрація мікроелементів у річкових водах, як було розглянуто вище, дуже низька. Здебільшого режим їх концентрацій у річкових водах ще недостатньо досліджений внаслідок трудомісткості визначення мікроелементів у воді.

Концентрацію деяких мікроелементів у річкових водах морських басейнів території країн СНД, визначену Г.С.Коноваловим, О.О.Івановою і Т.Х.Колесниковою, наведено в табл. 7.5.

Таблиця 7.5. Концентрація бром, йоду, міді та цинку в річкових водах морських басейнів території СНД, мг/дм³

Басейн	Бром	Йод	Мідь	Цинк
Баренцова і Білого морів	20-30	> 10	> 8	10-25
Балтійського моря	20-30	>10	> 8	> 25
Чорного й Азовського морів	20-30	> 10	8	25
Річок Кавказу	30	10	8	25
Каспійського моря	30	10	8	15-20
Аральського моря	20-30	10	8	20-25
Морів Північного Льодовитого океану	20-30	10	8	25
Морів Тихого океану	20-30	30-60	8	25

Нами були проведені узагальнення спостережень підрозділами гідрометслужби України за деякими мікроелементами в річкових водах за останні роки. Як приклад наведено концентрації заліза, міді, цинку, мангану і хрому в річкових водах України (рис. 7.16-7.20 – див. кольорову вклейку).

7.7. Стік розчинених речовин

Кругообіг води в природі зумовлює рух не лише величезних об'ємів води, а й великої кількості твердої та розчиненої речовин. Головна роль при цьому належить річковому стоку – найбільш рухомій частині гідросфери. Маси річкової води в руслі поповнюються, за М.І.Львовичем, приблизно 30 разів протягом року.

За означенням О.О.Алекіна, під стоком розчинених речовин розуміють кількість неорганічних і органічних сполук в іонно-молекулярному і колоїдному стані, які виносяться річками з даної території за певний проміжок часу (рік, сезон, місяць тощо). За формою в розчині та за походженням стоки поділяються насамперед як колоїдні і розчинених речовин, а також органічних і неорганічних речовин. Останні підрозділяються на стоки головних іонів (чи іонний стік), мікроелементів і біогенних речовин. Найбільш вивчений

іонний стік, який становить основну масу речовин, що переносяться. Під іонним стоком розуміють суму макрокомпонентів, які виносяться річками з даної території за певний проміжок часу. Іонний стік (R_i , т/рік) обчислюється за формулою

$$R_i = WC, \quad (7.2)$$

де W – водний стік, м³/рік; C – сума головних іонів в 1 м³ води за досліджуваний період.

Крім абсолютного значення іонного стоку, існує відносна величина – показник іонного стоку P_i , розмірність якого виражається в тоннах з одного квадратного кілометра площі басейну на рік (сезон, місяць). Величина P_i [т/км²·рік] пов'язана з іонним стоком з території:

$$P_i = R_i/F, \quad (7.3)$$

де F – площа території, км², а z модулем водного стоку M і мінералізацією води C – відношенням:

$$P_i = AMC. \quad (7.4)$$

При M , л/с·км², і C , мг/дм³, коефіцієнт пропорційності A для розрахунку P_i , т/рік, становить

$$A = 31,5 \cdot 10^{-6} / 10^{-9} = 0,0315. \quad (7.5)$$

Аналогічно обчислюють показники стоку біогенних елементів, органічних речовин тощо.

Розрахунок стоку розчинених речовин найкраще виконувати способом побудови кривої змінення водного стоку за рік на графіку стоку речовин за добу. За значенням величини середнього за місяць добового водного стоку, яке визначається з кривої, обчислюють середні місячні значення стоку речовин, а потім – річні. За нестачею матеріалу й необхідності обчислення багаторічних величин доцільно побудувати графік зв'язку «іонний стік – водний стік (добовий)» і використовувати наявні матеріали з водного стоку.

Іонний стік. Величина іонного стоку є найважливішою геохімічною характеристикою, яка описує ерозійні й акумулятивні процеси на земній поверхні. Вона кількісно характеризує основну видаткову частину сольового балансу басейну річки, ерозію ґрунтів і порід, процес вивітрювання, утворення карсту, засолення території. Іонний стік необхідно знати для розрахунку сольового балансу водосховищ. В обміні солей між континентом і океаном основною зв'язною ланкою також є іонний стік, прямим наслідком багатвікової дії якого є потужні товщі морських осадових порід.

За умов відносного гідрохімічного фону (1938–1950) величина річного іонного стоку з території України становила 21 545 тис. т, або 36,3 т/км². Найменші значення показника іонного стоку відзначаються на рівнинних територіях (у середньому 35 т/км²), найбільші – в гірських країнах (49–115 т/км²). Закономірності розподілу стоку окремих іонів в межах фізико-географічних зон і річкових басейнів наведено в табл. 7.6.

Таблиця 7.6. Фоновий сумарний річковий іонний стік з території України за природними регіонами

Природний регіон	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ + K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Σ _i
Полісся	$\frac{530}{5,7}$	$\frac{77,6}{0,8}$	$\frac{73,9}{0,8}$	$\frac{1761}{19,1}$	$\frac{211,6}{2,3}$	$\frac{76,2}{0,8}$	$\frac{2731}{29,5}$
Лісостеп	$\frac{1486}{6,5}$	$\frac{262}{1,1}$	$\frac{632}{2,7}$	$\frac{5308}{23,0}$	$\frac{1032}{4,5}$	$\frac{460}{2,0}$	$\frac{9180}{39,8}$
Степ	$\frac{683}{3,8}$	$\frac{252}{1,4}$	$\frac{615}{3,4}$	$\frac{1927}{10,7}$	$\frac{1409}{7,8}$	$\frac{636}{3,5}$	$\frac{5522}{30,6}$
Передкарпаття	$\frac{194}{14,8}$	$\frac{26,5}{2,1}$	$\frac{69,9}{5,3}$	$\frac{620}{47,7}$	$\frac{139}{10,8}$	$\frac{58}{4,2}$	$\frac{1108}{84,9}$
Гірські і Вулканічні Карпати	$\frac{432}{20,7}$	$\frac{68,2}{3,2}$	$\frac{127}{6,1}$	$\frac{1420}{68,1}$	$\frac{260}{12,4}$	$\frac{98}{4,7}$	$\frac{2405}{115}$
Закарпатська рівнина	$\frac{31,7}{12,1}$	$\frac{4,6}{1,7}$	$\frac{8,7}{3,4}$	$\frac{108}{41,2}$	$\frac{16,6}{6,3}$	$\frac{7,3}{3,0}$	$\frac{177}{68}$
Кримська гірська країна	$\frac{76,2}{9,1}$	$\frac{10,9}{1,3}$	$\frac{22,0}{2,6}$	$\frac{240}{28,3}$	$\frac{47,8}{5,6}$	$\frac{25,3}{3,0}$	$\frac{422}{49}$
Україна в цілому	$\frac{3433}{5,9}$	$\frac{703}{1,2}$	$\frac{1549}{2,6}$	$\frac{11384}{19,1}$	$\frac{3115}{5,2}$	$\frac{1361}{2,3}$	$\frac{21545}{36,3}$

Примітка. У чисельнику – тис. т/рік, у знаменнику – т/км².

Розрахунки сучасного іонного стоку за два десятиліття (1961–1980) свідчать, що на території України порівняно з фоновим він зріс до 28 824 тис. т (на 34%), у тому числі стік іонів магнію – на 44, натрію – на 86, сульфатів і хлоридів – на 81 і 142%. Найбільше зростання стоку головних іонів характерне для зони степів – в 2,1 раза для суми іонів, в 1,8 – для Mg²⁺ в 2,9 – для Na⁺, в 2,6 і 3,4 раза – для SO₄²⁻ і Cl⁻. У гірських країнах зростання іонного стоку було незначним, наприклад, у Гірських і Вулканічних Карпатах – лише на 6% (щодо суми іонів). Змінення стоку іонів пов'язане з впливом антропогенних факторів. Основні кількісні характеристики сучасного іонного стоку наведено в табл. 7.7 і 7.8 (за даними проблемної лабораторії гідроекології та гідрохімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка).

Територія країн СНД. На даній території іонний стік морських і річкових басейнів дуже різноманітний у зв'язку з різними фізико-географічними умовами. Кількість розчинених солей, які виносяться з поверхневим стоком, коливається в дуже широких межах: у малих річок він вимірюється лише десятками тонн на рік, а у великих, таких як Волга, Лена та ін., – десятками мільйонів тонн на рік.

Показник іонного стоку P_i також змінюється від кількох десятків часток тонни на 1 км² на рік (у напівпустельних районах Казахстану) до 200–250 т/км² на рік у деяких гірських річках Кавказу. Для європейської частини території (без Кавказу, Криму, Прикарпаття) відзначається загальна тенденція –

Таблиця 7.7. Сучасний сумарний річковий іонний стік з території України за природними регіонами

Природний регіон	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ + K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Σ _i
Полісся	$\frac{549}{6,0}$	$\frac{77,6}{0,8}$	$\frac{94,8}{1,0}$	$\frac{1039}{17,8}$	$\frac{212}{2,3}$	$\frac{96,7}{1,0}$	$\frac{2669}{28,9}$
Лісостеп	$\frac{1535}{6,6}$	$\frac{357}{1,5}$	$\frac{775}{3,4}$	$\frac{5351}{23,3}$	$\frac{1315}{5,7}$	$\frac{781}{3,4}$	$\frac{10114}{43,9}$
Степ	$\frac{1291}{7,2}$	$\frac{463}{2,6}$	$\frac{1759}{9,8}$	$\frac{2461}{13,7}$	$\frac{3623}{20,1}$	$\frac{2148}{11,9}$	$\frac{11745}{64,3}$
Передкарпаття	$\frac{183}{14,3}$	$\frac{27,8}{2,2}$	$\frac{82,3}{6,4}$	$\frac{557}{43,3}$	$\frac{153}{11,9}$	$\frac{119}{9,3}$	$\frac{1122}{87,4}$
Гірські і Вулканічні Карпати	$\frac{458}{22,0}$	$\frac{69,6}{3,3}$	$\frac{129}{6,2}$	$\frac{1535}{73,9}$	$\frac{260}{12,5}$	$\frac{109}{5,2}$	$\frac{2561}{123}$
Закарпатська рівнина	$\frac{31,5}{12,0}$	$\frac{5,2}{2,0}$	$\frac{11,2}{4,3}$	$\frac{111}{42,5}$	$\frac{16,7}{6,3}$	$\frac{11,6}{4,4}$	$\frac{187}{71,5}$
Кримська гірська країна	$\frac{75,4}{9,0}$	$\frac{10,9}{1,3}$	$\frac{24,8}{3,0}$	$\frac{235}{28,0}$	$\frac{53,4}{6,4}$	$\frac{26,3}{3,1}$	$\frac{426}{50,8}$
Україна в цілому	$\frac{4123}{6,9}$	$\frac{1011}{1,7}$	$\frac{2876}{4,8}$	$\frac{11889}{19,9}$	$\frac{5633}{9,4}$	$\frac{3292}{5,5}$	$\frac{28824}{48,2}$

Примітка. У чисельнику – тис. т/рік, у знаменнику – т/км².

Таблиця 7.8. Сучасний іонний стік річок України в Чорне й Азовське моря, 10⁴ т

Річка	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	N ⁺ + K ⁺	Σ _i
Весняне водопілля							
Дніпро	111,9	40,9	22,4	18,4	9,4	12,9	215,0
Дністер	95,9	36,8	17,6	28,5	8,7	18,5	205,0
Південний Буг	43,9	8,1	7,6	12,2	3,0	6,3	81,0
Обиточна	0,7	3,4	0,9	1,0	0,4	0,5	6,5
Кальчик	0,5	3,5	1,1	0,7	0,2	1,1	6,4
Літньо-осіння межень							
Дніпро	139	70,9	26,5	41,2	15,5	18,5	308
Дністер	130	48,3	33,8	39,0	12,9	28,5	280
Південний Буг	39	9,1	6,8	9,1	3,5	5,9	73
Обиточна	0,4	3,0	1,0	0,8	0,3	0,4	5,9
Кальчик	0,8	4,6	2,1	1,1	0,3	2,1	11

Річка	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	N ⁺ + K ⁺	Σ _i
Зимова межень							
Дніпро	155	72,8	29,5	56,4	13,7	24,6	351
Дністер	54,7	21,3	11,4	15,8	5,3	11,1	120
Південний Буг	30,1	5,7	4,8	7,4	2,6	3,9	54,5
Обиточна	0,3	2,1	0,6	0,5	0,2	0,2	3,9
Кальчик	0,2	1,4	0,6	0,3	0,1	0,6	3,2
Середньорічний							
Дніпро	405,9	185	78,4	116	38,6	56,0	874
Дністер	280	106	62,8	83,3	26,9	58,2	614
Південний Буг	113	22,9	19,2	28,7	9,1	16,1	208
Обиточна	1,4	8,5	2,5	2,3	0,9	1,7	16,5
Кальчик	1,5	9,5	3,8	2,1	0,6	3,8	20,6

зростання P_i з півночі та північного заходу, а також з півдня і південного сходу до центральної частини території. Основними причинами зменшення P_i в азійській частині є, з одного боку, її кліматичні особливості, серед яких найбільше значення мають тривалість періоду року з низькими температурами і відносно помірною кількістю опадів, з другого – поширення на значній частині території порід з багаторічною мерзлотою. Останні створюють перешкоди для надходження ґрунтових вод у русло річки й ускладнюють фільтрацію осадів на глибину, процес вилуговування уповільнюється.

Розбіжність показників іонного стоку в окремих річкових басейнах, яка створюється місцевими літологічними і гідрогеологічними умовами, поступово вирівнюється при переході до найбільших басейнів (табл. 7.9). Для морських басейнів значення P_i коливається лише в межах від 9,8 (басейн Тихого океану) до 29,2 т/км²·рік (безстічний Арало-Каспійський басейн). Середнє значення P_i для всієї території становить близько 17,8 т/км²·рік.

Кількість солей, яка виноситься водним стоком, дуже велика. Для даної території іонний стік становить 384 млн т на рік, причому в океан виноситься 276 млн т (72%), решта – у безстічну ділянку. Найбільший стік відбувається в Північний Льодовитий океан, куди впадають найбільш великі річки (157 млн т), а найбільший показник іонного стоку – в Арало-Каспійському басейні й особливо у басейні Аральського моря – 64,5 т/км²·рік.

Антропогенна складова іонного стоку. Одним із способів оцінки забруднення природних вод територій є аналіз антропогенної складової іонного стоку за певний проміжок часу. Порівнюючи величини іонного стоку, які обчислено за даними природного чи відносного гідрохімічного фону, з величинами сучасного іонного стоку, можна оцінити абсолютне й відносне

Таблиця 7.9. Іонний стік з території країн СНД

Басейн моря	Площа, тис. км ²	Стік води, км ³	Іонний стік, 10 ⁶ -т				Сума іонів, 10 ⁶ -т	Показник іонного стоку, т/км ² -рік		
			Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ + K ⁺	CO ₃ ²⁻			SO ₄ ²⁻	Cl ⁻
Північний Льодовитий океан										
Баренцова і Білого	1000	345	5,94	1,30	1,58	9,54	5,10	1,72	25,13	25,1
Карського	6100	1166	21,40	5,02	7,27	36,06	10,29	8,48	88,52	14,5
Лаптевих, Східно-Сибірського, Чукотського	4600	882	14,75	4,22	12,16	25,76	15,41	15,62	87,92	19,1
Всього	11 700	2393	42,09	10,54	20,96	71,36	30,80	25,82	201,57	17,2
Атлантичний океан										
Балтійського	600	158	3,07	0,79	0,48	6,35	1,11	0,63	12,43	20,7
Чорного і Азовського	1200	158	6,86	1,36	2,92	10,76	6,55	3,61	31,0	25,9
Всього	1800	316	9,93	2,15	3,40	17,11	7,66	3,24	43,49	24,2
Тихий океан										
Берінгова, Охотського і Японського	3200	850	6,60	1,74	2,92	12,91	4,94	2,12	31,23	9,8
Безстічні басейни										
Каспійського	2900	305	15,30	3,01	5,94	20,13	18,94	5,77	69,09	23,8
Аральського	445	56	5,27	1,00	3,54	5,56	9,23	4,12	28,72	64,5
Інших безстічних басейнів	1500	48	—	—	—	—	—	—	(10)	—
Всього	4845	409	20,57	4,01	9,48	25,69	28,17	9,89	97,81 (107,81)	29,2 (22,3)
Вся територія	21 545	3968	79,19	18,44	36,76	127,1	71,57	41,07	374,10 (384,10)	18,7 (17,8)

значення антропогенної складової за рахунок Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , SO_4^{2-} , Cl^- . Для стоку кожного з цих іонів антропогенну складову визначають за різницею

$$R_{i \text{ антр.}} = R_i - a \cdot R_{\text{фон.}}, \quad (7.6)$$

де $R_{i \text{ антр.}}$ – абсолютна чи відносна величина антропогенної складової іонного стоку; R_i – величина сучасного іонного стоку; $R_{\text{фон.}}$ – величина іонного стоку, яку визначено за даними природного чи відносного гідрохімічного фону; a – поправка на різницю у водному стоці за два розрахункових періоди.

У табл. 7.10 і 7.11 наведено дані про антропогенний іонний стік з території України по регіонах, а також та частка в концентрації головних іонів, яка зумовлюється антропогенними факторами.

Таблиця 7.10. Антропогенний іонний стік з території України

Природний регіон	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$Na^+ + K^+$	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	Σ_i
Полісся	–	–	$\frac{20,9}{0,2}$	–	$\frac{0,9}{0,0}$	$\frac{20,5}{0,2}$	$\frac{42,3}{0,4}$
Лісостеп	–	$\frac{95,5}{0,4}$	$\frac{143}{0,7}$	–	$\frac{283}{1,2}$	$\frac{32,1}{1,4}$	$\frac{243}{3,7}$
Степ	–	$\frac{211}{1,3}$	$\frac{1144}{6,4}$	–	$\frac{2214}{12,3}$	$\frac{1512}{8,4}$	$\frac{5081}{28,4}$
Передкарпаття	–	$\frac{1,3}{0,1}$	$\frac{12,4}{1,1}$	–	$\frac{14,4}{1,1}$	$\frac{61,2}{5,1}$	$\frac{89,3}{7,4}$
Гірські і Вулканічні Карпати	–	$\frac{1,4}{0,1}$	$\frac{2,4}{1,0}$	–	$\frac{0,2}{0,1}$	$\frac{10,8}{0,5}$	$\frac{14,8}{0,7}$
Закарпатська рівнина	–	$\frac{0,6}{0,3}$	$\frac{2,5}{0,9}$	–	$\frac{0,1}{0,0}$	$\frac{4,3}{1,4}$	$\frac{7,5}{2,6}$
Кримська гірська країна	–	–	$\frac{2,8}{0,4}$	–	$\frac{5,6}{0,8}$	$\frac{1,0}{0,1}$	$\frac{9,4}{1,3}$
Україна в цілому	–	$\frac{310}{0,5}$	$\frac{1328}{2,2}$	–	$\frac{2518}{4,2}$	$\frac{1931}{3,2}$	$\frac{6087}{10,1}$

Примітка. У чисельнику – тис. т/рік, у знаменнику – т/км².

Стік мікроелементів зумовлюється переважно водоносністю річки. Найвище значення стоку всіх мікроелементів характерне для великих річок Сибіру (Обі, Єнісею, Лени), хоча концентрації мікроелементів у цих річках низькі через малу рухомість ряду мікроелементів у ландшафтах з вологим кліматом, суворою тривалою зимою і багаторічною мерзлотою. Річки, які впадають у південні моря, як правило, поступаються багатководним річкам Сибіру за виносом цілої групи мікроелементів, оскільки підвищені концентрації цих елементів у воді південних річок не можуть компенсувати невисокі значення їх водного стоку. Наприклад, річки безстічних ділянок Казахстану (Сарису, Нура) мають низький абсолютний стік мікроелементів, хоча вода цих річок характеризується значними концентраціями деяких мікроелементів.

Утім пряма залежність між значеннями стоку мікроелементів і водного стоку річки спостерігається не завжди. Великий вплив має концентрація мік-

Таблиця 7.11. Середньорічний хімічний склад розчинених у річкових водах України мінеральних речовин, які формуються за рахунок антропогенних факторів

Природний регіон	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ + K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Σ _i
Полісся	–	–	$\frac{2}{22}$	–	–	$\frac{2}{20}$	$\frac{4}{2}$
Лісостеп	–	$\frac{5}{26}$	$\frac{8}{20}$	–	$\frac{15}{21}$	$\frac{17}{40}$	$\frac{45}{8}$
Степ	–	$\frac{31}{45}$	$\frac{170}{65}$	–	$\frac{329}{61}$	$\frac{225}{70}$	$\frac{755}{43}$
Передкарпаття	–	$\frac{1}{13}$	$\frac{3}{13}$	–	$\frac{4}{10}$	$\frac{18}{5}$	$\frac{26}{8}$
Гірські і Вулканічні Карпати	–	–	$\frac{0,1}{0,0}$	–	–	$\frac{1}{13}$	$\frac{1}{0,6}$
Закарпатська рівнина	–	$\frac{1}{20}$	$\frac{2}{18}$	–	–	$\frac{4}{33}$	$\frac{7}{4}$
Кримська гірська країна	–	–	$\frac{1}{14}$	–	$\frac{1}{7}$	$\frac{1}{14}$	$\frac{3}{3}$
Україна в цілому	–	$\frac{5}{29}$	$\frac{23}{47}$	–	$\frac{44}{45}$	$\frac{33}{58}$	$\frac{105}{21}$

Примітка. У чисельнику – мг/дм³, у знаменнику – відсотковий внесок у формування складу річкових вод.

роелементів на стік деяких річок. Так, водність Волги у 2-3 рази менша від водності Лени, а стік бору Волги в 1,5-2 рази перевищує стік Лени. Значення водного стоку річок Дону, Нура, Таза, Яни, Анадира приблизно однакові, а стік йоду і бору Дону у кілька разів перевищує стік цих елементів у вказаних річках. Причиною підвищеного стоку мікроелементів Волги і Дону є кліматичні, гідрогеологічні та літологічні умови їх річкових басейнів.

Г.С.Коноваловим і В.І.Кореневою (1979) обчислено стік мікроелементів з даної території країн СНД у морські басейни (табл. 7.12). Найбільший стік всіх мікроелементів спостерігається у моря Північного Льодовитого океану, що зумовлюється в цілому високим водним стоком сибірських і північних річок; на другому місці – басейн Тихого океану.

У басейні Атлантичного океану на водозборах Чорного й Азовського морів інтенсивно протікають процеси хімічної і механічної денудації. Через це стік мікроелементів у басейн Чорного й Азовського морів, за винятком міді та цинку, переважає стік мікроелементів у басейн Балтійського моря, близького за водністю. Басейн Балтійського моря характеризується низьким стоком мікроелементів, оскільки літологічні особливості порід, кліматичні умови і рельєф не сприяють розвитку хімічної та механічної денудації; цими самими причинами пояснюються низькі концентрації переважної кількості мікроелементів у річкових водах.

Таблиця 7.12. Стік мікроелементів з річковими водами з території країн СНД у морські басейни

Басейн моря	Водний стік, км ³	Вміст мікроелементів (середньобагаторічні дані), тис. т/рік								
		B	F	I	Cu	Zn	V	Mn	Ni	Mo
Білого і Баренцова	417,7	13,1	86,6	3,10	1,80	8,60	0,37	6,0	1,60	0,31
Балтійського	168	2,49	15,1	1,12	1,25	6,01	0,07	0,86	0,09	0,04
Чорного й Азовського	146,3	9,30	42,2	5,20	0,59	2,30	0,48	1,60	0,50	0,34
Каспійського	301,4	22,3	84,5	10,1	1,5	12,8	0,8	2,3	1,0	0,5
Безстічний басейн Аральського моря	113,3	14,3	41,1	2,60	0,20	0,80	0,35	0,61	0,37	0,61
Карського	1137,2	24,2	186	10,3	6,08	19,8	1,06	10,8	4,09	1,37
Лаптевих	789,8	7,0	161	4,00	2,22	11,4	0,53	5,32	1,64	0,48
Східно-Сибірського і Чукотського	266,6	0,95	45,2	1,40	0,90	5,60	0,47	2,09	1,14	0,10
Берінгова, Охотського, Японського	938,3	10,1	129,6	8,40	5,22	24,1	1,23	12,9	1,87	1,67
Стік з території СНД	—	103,74	791,3	46,22	19,76	91,41	5,36	43,18	12,30	5,42

Стік органічних речовин. У цілому для рівнинної частини території країн СНД просторовий розподіл показників стоку органічних речовин такий: найбільші його значення виявляються на півночі і північному заході (табл. 7.13), далі на південь вони рівномірно знижуються до мінімальних у південних районах європейської частини, у Казахстані та Середній Азії.

За дослідженнями А.В.Мальцевої і М.Н.Тарасова, найбільша міграція органічних речовин відзначається в басейнах річок, які несуть свої води в моря Баренцове, Біле, Балтійське, Карське і Лаптевих. Для водозбірних площ річок, які належать до Тихоокеанського басейну, показник іонного стоку органічних речовин — 3,5 т/км² на рік. У басейнах внутрішніх південних морів — Чорного, Азовського і Каспійського — середні показники стоку органічних речовин становлять близько 1,5 т/км² на рік.

Порівняння карт показників стоку органічних речовин і показників іонного стоку дає змогу зробити висновок, що за абсолютним значенням останні значно вищі. Втім на великих просторах у зонах тундри, лісотундри, на азіатській частині й у зоні тайги ці величини досить близькі (показники іонного стоку спостерігаються від 10 до 20 т/км² на рік, а показники стоку органічних речовин — від 6 до 10 т/рік і більше). Ймовірно, що на цих тери-

**Таблиця 7.13. Стік органічних речовин з річковими водами
з території країн СНД**

Басейн	Водозбір- на площа, тис. км ²	Стік води, км ³ /рік	Стік ор- ганічних речовин, 10 ³ т/рік	Показник стоку органіч- них речовин, т/км ² ·рік	Розподіл стоку за сезонами, % від річного		
					весняне водо- пілля	літньо- осіння межень	зимова ме- жень
Північний Льодовитий океан							
Баренцова і Білого морів	1250	417,7	11 033	8,8	58	34	8
Карського моря	6200	1337,2	25 045	4,0	63	26	11
Моря Лаптевих	3670	789,8	17 039	4,6	75	22	3
Східно-Сибірського моря	1390	238,0	3393	2,4	73	24	3
Чукотського моря	102	28,6	203	2,0	78	21	1
Всього	12612	2808,3	567	13	4,5		
Тихий океан							
Берінгова моря	573	220,4	2041	3,6	68	30	2
Охотського моря	2800	674,4	10777	3,8	33	63	4
Японського моря	135	43,5	453	3,4	48	50	2
Всього	3508	938,3	13271	3,8			
Атлантичний океан							
Балтійського моря	640	168,0	3577	5,6	35	43	22
Чорного й Азовського морів	1329	146,3	1874	1,4	48	36	16
Всього	1969	314,3	5451	2,8			
Безстічний Арало-Каспійський басейн							
Каспійського моря	2950	301,4	4593	1,6	46	33	21
Середня Азія	2500	113,3	1860	0,7	—	—	—
Всього	5450	414,7	6453	1,2	—	—	—
Всього в межах СНД	23 539	4478,6	81 888	3,5	—	—	—

торіях стік органічних речовин може бути одного порядку з іонним стоком. У геохімічному відношенні процес міграції органічних речовин більш активний і зумовлює значною мірою міграцію розчинених речовин в цілому.

Контрольні питання до глави 7

1. Назвіть основні особливості річки як водного об'єкта, які впливають на її гідрохімічний режим.
2. Назвіть основні процеси, які впливають на формування хімічного складу річкової води.
3. На які групи поділяються річки в залежності від мінералізації?
4. Який клас води є домінуючим у річках на території України?
5. Якими особливостями характеризується вміст мікроелементів у річкових водах?
6. Назвіть основні типи гідрохімічного режиму річок в залежності від особливостей гідрологічного режиму.
7. Яким чином пов'язані гідрологічний і гідрохімічний режими річок?
8. Які процеси зумовлюють надходження органічної речовини у річкові води?
9. Чим викликані значні коливання вмісту нітратів у річкових водах?
10. Що називають іонним стоком?

Глава 8

ГІДРОХІМІЯ ОЗЕР І ВОДОСХОВИЩ

Водойми поділяються на озера, водосховища і ставки. Озера здебільшого є природними утвореннями, а водосховища і ставки звичайно мають штучне походження.

За своїм положенням у рельєфі суші та в системі материкового стоку озера стають акумуляторами мінеральних і органічних речовин, які циркулюють у межах водозбору. Будь-які змінення на водозборах впливають на процеси накопичення речовин в озері. На відміну від відкритих систем, до яких належать річки, озера є напівзамкненими або повністю замкненими системами.

8.1. Умови формування хімічного складу вод озер

Проточність озера є основним фактором, який зумовлює мінералізацію і хімічний склад води озера. За цією ознакою озера поділяються на три групи: 1) проточні – в них здійснюється приплив і відтік води поверхневим і підземним шляхами (рис. 8.1 – *див. кольорову вклейку*); 2) безстічні – відзначаються лише припливом, відтоку немає або ж незначний у водному балансі озера (рис. 8.2 – *див. кольорову вклейку*); 3) проміжного типу (тимчасово стічні) – відтік відбувається лише в окремі сезони року (наприклад, навесні), а в інші часи вони безстічні (рис. 8.3 – *див. кольорову вклейку*).

Перший тип озер характерний для зони надлишкового зволоження. Оскільки ці озера мають стік, то середня мінералізація вод невелика і близька до середньої мінералізації їх приток.

Другий тип формується в посушливих кліматичних умовах. Тривале перебування води в озері за наявності сильного випаровування сприяє підвищенню її мінералізації, що спричинює низку процесів, які змінюють склад води. Провідна роль при цьому належить мінералоутворенню. В результаті випадіння солей (мінералів) з води озера склад її надзвичайно змінюється.

Третій тип озер, як і попередні, поширений у зоні недостатнього зволоження. В озері з періодичним стоком частина солей, які вносяться припливом, вимивається, втім безперервного їх накопичення у такому озері не відбувається, оскільки з підвищенням мінералізації води озера зростає і мінералізація стоку з нього; в результаті в системі «притоки → озеро → стік»

встановлюється певна рівновага, що визначає мінералізацію води озера, яка вища за мінералізацію приток.

Для проточних і безстічних озер важливою характеристикою є *ступінь проточності*, який виражається відношенням об'єму водної маси Q до припливу води V . При великих значеннях Q/V склад води озера змінюється незначно порівняно зі зміненням складу води приток. Якщо це відношення невелике, коливання іонного стоку озерних вод може бути помітним. Такі особливості властиві малим озерам, які мають велику проточність.

Мінералізація води озер, на відміну від річок, змінюється в дуже широких межах (табл. 8.1). Річки з мінералізацією води понад 1–2 г/дм³, незалежно від природних умов, – дуже рідкісне явище, а мінералізація озерних вод може бути як дуже низькою, кілька десятків мг/дм³ (близька до дощової), так і дуже високою – 300–350 г/дм³ (солоні озера з розсоллом, насичені солями).

Навіть в одному озері склад води часто відрізняється від складу його приток. Наприклад, мінералізація води оз. Тенгіз становить кілька десятків г/дм³, а в р. Нура, яка впадає в нього, – 200–500 мг/дм³, або оз. Іссик-Куль при мінералізації води 5–8 г/дм³ має дуже маломінералізовані притоки.

Проточні озера є прісними, тимчасово стічні – солонуватими і безстічні – соляними. Слід додати, що соляні озера як виняток можуть утворюватися і в районах достатнього зволоження, де їх поява зумовлена наявністю в надрах покладів солей.

За мінералізацією води О.О.Алекін виділяє озера прісні (до 1‰), солонуваті (до 25‰), соляні (понад 25‰).

В Україні налічується близько 20 тис. озер, з них приблизно 7 тис. мають площу водної поверхні від 0,1 км² і більше. Розподілені вони по території нерівномірно. Велика група озер розташована на правому березі Західного Бугу, а також у межиріччі Західного Бугу і Прип'яті (Шацькі озера), багато озер у долинах Дунаю і Дністра – в плавнях. Уздовж узбережжя Чорного моря і в межиріччі Дунаю і Південного Бугу розташована велика група озер і лиманів, загальна площа яких перевищує 850 км². У межах Середнього і Нижнього Подніпров'я озера заплавного типу найчастіше трапляються на водозборах Десни і Прип'яті; озера цього типу є і в заплаві Сіверського Дінця. Поширені озера і в горах Криму та Карпат (табл. 8.2).

На території країн СНД є близько 2,9 млн озер, з них 95% з прісною водою. Загальні запаси прісної води в озерах становлять близько 26 500 км³. Понад 98% озер є невеликими водоймами з площею водної поверхні 0,1–1,0 км². Значна частина мілководних озер, які часто наповнюються весняними талими водами, протягом теплого сезону року сильно висихають, а в деяких посушливих районах (Казахстан, південь Західного Сибіру) щороку повністю висихають.

Таблиця 8.1. Хімічний склад води деяких великих озер світу

Озеро (країна)	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ + K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻ + Br ⁻	Σ _i , мг/дм ³
мг/дм ³							
Байкал (Росія)	15,2	3,1	5,8	66,5	5,2	0,6	96,4
Ладозьке (Росія)	7,1	1,9	8,6	40,2	2,5	8,7	68,0
Телецьке (Росія)	12,4	2,1	1,73	48,6	2,8	0,8	68,43
Онезьке (Росія)	5,4	1,6	1,5	20,4	1,3	1,5	31,7
Севан (Вірменія)	39,0	56,0	92,8	399,3	19,9	64,0	671
Чудське (Росія)	23,9	5,2	11,5	112,8	4,0	5,2	162,6
Валдайське (Росія)	29,1	3,3	3,5	100,6	4,3	4,2	145,0
Мічиган (США)	26,2	8,26	4,74	58,3	7,1	2,72	107,32
Гурон (США)	24,1	7,03	4,43	51,1	6,23	2,61	95,5
Ері (США)	31,2	7,65	6,54	59,5	13,1	8,77	126,76
Женевське (Швейцарія)	42,3	3,39	4,22	51,4	40,5	0,79	142,6
Цюрихське (Швейцарія)	41,1	7,2	5,1	72,9	11,1	0,83	138,23
Балатон (Угорщина)	45,3	65,7	48,2	197	110	15,2	481,4
Балхаш (Казахстан)	25,7	164	694	492,7	893	574	2843,4
Юта (США)	67	86	252	108	380	337	1230
г/дм ³							
Іссик-Куль (Киргизія)	0,121	0,278	1,544	0,318	2,102	1,596	5,96
Луку-Сан (Румунія)	0,23	1,25	18,42	0,16	21,53	16,38	57,97
Гокхама (Іран)	1,9	1,9	96,9	—	3,4	154,3	258,4
Мертве море (Ізраїль, Йорданія): поверхня;	9,09	25,52	25,94	—	0,49	131,09	192,13
глибина 300 м	17,26	43,4	18,7	—	0,52	181,99	261,87
Таменгікасі (Чилі)	0,03	1,73	108,6	6,2	26,5	113,9	286,96
Сакське (Україна)	1,0	5,43	35,7	0,24	7,62	61,3	111,29
Мале Богатське (Росія)	0,21	19,2	97,3	2,64	95,2	137,8	352,35
Ебейти (Росія)	0,2	6,5	92,23	0,4	79,3	102,5	281,13
Кара-Богаз-Гол (Туркменія)	0,29	199	81,2	—	46,9	142,5	290,80
Велике Солоне (США)	0,55	7,15	96,6	—	8,5	152,7	265,50
Кучук (Росія)	0,5	11,2	82,3	0,5	44,5	121,6	260,60

Таблиця 8.2. Основні морфометричні характеристики деяких озер України

Озеро	Площа дзеркала, км ²	Довжина, км	Найбільша глибина, м	Середня глибина, м	Об'єм, млн м ³
Шацькі озера					
Світязь	27,5	7,8	58,4	6,3	180
Пулемецьке	16,4	6,0	19,0	4,4	72,0
Турське	12,0	5,6	2,6	0,9	12,3
Луки	6,8	5,3	5,3	2,0	13,0
Перемуг	1,50	2,0	6,5	–	–
Пісочне	1,83	1,5	30,0	–	–
Люцимир	4,30	3,0	15,0	–	–
Придунайські заплавні озера					
Кагул	90	25,0	7,0	2,0	180
Орловка	16,0	6,0	1,5	–	–
Ялпуг	149	25,0	6,0	2,6	387,4
Кугурлуй	82,0	20,0	2,0	1,0	82,0
Соф'ян	3,70	6,5	4,0	–	–
Катлабух	68,0	21,0	4,0	0,7	47,6
Китай	60,0	55,0	5,0	1,7	102
Причорноморські озера та озера-лимани					
Сасик (Кундук)	210	35	3,0	2,0	420,0
Джантшейський	6,9	2,8	1,2	–	–
Малий Сасик	2,7	1,1	1,0	–	–
Шагани	70,0	9,0	2,0	1,2	84,0
Алібей	72,0	10,0	2,0	–	–
Бурнас	22,6	10,0	1,9	1,0	22,6
Будацький	30,0	15,0	2,0	–	–
Сухий	12,0	9,0	6,5	–	–
Хаджибейський	70,0	33,0	13,0	–	–
Куяльницький	56,0	28,0	3,0	–	–
В. Аджалицький	7,0	7,5	7,5	–	–
М.Аджалицький	8,0	10,0	6,0	–	–
Тилігульський	80,0	33,0	19,0	12,5	1000
Березанський	60	26	3,2	–	–
Кримські озера					
Сасик	75,3	14,0	1,2	0,5	37,6
Узунларське	21,2	10,0	0,1	0,05	1,06
Тобечицьке	18,7	9,0	0,5	0,1	1,87
Сакське	9,7	5,5	1,5	0,6	5,82
Джарилгач	8,3	8,5	1,0	0,9	7,47
Кизил Яр	8,0	5,7	0,3	0,03	0,24

Продовження табл. 8.2

Озеро	Площа дзеркала, км ²	Довжина, км	Найбільша глибина, м	Середня глибина, м	Об'єм, млн м ³
Бакальське	7,1	4,0	0,9	0,5	3,55
Панське	5,2	4,5	1,0	0,5	—
Айгульське	37,5	18,0	0,3	0,1	3,75
Акташське	26,8	8,0	0,1	0,07	1,88
Червоне	23,4	13,5	1,0	0,3	7,02
Кирлеутське	20,8	13,0	0,6	0,3	6,24
Старе	12,2	5,5	0,8	0,3	2,44
Киятське	12,5	10,0	0,4	0,2	2,50
Чокрацьке	8,0	4,1	1,3	0,8	6,80

8.2. Хімічний склад вод прісних озер

Майже всі запаси озерних вод містяться в 15 озерах з площею дзеркала більш ніж 1000 км² кожне. В оз. Байкал зосереджено 26% озерних вод світу. За об'ємом оз. Байкал перевищує також усі великі озера Північної Америки і оз. Танган'їка в Африці. Відомості про запаси прісної води у найбільших озерах території країн СНД наведено в табл. 8.3.

Для прісних озер характерні хімічні особливості, хоча кожне з них має індивідуальний хімічний склад. Як і для річкових, для вод прісних озер типовий такий порядок розподілу головних іонів: $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$; $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+$.

Проте зі збільшенням мінералізації озерної води зростає кількість іонів в її складі й указаний порядок порушується. При мінералізації до 500-1000 мг/дм³ в озерній воді переважають гідрокарбонатні іони, понад 1% – найчастіше сульфатні, а при 3-5% – сульфатні і хлоридні. Серед катіонів озерних вод домінуюча роль кальцію зберігається лише до 1-2 г/дм³, при подальшому зростанні мінералізації переважають іони натрію.

За хімічним складом переважна більшість прісних озер є гідрокарбонатними кальцієвими. До них, наприклад, належать такі великі озера світу, як Байкал, Ладозьке, Онезьке, Таймир, Верхнє, Гурон, Мічиган, Вікторія, Танган'їка.

Іонний склад води озера генетично пов'язаний з річками, які його живлять. Це особливо чітко виявляється на невеликих озерах з малим водозбором. А у великих озерах зі значними водозбірними площами індивідуальні гідрохімічні особливості приток узагальнюються. Гідрохімічний режим озера зумовлений групою факторів, з яких провідне значення мають розміри озера, його площа, глибина і конфігурація.

Найважливіші компоненти хімічного складу – гідрокарбонати і сульфати – включаються у водах озер у біологічний кругообіг, у результаті чого

Таблиця 8.3. Запаси прісної води у великих озерах території країн

Озеро	Площа водної поверхні, км ²	Глибина, м		Запаси води, км ³	Поверхневий приплив, км ³ /рік	Стік з озера, км ³ /рік
		найбільша	середня			
Байкал	31 500	1741	730	23 000	60,1	59,3
Ладозьке	17 700	230	51	908	67,8	73,7
Онезьке	9630	127	29	295	14,9	19,4
Балхаш	18 300	26	6,1	112	18,7	Безстічне
Іссик-Куль	6200	702	279	1730	3,0	—
Зайсан	5490	80	9,8	49,6	19,4	18,8
Таймир	4650	26	2,8	13	—	0,03
Ханка	4070	10,6	4,5	18,5	2,0	1,7
Чудсько-Псковське	3550	15	7,1	24,1	11,2	12,0
Чани	2500	9	2,2	4,3	0,7	Безстічне
Тенгиз	1590	8	7	11,1	—	—
Севан	1227	78	26	32	0,73	0,2
Біле	1290	20	4,5	5,2	—	5,2
Льмень	1200	—	10	12	15,6	15
Всього	111 490	—	—	26 243	—	211,8

утворюються різні форми вуглецю та сірки, змінюється карбонатна і сульфатна рівновага.

Основні етапи біологічного кругообігу. Неорганічний вуглець повітряного і біохімічного походження у формі CO_2 розчиняється у воді озера. Завдяки процесу фотосинтезу неорганічний вуглець перетворюється на органічний. Після відмирання гідробіонтів їх залишки частково піддаються аеробному розпаду у верхніх шарах води з виділенням CO_2 і утворенням водного гумусу. Більша ж частина біогенних залишків осаджується на дні і тут в анаеробних умовах розпадається з виділенням CH_4 і CO_2 . Метан у верхніх шарах води окиснюється за участю мікроорганізмів до CO_2 , який знову включається у кругообіг, утворюючи слабку вугільну кислоту, що дисоціює на іони HCO_3^- і CO_3^{2-} .

Перетворення сірки має певну послідовність. Сульфати, які надходять в озеро, споживаються гідробіонтами. При цьому сірка йде на утворення білкової речовини. Відмерлі організми у донних мулових відкладах розкладаються з утворенням H_2S . Останній утворюється також в результаті реакції відновлення сульфатів сульфатредуквальними бактеріями в анаеробних умовах. Частина сірководню залишається в мулах, а певна кількість його надходить у верхні шари води, де H_2S окиснюється за участю бактерій спочатку до S , а потім до SO_4^{2-} ; останній знову включається в кругообіг.

Сольовий баланс. Іонний склад озерної води формується не лише під впливом приток, а й у результаті рухливої рівноваги між усіма прибутковими і видатковими складовими сольового балансу водою, який О.О.Алекін [1] виражає такими елементами:

$$S_{\text{пр}} + S_{\text{оп}} + S_{\text{гр}} = S_{\text{ст}} + S_{\text{еол}} + S_{\text{ф}} + S_{\text{ос}}, \quad (8.1)$$

де $S_{\text{пр}}$ – солі, привнесені притоками; $S_{\text{оп}}$ – солі, привнесені атмосферними опадами і пилом; $S_{\text{гр}}$ – солі, привнесені ґрунтовими водами; $S_{\text{ст}}$ – винесені стоком; $S_{\text{еол}}$ – солі, винесені з водними бризками вітром; $S_{\text{ф}}$ – солі, втрачені при фільтрації з озера; $S_{\text{ос}}$ – солі, які випали в осад (для прісних і солонуватих це CaCO_3 , MgCO_3 , сполуки силіцію і заліза).

У прибутковій частині основне значення для прісних озер має надходження солей з притоками, у видатковій – винесення солей зі стічними водами (табл. 8.4).

Таблиця 8.4. Багаторічний хімічний баланс Ладозького озера, тис. т

Складові балансу	CO_3^{2-}	SO_4^{2-}	Cl^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$\text{Na}^+ + \text{K}^+$	Σ_i
Прибуткова частина							
Поверхневий приплив	980,7	430,8	347,3	620,4	131,3	312,7	2823,3
Атмосферні опади	2,8	20,3	3,8	2,6	0,9	–	30,4
Підземний приплив	36,5	8,4	3,4	16,4	4,6	8,1	77,1
Сума	1020,0	459,5	354,5	639,1	136,8	320,8	2930,7
ВидаTkова частина							
Стік р. Нева	1030,9	413,7	332,6	659,3	128,3	321,5	2886,3
Різниця	–10,9	45,8	21,9	–20,2	8,5	–0,7	44,4
% від прибутку	1,1	10,0	6,1	3,2	6,2	0,2	1,5

Балансові методи вивчення міграції елементів у гідросфері в наш час знайшли широке застосування. Баланс хімічних речовин і визначення всіх джерел надходження чи винесення речовин у межах водозбірних басейнів річок або озер є потужним інструментом дослідження напряму і швидкості геохімічних процесів. Відмінності у гідрохімічному балансі речовин у заповідниках і забруднених районах дає змогу, наприклад, оцінити вплив антропогенних факторів на глобальному, регіональному і локальному рівнях.

Розроблено методи оцінки глобального балансу хімічних речовин, коли вивчаються великі регіони (наприклад, материки). Такі роботи виконано для сірки, вуглецю, азоту, фосфору. Баланс елементів на менших площах, таких як репрезентативні водозбірні басейни річок і озер, відображає стан і еволюцію навколишнього середовища в регіональному масштабі. Глобальні і регіональні баланси елементів є інтегральними, оскільки вони узагальнюють всі джерела надходження і винесення речовин за певний проміжок часу (наприклад, гідрологічний рік) і на значній площі (наприклад, водозбірний басейн, озеро).

Іонний склад води озер характеризується неоднорідністю як за його акваторією, так і за глибиною. Ступінь його неоднорідності визначається такими основними умовами:

1) відношенням між об'ємом озера і водністю приток. У великому озері, об'єм якого у багато разів перевищує об'єм приток, вода здебільшого досить мішана і неоднорідність складу може бути помітна лише у пригирлових ділянках;

2) різницею в мінералізації води. Наприклад, при штильовій погоді прісна вода р. Джаргалан, яка впадає у східну частину оз. Іссик-Куль, внаслідок значних відмінностей між мінералізацією власної води і води озера (5,8‰) розтікається по поверхні Джаргалінської затоки шаром 1-2 м, утворюючи неоднорідність складу поблизу поверхні, а також порівняно з усією масою озера (табл. 8.5);

3) різницею температури озерних вод і приток. Прикладом може бути розподіл води за шарами в оз. Байкал на місці впадіння в нього р. Селенга;

4) формою озера. Витягнута форма озера і наявність відокремлених плес сприяє неоднорідності складу води.

Таблиця 8.5. Розподіл температури, хлоридів і кисню у воді Джаргалінської затоки оз. Іссик-Куль

Глибина, м	$t, ^\circ\text{C}$	Cl ⁻ , ‰	O ₂ , мг/дм ³
0	17,0	0,1	6,0
1	17,4	0,85	5,7
2	18,5	1,4	5,8
3	18,7	1,5	5,9

Неоднаковий характер біохімічних процесів на різних глибинах озера та протягом року створює вертикальну гідрохімічну зональність, або *стратифікацію*. Найчіткіше вона виявляється в малих озерах, оскільки в великих внаслідок сильного перемішування води, низьких температур і порівняно невеликого вмісту в них живих організмів біологічні реакції проходять менш інтенсивно. Зокрема, гідрохімічна стратифікація спостерігається для іонів HCO_3^- і CO_3^{2-} .

Улітку в поверхневому шарі в процесі фотосинтезу споживається велика кількість CO_2 . Зменшення концентрації CO_2 створює лужну реакцію і зміщення карбонатної рівноваги в бік утворення іонів CO_3^{2-} за рахунок зменшення концентрації іонів HCO_3^- . У природних частинах озера проходить мікробіологічне розкладання органічних залишків з виділенням CO_2 , що призводить до зниження рН розчину і зміщенню карбонатної рівноваги в бік утворення HCO_3^- .

Часто стратифікація спостерігається і в іонів заліза (рис. 8.4). У даному випадку залізо привноситься в озеро річковими і водами у двовалентній

формі (Fe^{2+}). Поблизу поверхні озера воно окиснюється до тривалентного (Fe^{3+}) й осаджується на дні у вигляді гідроксиду. Тут в умовах високого вмісту CO_2 і HCO_3^- і відновлювального середовища Fe^{3+} знову переходить в Fe^{2+} і розчиняється у воді. В результаті поблизу поверхні озера концентрація заліза зменшується майже до нуля, а в придонних шарах вона досягає 30-40 мг/дм^3 .

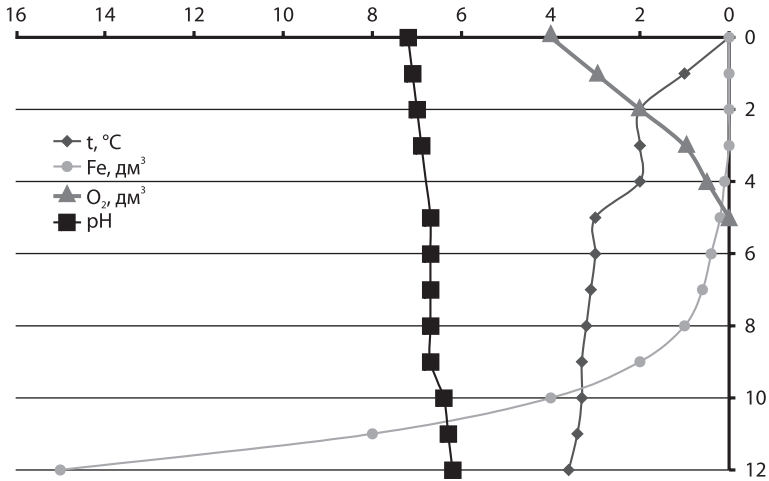


Рис. 8.4. Зміна вмісту кисню, заліза, показника pH і температури води у зимовий період у Білому озері (за В.С.Івлєвим)

Сполуки азоту (NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^-) також утворюють вертикальну стратифікацію. Нітрати (NO_3^-), які вносяться в озеро, споживаються фітопланктоном у верхньому шарі. Рослини також засвоюють азот повітря, який йде на утворення білкової речовини організмів. Після відмирання живих організмів залишки їх опускаються на дно, де в умовах анаеробного середовища розкладаються з утворенням іонів NH_4^+ і частково NO_2^- . Отже, влітку спостерігається стратифікація сполук, концентрація яких у поверхневому шарі наближається до нуля, а в нижчих шарах води іноді становить десятки мг/дм^3 .

Узимку літня гідрохімічна стратифікація повністю зникає. Під льодовим покривом практично припиняється фотосинтез, що докорінно змінює газовий режим озерної води. Припиняється надходження кисню з атмосфери. Внаслідок витрати кисню на дихання та інші окиснювальні процеси під льодом утворюються відновлювальні умови. Концентрація CO_2 , навпаки, безперервно збільшується. Через високу мінералізацію білка й інших органічних сполук в озерній воді накопичуються H_2S , CH_4 , NH_4 , що сприяє дальшому посиленню відновного характеру середовища. Нестача кисню і наявність шкідливих для живих організмів речовин (H_2S , CH_4 та ін.) призводить часто до загибелі риби під льодом.

Вертикальна неоднорідність добре виявляється у невеликих озерах з ґрунтовим живленням.

Біогенні речовини утворюються як безпосередньо в озері, так і надходять зі стоком приток. Перші називаються *автохтонними*, другі — *алохтонними*. Кількість і склад органічних і біогенних речовин, які розчинені в озерній воді, залежать від ряду факторів. До них належать фізико-географічні умови, іонний склад води, біологічна продуктивність, морфологічні особливості озера (глибина, розміри водної маси), іонний склад води приток і склад органічних та біогенних речовин, які вносять притоки.

У північних районах в умовах тундри поширені озера, в яких органічна речовина алохтонного походження у кілька разів перевищує автохтонну. Водозбори цих озер сильно заболочені, притоки мають слабомінералізовану воду з великою кількістю розчинених гумусових речовин і малою кількістю біогенних. Тому в озерах північних районів розвиток планктону пригнічується високим вмістом гумусу і низьким значенням рН води, фотосинтез у них виражений слабо, а продукування органічної речовини в озері невелике, належить в основному вищій водній рослинності.

Інша спрямованість процесів в озерах, які розміщуються у лісовій і лісо-степовій зонах. Притоки цих озер багаті на біогенні і мінеральні речовини, але бідні на гумус. При помірній глибині та належному прогріванні води в цих озерах створюються сприятливі умови для розвитку планктону. В них інтенсивно відбуваються процеси утворення органічної речовини, і тому їхні води збагачені розчинними сполуками органічного походження.

Озера, які розташовуються в гірських районах серед вивержених і метаморфічних порід, бідні на органічні, біогенні і мінеральні речовини.

Розподіл озер за величиною і складом органічних і біогенних речовин поширений у лімнології, особливо при гідробіологічній характеристиці озера. Він зумовлений так званою *кормістю (трофічністю)* живлення водних організмів в озерах. У цьому випадку розглянуті гумініфіковані озера зі слабо розвинутими можливостями живлення водних організмів належать до так званих *дистрофних озер*, з більш багатим життям — до *евтрофних*, а озера з малою трофічністю і негумініфікованою водою — до *оліготрофних*.

Ступінь трофічності залежить від розміру озера. Зменшення розміру за інших рівних умов сприятиме евтрофуванню озера внаслідок кращого прогрівання і обміну води з муловими товщами, а навпаки, збільшення розміру — посиленню оліготрофності. До великих оліготрофних озер належать озера Байкал, Телецьке, Онезьке, Ладозьке, великі північноамериканські озера. Забруднення озера стічними водами призводить до евтрофування.

В озері, як і в інших водоймах, безперервно протікають складні процеси утворення і руйнування (*деструкції*) органічної речовини:

$$\Phi + X + A + M - (D + C + O) = \pm \Delta. \quad (8.2)$$

У схематичному рівнянні (8.2) кожна складова балансу позначає:

1) надходження органічної речовини за рахунок Φ — фотосинтезу, X — хемосинтезу і засвоєння діоксиду вуглецю гетеротрофними організмами, A — алохтонного надходження органічної речовини з притоками і ґрунтовими водами, M — з мулових товщ; 2) витрату органічної речовини за рахунок D — деструкції, C — стоку з озера, O — осадження на дні.

Утворення деякими бактеріями органічних речовин з діоксиду вуглецю за рахунок енергії, яка виникає при окисненні органічних і мінеральних сполук (аміак, водень, сполуки сірки, закисне залізо тощо), називається *хемосинтезом*. Хемосинтезувальні бактерії поряд із фотосинтезувальними рослинами і мікробами становлять групу *автотрофних організмів* (джерелом живлення яких є винятково мінеральні речовини – діоксид вуглецю, аміак, молекулярний азот тощо). *Гетеротрофні організми* використовують для живлення готові органічні речовини (паразитні вищі рослини, гриби, значну частину мікроорганізмів, усі тварини).

Часто лімітувальним фактором трофічного статусу озера, яке перебуває під антропогенним впливом, є концентрація у воді фосфору. Середньорічну концентрацію загального фосфору P у воді озера з низьким водообміном розраховують за формулою Воленвейдера–Ділона–Ріглера

$$[P] = L_p \frac{1 - R_p}{z \rho}, \quad (8.3)$$

де L_p – біогенне навантаження на водойму, яке виражається кількістю речовин, які надходять з водозбору і з атмосферними опадами на одиницю площі за рік, $\text{г/м}^2 \cdot \text{рік}$; R_p – коефіцієнт утримання фосфору у воді озера (для Ладозького озера R_p , наприклад, становить 0,70); z – середня глибина водойми, м; ρ – коефіцієнт умовного водообміну, $1/\text{рік}$.

П.Ділон і Ф.Ріглер (1975) запропонували також метод оцінки балансу фосфору в озері на основі використання рівнянь інтегрального балансу мас. Вони розраховували потоки фосфору на основі даних щодо землекористування, надходжень з антропогенних джерел і гірських порід, поширених на водозборі озера. Також було використано дані про надходження фосфору з атмосфери і винесення його з озера, визначено коефіцієнти накопичення, що є функцією процесів седиментації фосфору. Потім варіації концентрацій фосфору в часі були подані у вигляді функції балансу мас:

$$\frac{\Delta C_p}{\Delta t} = \frac{Q_c + Q_p + Q_a}{V} S - \frac{Q_w}{V} C_p - \frac{Q_w}{V} \left(\frac{R}{1 - R} \right) C_p, \quad (8.4)$$

де C_p – концентрація фосфору у воді озера; V – об'єм озера; Q_w – об'єм води, яка витрачається за рік; R – коефіцієнт накопичення; Q_c – надходження речовин у результаті хімічної ерозії ґрунтів і порід на водозборі; Q_p – надходження фосфору з опадами; Q_a – антропогенне надходження фосфору.

Коефіцієнт накопичення визначають за формулою

$$R = 1 - Q_w C_p S / (Q_c + Q_p + Q_a) \text{ для } d C_p / dt = 0, \quad (8.5)$$

де S – середня глибина озера.

Склад розчинених газів. В озерах містяться гази переважно повітряного (O_2 , N_2 , CO_2) і біохімічного походження (H_2S , CH_4 , CO_2). Останні утворюються в результаті розкладання органічних залишків у придонних шарах озера.

В озерах найважливішим елементом є розчинений кисень, вміст якого тісно пов'язаний з процесами утворення і деструкції органічної речовини, а режим відображає динаміку водних мас і умови їх водообміну в озері.

Споживання кисню спостерігається на всіх глибинах, а особливо інтенсивно – у донних відкладах. Тому загальною характерною рисою розподілу кисню у вертикальному перерізі є зменшення його відносного вмісту (відсоток насичення) з глибиною. Відхилення від значення нормального вмісту залежить від ряду умов: трофності озера, термічної стратифікації, морфології озера (особливо глибини), ступеня його проточності, ґрунтового живлення, потужності мулових відкладів і характеру процесів. Отже, газовий режим озер дуже різноманітний. О.О.Алекін ілюструє режим кисню на прикладі двох характерних (граничних) випадків: великого, глибокого оліготрофного озера і невеликого, мілкого евтрофного озера.

Великі та глибокі озера, порівняно з мілкими, мають нижчі температури, набагато коротший період високих літніх температур. Ці особливості негативно впливають на інтенсивність біологічних процесів. Якщо до того ж озеро оліготрофне, то режим розчиненого кисню зумовлюється переважно фізичними чинниками – температурою і тиском. Тому в таких озерах узимку вміст кисню найбільший, а влітку – найменший. Зміни вмісту кисню з глибиною залежать від розподілу температури води (рис. 8.5, див. рис. 8.4).

У неглибоких озерах з розвинутим органічним життям насамперед спостерігається сезонний вплив біологічних процесів, значення розчинності газів відходить на друге місце, а температура стає лише фактором, який зумовлює переміщення маси озера.

Втім, у неглибоких озерах поряд із сезонними змінами складу газів у воді проходять і добові коливання. Добовий хід найбільш виражений у добре прогрітих евтрофних озерах, особливо влітку. Це явище спостерігають також у прибережних мілководних частинах великих і середніх озер.

Прісні озера України. Типовими прісними озерами в Україні є *Шацькі озера*, які розташовані у межах річчч Західного Бугу і Прип'яті (Волинська обл.) у широких заболочених низовинах. За деякими винятками це мілководні водойми з плоским дном і глибинами, які не перевищують 7 м. Найглибші озера – Світязь, Пулемецьке, Пісочне – мають у котловинах вузькі западини, глибини в яких досягають 20-50 м. Дно озер піщане, а в глибоких місцях – замулене. Береги їх переважно низькі, заболочені, порослі. Рівень води в озерах залежить від кількості атмосферних опадів і надходження талих вод, меншою мірою – від ґрунтового стоку.

Значна кількість опадів у районі Шацьких озер сприяє доброму промиванню ґрунтів і відносному збідненню поверхневих вод, які живлять озера, на мінеральні сполуки. Мінералізація озерних вод невелика (табл. 8.6), склад гідрокарбонатно-кальцієвий. Реакція вод слабколужна (табл. 8.7).

У період весняного водопілля води Дунаю заповнюють озера, а в межінь вода з озер надходить у Дунай.

Мінералізація придунайських заплавлних озер значною мірою зумовлена водообміном з Дунаєм. В озерах, розміщених нижче за течією ріки і менше

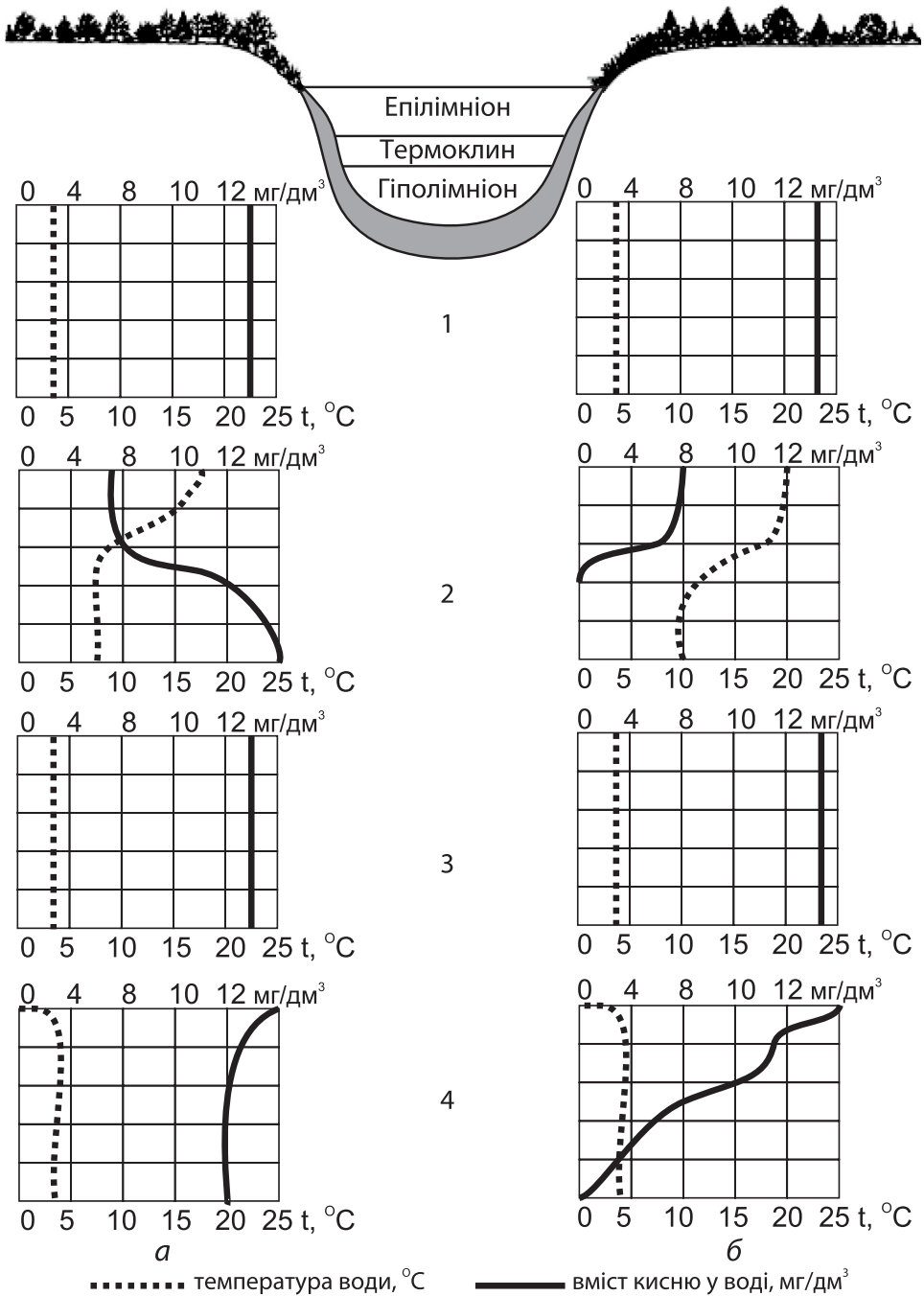


Рис. 8.5. Оптимальний розподіл температури і розчиненого кисню в оліготрофному (а) і евтрофному (б) озерах (за Р.Вецелем):

1 – весняний водообмін; 2 – літня стратифікація; 3 – осінній водообмін; 4 – зимова стратифікація

зв'язаних з нею, мінералізація вища, ніж в озерах, розташованих вище за течією (табл. 8.8).

Таблиця 8.6. Середня концентрація головних іонів і мінералізація води деяких озер Шацької групи, мг/дм³

Озеро	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ + K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Σ _i
Світязь	34,1	3,7	15,0	122,1	10,2	13,7	198,8
Перемут	20,1	3,7	12,5	85,4	3,2	11,6	136,5
Пісочне	18,8	3,1	12,2	84,1	3,1	10,9	132,2

Примітка. За даними В.І.Пелешенка, Д.В.Закревського, В.К.Хільчевського, 1978.

Таблиця 8.7. Середнє значення рН, а також концентрації кисню, мінеральних сполук азоту та заліза у водах деяких озер Шацької групи, мг/дм³

Озеро	рН	O ₂	NH ₄ ⁺	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	Fe ²⁺	Fe ³⁺
Світязь	7,9	10,5	0,1	0,01	1,7	0,0	0,3
Перемут	7,8	11,0	0,1	0,01	1,3	0,0	0,3
Пісочне	7,7	10,9	0,1	0,01	1,3	0,0	0,3

Примітка. За даними В.І.Пелешенка, Д.В.Закревського, В.К.Хільчевського, 1978.

Таблиця 8.8. Середні концентрації головних іонів і величини мінералізації води придунайських озер, мг/дм³

Озеро	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ + K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Σ _i
Ялпуг	62,8	69,8	272,0	224,9	433,9	221,3	1316
Кугурлуй	46,1	39,5	230,8	188,5	351,2	155,3	1012
Катлабух	76,1	67,5	164,5	195,3	388,7	165,5	1056
Китай	65,5	77,0	227,3	150,3	445,7	209,6	1236
Соф'ян	77,7	100,9	215,2	348,6	426,2	252,4	1374
Кагул	46,8	23,4	53,6	191,4	95,0	59,5	460

Придунайські заплавні озера. У нижній частині Дунаю в межах Одеської області розташовується значна група озер. Найбільшими серед них є озера Ялпуг, Кагул, Кугурлуй, Катлабух, Китай. Середні глибини в цих озерах становлять 1-7 м. На думку багатьох учених, нижня течія Дунаю в далекому минулому була суцільним лиманом, потім дно його поступово піднімалося й залишки лиману перетворилися на озера. Існує й інша точка зору, за якою ці озера утворилися в долинах гирл річок, які впадали в Дунай. Наноси Дунаю в нижній його течії утворили пересипи, коси, які як греблі закрили вихід Дунай річкам, а в долинах гирл цих річок виникли значні водойми.

Під час надходження дунайської води у Кагул, Кугурлуй, Ялпуг, Соф'ян і Катлабух мінералізація води досягає мінімальних величин (225-390 мг/дм³), склад води гідрокарбонатно-кальцієвий.

У зимовий період мінералізація озерних вод збільшується до 0,5-1,5 г/дм³, а в оз. Ялпуг, Соф'ян і Катлабух змінюється склад води на сульфатно-натрієвий. В оз. Китай, зв'язок якого з Дунаєм утруднений, мінералізація досягає 2,5 г/дм³, переважають сульфатні, хлоридні іони та іони натрію.

У табл. 8.9 наведено дані про вміст біогенних речовин у воді придунайських озер.

Таблиця 8.9. Середні концентрації біогенних речовин у воді придунайських озер, мг/дм³

Озеро	N _{NH₄⁺}	N _{NO₃⁻}	P _{PO₄³⁻}	Fe	Si
Ялпуг	0,336	0,185	0,052	0,111	4,1
Кугурлуй	0,338	0,203	0,047	0,121	4,1
Катлабух	0,527	0,118	0,066	0,177	3,6
Китай	0,505	0,472	0,089	0,194	3,1
Соф'ян	0,850	0,070	0,066	0,115	4,2
Кагул	0,384	0,086	0,030	0,111	2,4

8.3. Хімічний склад вод солонуватих і соляних озер

На початку параграфу вже зазначалося, що до солонуватих належать озера з мінералізацією від 1 до 25‰, а до соляних — понад 25‰. Проте зараз більш прийнято називати соляними озера з мінералізацією 35‰ і вище. Ця межа між солонуватими і соляними озерами відповідає концентрації солей в океанічній воді. За А.М.Ніканоровим, соляними називаються такі озера, вміст солей у водах яких дорівнює або більший вмісту солей в океанічній воді. Верхню межу вказати неможливо, оскільки вона залежить від ступеня розчинності солей, температури води та інших факторів. Трапляються озера, води (розсоли) яких мають солоність 300‰ і більше (рис. 8.6 — *див. кольорову вклейку*).

Термін «соляні», а не «солоні» озера використовується тому, що у воді (розсолі) містяться різноманітні солі, а смак її може бути і гіркувато-солоним, і гірким. Соляні озера називають ще мінеральними, оскільки їх розсоли використовуються в лікувальних цілях.

Солонуваті озера, як і соляні, поширені в зоні недостатнього зволоження — сухих степах, напівпустелях і пустелях. Солонуваті озера поділяються на напівпроточні та безстічні. Хімічний склад озерної води суттєво відрізняється від складу води річок, які живлять озеро. У солонуватому озері вода піддається випаровувальному концентруванню, що призводить до змін у співвідношенні

головних іонів і відповідно до змін її хімічного складу. В процесі концентрування солей у воді вони частково випадають в осад.

Великими солонуватими озерами, наприклад, є Балхаш з мінералізацією 1,5-5,1‰, Іссик-Куль (5,0-8,0‰), Аральське море (10,3‰). За домінуючими іонами вода озер є хлоридно-сульфатною чи сульфатно-хлоридною, а за катіонним складом повсюди магнієво-натрієвою.

Дуже складним завданням є обчислення хімічного балансу безстічного солонуватого озера. Оскільки безстічне озеро річкового стоку не має, його основна видаткова частина полягає у випадінні солей в осад. При мінералізації води наведених озер можливе випадіння з води слаботорозчинних карбонатів [кальциту CaCO_3 , доломіту $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$] і більш розчинного гіпсу $\text{CaSO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (в Аральському морі). М.М.Тарасов підрахував сольовий баланс оз. Балхаш, який наведено у табл. 8.10.

Таблиця 8.10. Сольовий баланс оз. Балхаш

Надходження	млн т	%	Витрата	млн т	%
Річковий приплив	4,07	71,0	Випадіння карбонатів	3,14	54,6
Підземний приплив	1,35	23,6	Відшнування заток та інфільтрація в береги	2,06	36,2
Надходження з атмосфери	0,31	5,4	Приріст солей	0,53	9,2
Всього	5,73	100,0	Всього	5,73	100,0

Треба дещо детальніше зупинитися на такому складному і оригінальному водному об'єкті, як оз. Балхаш. Як будь-яке безстічне озеро в пустелі, Балхаш повинен бути солоним, тому сучасна досить низька мінералізація його вод є на перший погляд парадоксальною. Розрахунки свідчать, що сучасна солоність озера могла б бути досягнута протягом кількох десятків років, у той час як вік його налічує тисячоліття. Озеро залишається переважно прісним, і лише східна частина його є солонуватою. Пояснення цього явища полягає в особливостях конфігурації озера. Незвичайно довга берегова лінія Балхаша порівняно з його площею перерізна багатьма затоками. Як у минулому, так і тепер ці затоки відіграють роль опріснювачів; деякі з них відокремились і перетворились на соляні озера. Наприклад, відносно до Каспію аналогічну роль виконувала затока Кара-Богаз-Гол.

Озеро Балхаш – це приклад добре вираженої неоднорідності іонного складу, яка формується під впливом факторів, серед яких провідне значення має клімат. Головне джерело водного живлення озера – р. Ілі – впадає в його західну частину, яка містить прісну і слабосолонувату воду. Починаючи з гирла р. Ілі та далі на північний схід під дією випаровування мінералізація озерної води безперервно зростає і впродовж 600 км підвищується у сім разів. Це зумовлюється збільшенням концентрації хлоридів і сульфатів, а відносний вміст гідрокарбонатів кальцію при цьому зменшується. Отже, в результаті

перенасичення водного розчину $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ з нього випадають карбонати, ймовірно, у формі мінералу кальциту CaCO_3 .

Соляні озера. В соляних, або мінеральних, озерах вміст солей часто настільки близький до насичення, що далі його зростання спричиняє кристалізацію, або так звану садку солей (див. рис. 8.6).

Озеро, вода якого досягла концентрації, достатньої для випадіння легко-розчинних солей, називається *самоосадовим*. При кристалізації виділяються насамперед найменш розчинні солі, причому, як правило, кристалізується одночасно кілька солей у певних співвідношеннях.

Вода озера, яка є насиченим розчином солей (за дуже високої концентрації), називається розсолем, або ропою. Якщо озеро протягом року зберігає поверхневу ропу, воно називається *ропним*. Озеро, в якого поверхнева ропа зберігається лише протягом вологого періоду року, а влітку частково або повністю пересихає, оголюючи відклади, називається *сухим озером*.

Температурний режим мінеральних озер своєрідний, і ропа багатьох змінює температуру протягом року в межах від -20 до $+20^\circ\text{C}$, а в окремих випадках до $+50^\circ\text{C}$. Більшість мінеральних озер замерзає і при температурах від -15 до -20°C і нижче.

Сольовий склад ропи у мінеральних озерах безперервно змінюється під впливом гідрометеорологічних умов. Змінення складу за тривалістю поділяють на постійні (метаморфізувальні), циклічні (при зміні метеорологічних умов щосезону) і періодичні (спричинені тимчасовими коливаннями клімату).

При циклічних змінах найменшої концентрації ропи досягає на початку весни, а максимальної – наприкінці літа. Восени ропа, розведена опадами, розчиняє значну частину солей, які випали за літо. Характерно, що при цьому ропи не досягає межі насичення, в той час як влітку при випадінні солей вона навіть стає перенасиченою.

Влітку спостерігається випадіння солей, розчинність яких порівняно мало змінюється з температурою. Втім є озера, де кристалізація солей спостерігається взимку, оскільки розчинність деяких солей (наприклад, мірабіліту) значно змінюється з температурою. Трапляються також озера, в яких влітку випадають солі, що розчиняються потім восени, а взимку – інші, які розчиняються навесні. В результаті річних змін, які визначають випадіння і розчинення солей, в озері відбувається замкнений цикл зворотного процесу. Іноді частина солей залишається нерозчиненою і цикл не замикається повністю.

Хоча мінеральний склад ропи складається з порівняно невеликої кількості головних іонів, у різних фізичних умовах можуть виділятися солі, які відрізняються між собою, по-перше, наявністю молекул кристалізаційної води, по-друге, утворенням подвійних і змішаних солей з кількома катіонами чи аніонами, найголовніші з них:

Галіт	NaCl	Гексагідрит	$\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Гідрогаліт	$\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Епсоміт	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Карналіт	$\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Астраханіт	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Каїніт	$\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Гіпс	$\text{Ca}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Бішофіт	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Моногідрат	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Тахгідрит	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	Сода	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Тенардит	Na_2SO_4	Бікарбонат	NaHCO_3
Мірабіліт	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	натрію	
Кізерит	$\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Трона	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Мінерали, які випали з ропи, за генезисом поділяються на новосадку, старосадку і кореневу сіль. *Новосадка* – сіль, яка виділилась протягом даного року, тобто свіжоосаджена. Вона осідає ще незакріпленим пухлим шаром на дні або частково викидається хвилями, утворюючи вздовж узбережжя вали солі. Новосадка, яка осіла на дні, при змінненні фізичних умов може знову перейти у розчин. Якщо осолонення озера прогресує, або після посушливого літа, частина новосадки ущільнюється і переходить у *старосадку*, яка утворює окремі лінзи чи шари на дні озера. При дальшій перекристалізації мінералів, які випали спочатку, старосадка переходить у пласти *кореневої солі*.

Залежність мінералізації води озер від фізико-географічних умов, особливо від клімату, зумовлює фізико-географічну зональність поширення соляних озер на земній поверхні. За О.І.Дзенс-Литовським, зона мінеральних озер території країн СНД охоплює південну зону степів, напівпустель і пустель і тягнеться на величезному просторі – від нижнього Дунаю на заході до Тихого океану на Далекому Сході. Від гирла Дунаю вона проходить вузькою смугою вздовж Азово-Чорноморського узбережжя, розширюючись на схід від нижньої течії Дону до Маничу, північнокавказьких степів, нижнього Поволжя та прикаспійських степів. В Азії до неї належать степи Казахстану, пустелі Середньої Азії та Західно-Сибірської низовини. Особливо багато озер у середньоазіатських пустелях, до яких належать Каспій і Арал.

На півночі зона мінеральних озер обмежена чорноземностеповою смугою, а на півдні – гірськими зонами і поширенням материкових ґрунтів азіатських субтропіків. Ця озерна зона характеризується солонцюватими і солончаково-каштановими ґрунтами і перевагою середніх річних величин випаровування над кількістю атмосферних опадів.

Мінеральні озера як джерело добування цінної сировини для хімічної, фармацевтичної, електрометалургійної та будівельної промисловості мають велике прикладне значення. Кухонна й глауберова солі, сода, бром, йод, бор, калій, магній – це неповний перелік продуктів, які можна вилучити з соляних озер. Крім того, слід зазначити лікувальні властивості мінеральних озер.

За своїм походженням мінеральні озера поділяються на морські, які утворились на місці заток і лиманів, що відокремились від моря, і материкові, які живляться річками і ґрунтовими водами.

Озера морського походження (релікти морів чи затоки і лимани, які відшнуровалися від моря) спочатку мали воду, близьку за хімічним складом до морської, але поступова метаморфізація значно змінила її хімічний склад.

При випаровуванні морська вода починає осаджувати солі. Спочатку випадають найменш розчинні, вуглекислі солі кальцію з домішками магнію і заліза, потім – гіпс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), а після зменшення об'єму в 10 разів починають кристалізуватися галіт (хлористий натрій), складні солі. При цьому склад солей, що виділяються, залежить від умов кристалізації.

На змінення складу води озера морського походження, крім випаровування, впливають іонний склад материкового стоку, еолові частинки, мули і біохімічні фактори. Цей процес називають *метаморфізацією* ропи.

Умови формування хімічного складу вод мінеральних озер континентального походження досить складні і зумовлюються цілою низкою факторів. За виразом С.О.Щукарєва, материкові мінеральні озера є місцем збирання і концентрування вод, які промивають ґрунти і породи, що оточують озеро.

Серед існуючих класифікацій мінеральних озер оптимальною вважається класифікація озер Курнакова–Валяшко, згідно з якою всі мінеральні озера поділяються на три типи, відповідно до наведених нижче коефіцієнтів (виходячи з еквівалентної форми):

$$K_{n1} = \frac{\text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^-}{\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}}; \quad (8.6)$$

$$K_{n2} = \frac{\text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}}{\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}}; \quad (8.7)$$

$$K_{n3} = \frac{\text{SO}_4^{2-}}{\text{Ca}^{2+}}; \quad (8.8)$$

$$K_{n4} = \frac{\text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^-}{\text{Ca}^{2+}}. \quad (8.9)$$

Перші три коефіцієнти визначають належність до основних типів з підтипами; останній коефіцієнт K_{n4} дає змогу виконати детальніший поділ кожного з сульфатних підтипів на групи. Належність води за своїм складом до того чи іншого типу не залежить від мінералізації, зумовлюючи характер фізико-хімічних процесів у розчині і ту рівноважну систему, яка дає змогу передбачити спрямованість процесів, тобто випадіння солей при кристалізації.

Розглядають три випадки:

1) у розчині містяться всі чотири аніони, тоді як катіонний склад майже цілком зумовлений Na^+ і K^+ за надзвичайно малої кількості Ca^{2+} і Mg^{2+} ;

2) у розчині містяться SO_4^{2-} і Cl^- (вміст HCO_3^- і CO_3^{2-} надзвичайно малий), в цьому випадку з катіонів присутні Na^+ і K^+ , Mg^{2+} і невелика кількість Ca^{2+} (у більшості концентрованих розчинів іонів Ca^{2+} немає);

3) у розчині майже винятково присутній аніон Cl^- (інші – в дуже малих кількостях) і наведено катіони.

Відповідно до зазначених випадків розсоли соляних озер поділяються за складом іонів і можливим випадінням солей з розчину на три основних типи: карбонатний, сульфатний і хлоридний, які характеризуються певними рівноважними системами і коефіцієнтами метаморфізації.

Карбонатні, або содові, озера. Для цього типу озер характерна наявність соди (NaHCO_3 , Na_2CO_3), якої немає в інших типах озер.

Крім соди, у розсолах карбонатних озер містяться також кухонна сіль (NaCl) і сірчаноокислий натрій Na_2SO_4 (табл. 8.11).

Таблиця 8.11. Хімічний склад розсолів содових озер карбонатного типу, ‰

Район	CaCO_3	MgCO_3	Na_2CO_3	NaHCO_3	Na_2SO_4	NaCl	Сума
Кулундинський степ							
Тантар-I	0,20	0,07	76,0	8,3	15,5	39,2	139,0
Тантар-II	0,05	0,03	36,9	7,82	9,92	29,5	84,2
Східний Сибір							
Доронінське	–	–	15,47	13,85	0,38	7,14	36,8
Хатачай	0,07	0,01	8,37	10,07	5,32	39,94	56,7

Улітку внаслідок випаровування ропи в содових озерах утворюється сода, кухонна сіль і тенардит (безводний сірчаноокислий натрій). Узимку через сильне охолодження ропи осаджуються інші солі: десятиводна сода ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) і мірабіліт (десятиводний сірчаноокислий натрій).

Природні содові утворення є важливим економічно вигідним джерелом добування соди. Проте содові мінеральні озера в природі трапляються рідко. Вони відомі в Казахстані, Західному Сибіру, Бурятії, Єгипті та Туреччині.

Сульфатні озера. Цей тип озер характеризується високим вмістом сірчаноокислих солей натрію і магнію (Na_2SO_4 , MgSO_4). Влітку в них проходить садка тенардиту, мірабіліту і астраханіту ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Садка солей на сульфатних озерах у різкому континентальному кліматі спостерігається здебільшого в осінньо-зимовий період, причому мірабіліт осаджується лише за низьких температур. Ропа сульфатних озер має гірко-солоний смак. Саме цей смак характерний для найпоширеніших у природі соляних озер, до яких належать (переважно з річковим соленакопиченням) Ажбулат у Приірташші, Теніз-Куринський і Карасор у Центральному Казахстані, Аралсор і Аралтюбесор у Прикаспійській низовині. До сульфатного типу належить і затока Кара-Богаз-Гол. Озера даного типу мають практичний інтерес для добування сульфату натрію (мірабіліт, тенардит), а також кухонної солі (табл. 8.12).

Таблиця 8.12. Хімічний склад розсолів озер сульфатного типу (Центральний Казахстан), ‰

Район	NaCl	MgCl_2	Na_2SO_4	MgSO_4	CaSO_4	Сума
Ажбулат	206,0	–	81,7	51,9	0,7	345,7
Кашкан-Теніз	201,0	–	41,6	48,9	–	291,5
Мерлади	264,0	31,9	–	9,5	0,6	306,2
Теркасан	206,0	36,8	–	43,3	0,3	286,4

Хлоридні озера. У складі ропи цих озер переважають хлориди натрію і магнію; іноді міститься багато хлористого кальцію (CaCl_2).

Характерною особливістю хімічного складу озер хлоридного типу є наявність в їх ропі хлоридів кальцію, що і зумовлює малу кількість цих озер. Такі озера трапляються у Прикаспійській низовині (оз. Баскунчак) і в інших місцях (табл. 8.13).

Таблиця 8.13. Хімічний склад розсолів озер хлоридного типу, %о

Район	NaCl	KCl	MgCl ₂	CaCl ₂	CaSO ₄	Ca(HCO ₃) ₂	Сума
Заволжя							
Баскунчак	167,0	8,0	101,0	28,0	1,5	0,3	305,8
Центральний Казахстан							
Екібастуз	194,0	–	4,3	7,5	1,8	0,3	207,9
Киякти	200,3	–	4,4	8,5	1,9	0,2	215,4
Кипчак	80,9	–	20,7	1,6	1,0	0,2	104,4

До цього ж типу належить Мертве море в Палестині. З озер хлоридного типу видобувається в основному кухонна сіль (див. рис. 8.6)

Озера-лимани Причорномор'я. У межиріччі Дунай–Дністер–Дніпро вздовж морського узбережжя розташовані мілководні озера-лимани, деякі з них – Сасик, Шагани, Алібей, Хаджибейський, Куяльницький, Тилігульський, Березанський. Утворення лиманів пов'язане з коливаннями рівнів води моря, а також процесами підняття та опускання прибережної ділянки суші.

Гідрохімічний режим більшості лиманів тісно пов'язаний з водним режимом. Тому в верхніх частинах лиманів, на які постійно впливає прісний стік річок, відзначається наявність стійких опріснених водних мас з мінералізацією 2-5 г/дм³. Основна ж маса має мінералізацію 20-30 г/дм³. Склад вод хлоридно-натрієвий. У табл. 8.14 показано динаміку хімічного складу вод Хаджибейського лиману за сезонами.

Солоні озера-лимани Причорномор'я завжди використовувались для видобування солі (Куяльницький, Тузовська група лиманів).

З першої половини ХІХ ст. лимани Куяльник і Хаджибей використовувались у бальнеології завдяки цілющим властивостям лиманних грязей і ропи. В 1843 р. на Хаджибейському лимані була відкрита перша лікувальна установа, в 1859 р. – на Сухому лимані, в 1883 р. – на Куяльницькому лимані. Наприкінці ХІХ ст. для лікування почали використовувати грязі Шаболотського лиману.

Найбільш цінними видами ресурсів лиманів є лікувальні грязі і ропи лиманів, яка містить хлористий натрій, хлористий і сірчанистий кальцій, сірчаноокислий магній, йодисті речовини. Мулові грязі, що мають лікувальні

Таблиця 8.14. Сезонна динаміка показників хімічного складу води Хаджибейського лиману, мг/дм³

Показник	Зима	Весна	Літо	Осінь
Ca ²⁺	112,1	118,3	120,1	109,6
Mg ²⁺	721,3	655,2	717,6	728,5
Na ⁺ + K ⁺	4982,6	4762,1	3994,6	5327,0
CO ₃ ²⁻	225,4	226,7	281,2	228,7
SO ₄ ²⁻	1582,3	1360,6	1362	1580,4
Cl ⁻	9186,4	9021,5	8981,0	9221,2
Σ _i	16 866,6	15 294,3	15 851,6	17 195,5
NH ₄ ⁺	0,1	0,1	0,2	0,3
NO ₂ ⁻	0,01	0,02	0,03	0,03
Fe _{зар}	0,02	0,13	0,14	0,04
P _{мін}	0,36	0,32	0,42	0,41
БСК ₅ щодо O ₂	2,3	6,56	5,03	2,8
O ₂	8,6	11,4	8,2	10,2
pH	8,6	7,9	8,2	8,9

властивості, є у всіх лиманах. Унікальну цінність мають грязі Куяльницького і Шаболотського лиманів, а також їхні мінеральні хлоридно-натрієві води.

Соляні озера Криму. У Криму налічується понад 50 соляних озер, які є значними джерелами солей і бальнеологічних грязей. Висока температура повітря і ропи, знижена вологість повітря призводять до інтенсивного випаровування і підвищення концентрацій розсолів у соляних озерах. Найінтенсивніше випаровування спостерігається в період з травня до жовтня. Встановлено, що щороку випаровується вод в 1,2-1,3 раза більше, ніж об'єми соляних водойм.

Серед соляних озер Криму виділяють такі основні групи, як Перекопська, Тарханкутська, Євпаторійська і Керченська (табл. 8.15). Багато з соляних озер Криму використовується у бальнеологічних цілях.

8.4. Хімічний склад вод водосховищ

Згідно з Водним кодексом України, *водосховище* – це штучна водойма місткістю більше 1 млн м³, збудована для створення запасу води та регулювання її стоку. Штучна водойма місткістю менше 1 млн м³ називається *ставком*. Першим на Землі було водосховище, створене в Давньому Єгипті в 2950–2750 рр. до н.е. з греблею Садд-ель-Кафара на р. Ніл. За даними відомого російського гідролога А.Б.Авак'яна (1990), на земній кулі налічується понад 60 тис. водосховищ і щорічно вводиться в експлуатацію декілька со-

Таблиця 8.15. Хімічний склад розсолів соляних озер Криму, г/дм³

Озеро	NaCl	MgSO ₄	MgCl ₂	CaSO ₄	Ca(HCO ₃) ₂	Сума солей
Перекопська група						
Айгульське	146,4	–	76,0	1,1	0,12	253,4
Кирлеутське	190,2	7,6	36,3	2,1	0,20	246,6
Киятське	138,6	–	68,4	4,6	0,12	215,6
Червоне	176,3	–	45,6	2,1	0,84	239,6
Старе	146,4	–	92,4	1,0	0,05	256,0
Тарханкутська група						
Бакальське	41,4	3,8	6,1	3,8	0,16	56,5
Джарилгач	63,8	5,7	7,4	3,2	0,14	91,7
Панське	87,4	8,0	10,5	3,9	0,18	110,8
Донузлав	55,6	4,2	7,9	3,4	0,23	70,6
Євпаторійська група						
Ойбурське	117,0	9,6	12,8	4,3	0,28	144,0
Сасик	96,4	8,8	14,7	4,2	0,56	124,0
Сакське	166,8	17,4	23,8	2,4	0,31	212,1
Кизил-Яр	46,5	–	10,4	5,2	0,49	64,1
Керченська група						
Узунларське	20,8	10,9	43,3	1,8	0,31	264,4
Чурбашське	13,5	0,3	4,5	2,2	–	20,8
Акташське	84,2	2,1	17,6	6,8	0,3	11,2

тень нових. Загальна площа всіх водосховищ світу перевищує 400 тис. км², а з урахуванням підпертих озер – 600 тис. км². Деякі річки – Волга, Дніпро, Ангара, Міссурі, Колорадо, Парана – перетворені на каскади водосховищ.

В Україні є близько 1200 водосховищ загальним обсягом 55 км³. У басейні Дніпра, де налічується 15 380 приток різного порядку загальною довжиною 67 155 км, збудовано 504 водосховища загальною площею 767 км² та об'ємом 2,2 км³ (без дніпровських водосховищ) і 12 570 ставків сумарною площею 1086 км² та об'ємом 1,5 км³. На Дніпрі створено каскад із шести водосховищ загальною площею 6880 км² і повним об'ємом 43,7 км³. На базі каскаду дніпровських водосховищ створено потужний водогосподарський комплекс, який забезпечує водою до 30 млн осіб населення, 2/3 території України, 50 великих міст, близько 10 тис. підприємств, 50 великих зрошувальних систем, понад тисячу комунальних господарств і 4 атомні електростанції. З цією метою з басейну Дніпра щороку забирається 12-15 км³ води, а скидається 7,0-7,5 км³ стічних вод, з них близько 2 км³ забруднених.

У гідрології водосховищ ці штучні водойми розглядаються як такі, що поєднують ознаки озера і річки. Поділ водосховищ на окремі типи може здійснюватися за географічним положенням, за способом утворення (генетичні ознаки), за морфологічними ознаками (будова ложа), за місцем у річковому басейні, за характером регулювання стоку й іншими ознаками.

Гідрохімічний режим водосховищ. Гідрохімічний режим визначає обіг хімічних елементів у водному середовищі штучних водойм. Особливості цього режиму залежать від географічного положення, типів водосховищ та еволюційних процесів в них. У перші роки після заповнення водосховища гідрохімічний склад річкових вод трансформується в озерний. Ця трансформація буде виражена тим більше, чим повільніший водообмін.

Розклад решток затопленої рослинності та змучування донних наносів у перші роки експлуатації водосховищ погіршує якість води. У водосховищах, на відміну від річок, з'являються мілководні, інколи застійні зони, в яких може погіршуватися кисневий режим, накопичуватися органічні речовини.

Розмір забруднень, які виникають при створенні водосховищ, дуже великий. Наприклад, у випадку Цимлянського водосховища на р. Дон була затоплена площа розміром 260 000 га, на якій було розташовано 137 населених пунктів з 14 259 дворами, 250 цвинтарями, 30 скотомогильниками, до того ж у зоні затоплення залишилося близько 56 000 м³ невивезеної деревини.

Період первинного формування хімічного складу води водосховищ визначають часом, протягом якого в основному розпадається органічна речовина, яка залишилась на дні водойми. Водосховища мають різний період формування (до кількох років), причому інтенсивність розглядуваних процесів поступово зменшується і режим водосховища стабілізується.

Найчастіше водосховища створюються на річках при їх зарегулюванні, тому практично необхідно знати спрямованість змін у складі води і гідрохімічному режимі водосховища після їх стабілізації, порівняно з річкою, на якій збудовано водосховище.

При переході від річкового режиму до озерного спостерігаються такі зміни: встановлення термічної стратифікації, підвищення температури води на поверхні, інтенсифікація розвитку планктону і вищої водної рослинності, зменшення кількості завислих речовин. Це стосується всього комплексу розчинених речовин. Величина змін залежить від характеру водойми і навколишніх умов, серед яких найважливішою є клімат.

В умовах надлишкового зволоження середня мінералізація води у водосховищі змінюється незначно. Розглянемо схему напрямку змін середньорічної величини мінералізації водосховища порівняно з річкою. Позначимо $C_{пр}$ і $C_{ст}$ величини концентрації води відповідно до припливу у водосховище і стоку з нього; $W_{пр}$, $W_о$, $W_в$ – об'єми припливу, опадів і води, яка випаровується з поверхні озера. Приймемо, що рівень у водосховищі постійний. Рішення балансу розчинених солей справедливе для середньої багаторічної зміни мінералізації води:

$$C_{пр}W_{пр} = C_{ст}(W_{пр} + W_о - W_в), \quad (8.10)$$

звідки мінералізація води, яка витікає з водосховища або перебуває у пригреблевій частині його, дорівнюватиме

$$C_{\text{ст}} = C_{\text{пр}} W_{\text{пр}} / (W_{\text{пр}} + W_{\text{о}} - W_{\text{в}}). \quad (8.11)$$

Зрозуміло, що в умовах надлишкового зволоження $W_{\text{о}} > W_{\text{в}}$, тому $C_{\text{ст}} < C_{\text{пр}}$, тобто мінералізація може навіть знижуватися на деяку величину, яка залежить від співвідношення об'єму озера і величини $W_{\text{о}} - W_{\text{в}}$.

Якщо $W_{\text{о}} = W_{\text{в}}$, то середня мінералізація річки при проходженні її через водосховище взагалі не зміниться.

Проте як у першому, так і в другому випадку змінюється розподіл величин мінералізації протягом року залежно від сезону. В результаті акумуляції у водосховищі великого об'єму паводкових вод сезонні зміни іонного складу води відбуватимуться в більш вузьких межах, ніж вони були в річці до створення водосховищ.

У перший період створення водосховища, особливо при невеликій величині річкового стоку, мінералізація води може зростати за рахунок вимивання солей і забруднювальних речовин, які містяться в ґрунті. Втім це може бути непомітним внаслідок значних змін в режимі мінералізації при зарегулюванні стоку.

У місцевостях з посушливим кліматом у водосховищах спостерігаються найбільші зміни мінералізації води. Великого значення тут набуває випаровування, оскільки площа водосховища значно збільшується порівняно з річкою. В цьому випадку в наведеному рівнянні $W_{\text{о}} < W_{\text{в}}$ і відповідно $C_{\text{ст}} > C_{\text{пр}}$, тобто мінералізація річкової води зростає у міру проходження крізь водосховище на величину відношення об'ємів води, яка надходить і витікає з нього.

Спочатку важливим може бути вимивання з ґрунтів солей, на які вони багаті в посушливих зонах.

О.О.Алекінім зроблено такі висновки:

1) чим більше відношення об'ємів водної маси та припливу, тим більший вплив на мінералізацію матиме випаровування в умовах недостатнього зволоження;

2) при однакових об'ємах води у водосховищах і однакових припливах мінералізація води буде підвищуватися менше у водосховищі з більшою середньою глибиною, оскільки поверхня, а відповідно і випаровування у нього менше;

3) мінералізація води водосховища при однакових величинах припливу і розмірах водосховища сильніше підвищується у більш посушливих зонах.

Найменш сприятливі умови для утворення малої мінералізації в посушливих зонах спостерігаються у великих за площею, але мілких водоймах з порівняно невеликим відношенням припливу води до об'єму водосховища. Такі водосховища при досягненні $W_{\text{пр}} + W_{\text{о}} \leq W_{\text{в}}$ не мають поверхневого стоку, в них при слабкій фільтрації накопичуються солі і вода засолюється.

За відсутності поверхневого притоку протягом року водосховища і ставки в посушливих зонах стають лише накопичувачами води та її мінералізації,

яка зменшується в період надходження води і зростає в зимовий і літній періоди.

Для мінералізації водосховищ у посушливих зонах великого, а іноді вирішального значення, крім випаровування, набуває ґрунтове живлення, яке особливо сильно впливає при високій мінералізації ґрунтових вод, великому значенні відношення між об'ємом водосховища і припливом.

Мінералізація води водосховища характеризується неоднорідністю. У горизонтальному напрямі це пов'язане переважно з впливом приток, склад води яких має сезонний характер. При великому об'ємі водосховища, значній його протяжності та відсутності бічних припливів іноді можна навіть простежити за складом послідовність змінень води залежно від сезону.

Газовий склад вод водосховищ формується під дією багатьох факторів. На основі спостережень за газовим режимом водосховищ Дніпра О.І.Денисовою встановлено, що на початку існування водосховищ у період їх становлення найбільший вплив на газовий режим має дно внаслідок бурхливих процесів розкладання рослинного і ґрунтового покриву затопленого ложа. При цьому велика кількість кисню (до 30%) витрачається на окиснення органічних речовин, змитих із затоплених територій. Це часто призводить до дефіциту кисню в придонних шарах води. На вміст у воді розчиненого CO_2 впливають в основному фотосинтез та інші біохімічні процеси.

Збіднення води на CO_2 відбувається також при виділенні її в атмосферу – у разі підвищення температури води в літній час і в денні години, це зумовлює сезонні і добові коливання CO_2 . Максимальні концентрації CO_2 у воді (до 60 мг/дм³) спостерігаються взимку. Відповідно до змін вмісту CO_2 змінюється і рН води, яке залежить від стану карбонатної рівноваги. Максимальні значення рН, які досягають 9,7, характерні для літнього періоду, мінімальні (7,0) – для зими.

Влітку дуже сильно змінюється газовий режим водосховищ. У цей період на склад розчиненого газу (здебільшого O_2 і CO_2) впливають не лише добові коливання температур і змінення структури водних мас, а й зміни біомаси синьо-зелених водоростей.

Масовий розвиток окремих представників живих організмів, до яких належать, зокрема, синьо-зелені водорості, спричиняє цвітіння води, яке є формою евтрофування, що свідчить про порушення екологічної рівноваги у водоймі. Найінтенсивніше це явище спостерігається у водосховищах у перші 3-4 роки після їх затоплення.

Синьо-зелені водорості (Cyanophyta) – це примітивний відділ фотосинтезувальних нижчих рослин, одно-, багатоклітинні та колоніальні водорості, які мають найчастіше синьо-зелений колір, зумовлений специфічним комплексом пігментів. Вони входять до складу планктону і бентосу прісних і солоних водойм, живуть в гарячих джерелах з температурою води до 80°C, на поверхні ґрунту, снігу в полярних областях і горах.

Сприятливими цвітінню води умовами є: 1) нестійкість екосистеми чи наявність факторів, які спричиняють порушення рівноваги в екосистемі

водойми; 2) підвищені концентрації біогенних речовин, переважно азоту і фосфору; 3) слабкий водообмін; 4) посилене прогрівання води.

Для розвитку синьо-зелених та інших водоростей важливим є не лише підвищення концентрації азоту і фосфору у воді, а й співвідношення між ними. Найінтенсивніше розвиток водоростей спостерігається при співвідношенні N:P = 20:1.

Майже для всіх створюваних водосховищ характерний процес цвітіння незалежно від географічних зон. Воно спостерігається у перші роки існування у 80% водосховищ, причому до цього призводять не лише синьо-зелені, а й інші типи водоростей. Наприклад, у північних районах цвітіння зумовлюється діатомовими водоростями. В процесі життєдіяльності водорості виділяють у воду органічні кислоти, амінокислоти, пептиди, полісахариди, ефірні масла, карбонільні сполуки, ендотоксин та інші біологічно активні речовини. Водорості, які загинули, осаджуються на дно, після чого розпадаються. При цьому у воду потрапляють феноли, меркаптани, аліфатичні кислоти та деякі інші сполуки, що робить воду непридатною для життя й отруйною для гідробіонтів.

Дослідження свідчать, що основна маса водоростей розкладається протягом першої декади. У цей період спостерігається максимальний темп накопичення легкоокиснюваних органічних речовин. В аеробних умовах протягом двох місяців мінералізується в середньому 70%, в анаеробних – 60% органічної речовини. В скупченнях синьо-зелених водоростей, які розкладаються (плями цвітіння), – вміст мінеральних форм біогенних речовин зростає в 5-10 разів, органічних – в 20-50 разів порівняно зі звичайною водою, яка «цвіте». Співвідношення C:N знижується в 4-5 разів (табл. 8.16).

У результаті впливу господарської діяльності людини в останні десятиліття цвітіння води відбувається не лише у водосховищах, а й у озерах і внутрішніх морях. Цей процес антропогенного евтрофування спостерігається в американських Великих озерах (Ері, Мічиган, Гурон, Верхнє), озерах Канади, Швеції, Швейцарії (Женевське, Цюріхське), Угорщини (Балатон), в Балтійському, Азовському і Чорному морях.

Для боротьби з цвітінням водойм запропоновані такі методи: продування водної товщі киснем, розведення рослиноїдної риби, вирощування очерету на мілководдях, застосування хімічних засобів (наприклад, мідного купоросу), обмеження надходження біогенних елементів у водосховища, очищення дна від загиблих водоростей тощо. Проте ефективність цих заходів, за винятком окремих випадків, недостатньо висока.

Склад води водосховищ значною мірою залежить від ступеня активності процесів самоочищення. *Самоочищення* – це сукупність усіх природних процесів у забруднених водах, які направлені на відновлення початкових властивостей і складу води. Потенційні можливості водойми до самоочищення зумовлюються такими процесами, як седиментація, розбавлення і розкладання складних органічних речовин.

Седиментація (осадо накопичення) у водосховищах у міру просування води до гребель призводить до її освітлення, зменшення кольоровості, мі-

Таблиця 8.16. Зміна вмісту біогенних і органічних речовин при масовому розвитку (цвітінні) і розкладанні синьо-зелених водоростей

Інгредієнт	Вміст, мг/дм ³			Відношення вмісту в плямі цвітіння і поза нею
	у зоні цвітіння води	у плямі цвітіння води	максимум	
NH ₄ ⁺	0,03-0,95	2,0-3,0	3,5	4-115
N _{орг заг}	0,8-4,2	10,0-55,0	125	30-150
N _{орг розч}	0,6-2,5	3,0-21,0	30	12-50
PO ₄ ³⁻	0,05-0,10	0,25-0,40	0,55	5-10
P _{орг заг}	0,25-0,42	0,5-4,8	8,9	20-35
P _{орг розч}	0,14-0,26	0,4-4,3	5,0	20-35
Перманганатна окиснюваність, мг/дм ³ щодо O ₂	10-22	25-80	245	10-25
Біхроматна окиснюваність, мг/дм ³ щодо O ₂ (фільтрована)	25-35	45-140	175	5-7
Біхроматна окиснюваність, мг/дм ³ щодо O ₂ (нефільтрована)	30-50	100-540	1135	20-40
C _{орг заг}	10-20	40-200	425	20-40
C _{орг розч}	9-13	17-50	65	5-7
C/N	6,0-8,5	4-5	3,5	0,4-0,6

нералізації та бактеріальної забрудненості. Водосховища діють як величезні відстійники. Відстій води сприяє також поступовому зменшенню запахів, які спричиняють процеси синтезу і розпаду органічних речовин.

Розбавлення для процесів самоочищення у водосховищах має менше значення, ніж для річок. Через те що водосховища мають обмежені можливості самоочищення за рахунок розбавлення, в них часто утворюються застійні зони, куди не потрапляють свіжі порції річкових вод. У таких зонах на глибині 3-5 м у придонних шарах виникає дефіцит кисню і ослаблюються процеси самоочищення.

Розкладання органічної речовини сприяє процесам самоочищення. Активну роль при цьому відіграють мікроорганізми. За рахунок своєї життєдіяльності вони окиснюють і мінералізують складні органічні сполуки, які перетворюються на мінеральні речовини, гази, воду. Чим більше гідробіонтів у воді, тим інтенсивніше можуть відбуватися процеси самоочищення. Важливе значення мають температура води, ступінь перемішування водних мас і насиченість киснем. Швидкість самоочищення в холодних водах Байкалу, Братського водосховища та інших водоймах Півночі і Сибіру набагато нижча, ніж у тепліших водах водосховищ Дніпра, Дону, Волги.

В наш час у багатьох водосховищах процеси самоочищення неспроможні підтримувати високу якість води внаслідок антропогенного забруднення. Специфіка водного режиму водосховищ сприяє накопиченню в них забруднювальних речовин. Часто в донних відкладах водосховищ утворюються зони з високою концентрацією токсичних речовин, які спричиняють процес вторинного забруднення. На процеси самоочищення суттєвий вплив має теплове забруднення, пов'язане з надходженням теплообмінних вод АЕС і ТЕС.

Водосховища Дніпровського каскаду. Водосховища Дніпровського каскаду розміщені в трьох природних зонах: мішаних лісів (Київське), лісостепу (Канівське і частково Кременчуцьке), степу (Кременчуцьке, Дніпродзержинське, Запорізьке або Дніпровське, Каховське) та мають певні гідроморфометричні характеристики (табл. 8.17).

Роль поверхневого стоку в формуванні режиму особливо відчутна у верхньому водосховищі (Київському), де акумулюється стік майже всіх великих приток дніпровського басейну – річок Березини, Сожу, Прип'яті, який формується в умовах вологого гумідного клімату, густої гідрографічної мережі, лісистості та заболоченості водозбору. Вниз по каскаду роль цього фактора поступово зменшується: якщо в Київському водосховищі річковий стік становить 28,9 км³, то в Канівському – 11 (р. Десна), в Кременчуцькому – 2,5 (сумарний стік усіх приток), в останніх менш ніж 6,1 км³. Одночасно зростає роль внутрішніх процесів у формуванні гідрохімічного режиму водосховищ.

Як зазначалося, суттєвих змін у мінералізації води і концентрації головних іонів при експлуатації водосховищ не спостерігається (табл. 8.18). Як видно, верхня межа мінералізації вниз по каскаду зростає від 380 мг/дм³ у Київському водосховищі, до 450 мг/дм³ у Каховському. В сучасних умовах порівняно з першими роками існування водосховищ нижня межа мінералізації води зросла в результаті впливу каскаду.

Домінуючим катіоном у воді Дніпра і його водосховищ є Ca²⁺, аніоном – HCO₃⁻. Абсолютний і відносний вміст інших іонів значно менший. Змішування у водосховищах річкових вод різної мінералізації привело до узагальнення хімічного складу води. Після спорудження каскаду водосховищ амплітуда коливання головних іонів зменшилась, нижня межа їх концентрації зросла, верхня – знизилась. Незважаючи на сезонні зміни концентрацій іонів у воді водосховищ, їх співвідношення для кожного водосховища залишається постійним і лише іноді змінюється при зміщенні карбонатної рівноваги та в місцях впадіння більш мінералізованих приток, які підвищують вміст Mg²⁺, Na⁺, K⁺, SO₄²⁻.

Іонний стік р. Дніпро підвищився на 5% порівняно з таким до зарегулювання, оскільки на вказану величину в середньому збільшилась мінералізація води.

До зарегулювання максимум іонного стоку припадав на весняний період (45%), коли і водний стік був максимальним. Після побудови каскаду водосховищ іонний стік розподіляється за сезонами рівномірніше, причому, незважаючи на різке скорочення водного стоку у весняний період, іонний

Таблиця 8.17. Основні характеристики водосховищ Дніпровського каскаду

Показник	Водосховище					
	Київське	Канівське	Кременчуцьке	Дніпродзержинське	Дніпровське	Каховське
Роки заповнення	1965–1966	1975–1976	1960–1961	1963–1964	1931–1934, 1947*	1955–1956
Напір води, м	11,5	10,5	17,0	12,6	35,4	16,5
Довжина водосховища, км	110	125	149	114	129	230
НПР, м БС	103,0	91,5	81,0	64,0	51,4	16,0
РНС, м БС	102,0	91,5	79,0	63,8	51,4	14,0
РМО, м БС	101,5	91,0	75,7	63,5	48,5	12,7
РПС, м БС	102,0	91,5	77,5	64,0	51,4	15,7
ФПР, м БС	104,0	92,7	82,4	66,0	51,4	18,0
Площа при НПР, тис. га	92,2	64,2	225,0	56,7	41,0	215,0
Площа мілководь (до 2 м), %	40	24	18	31	36	5
Повний об'єм при НПР, км ³	3,7	2,5	13,5	2,5	3,3	18,2
Робочий об'єм між НПР і РМО, км ³	1,2	0,3	9,1	0,5	0,8	6,8
Корисний (літній) об'єм між НПР і РНС, км ³	0,8	0,0	4,1	0,1	0,0	4,2
Корисний (зимовий) між РНС та РМО, км ³	0,4	–	2,5	–	–	–
Глибина при НПР, м: максимальна середня	15 4,0	12 3,9	24 6,0	14 4,3	45 8,0	32 8,4
Водообмін протягом року	12-13	17-18	2,5-4	18-20	12-14	2-3
Спрацювання рівнів, м	0,5-1,0	0,5	4,0-6,0	0,5	0,5-1,0	3,0-4,0
Довжина берегової лінії, км	520,0	411,0	800,0	360,0	470,0	896,0
Дамби і берегоукріплення, км	100,1	136,2	145,3	108,3	61,8	206,7
Характер регулювання стоку	сезонний	добовий	сезонний і річний	добовий	добовий	сезонний і річний

* Дніпровське водосховище заповнювалося двічі.

Таблиця 8.18. Граничні концентрації головних іонів і мінералізації води дніпровських водосховищ, мг/дм³

Водосховище	Роки	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ + K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Сума
Київське	1965–1967	23-68	2-24	8-26	60-235	7-32	4-25	122-380
	1981–1985	17-32	5-19	5-25	106-246	11-47	1-34	196-374
Канівське	1981–1985	31-77	5-20	9-59	106-217	19-43	11-59	198-396
Кременчуцьке	1961–1964	24-75	2-23	0-29	45-255	8-32	5-20	116-399
	1981–1985	29-67	5-28	3-40	109-220	17-54	11-31	220-420
Дніпродзержинське	1963–1965	27-74	1-12	0-27	92-231	8-30	5-13	132-358
	1981–1985	29-59	5-17	9-35	88-219	20-58	17-31	171-393
Запорізьке	1956–1960	20-74	1-32	1-34	73-210	8-61	15-30	109-450
	1981–1985	33-59	5-22	1-43	131-219	26-44	21-36	207-453
Каховське	1951–1959	22-73	3-20	1-30	42-255	9-62	5-31	120-460
	1981–1985	31-63	5-20	7-59	73-217	33-94	22-45	210-453

стік зменшився незначно. Пояснюється це тим, що навесні до греблі Каховського водосховища відтісняються високомінералізовані зимові води, які й надходять у пониззя Дніпра.

Контрольні питання до глави 8

1. Що зумовлює мінералізацію й особливості хімічного складу води озер?
2. Чому мінералізація озерних вод змінюється у значно ширших межах, ніж мінералізація річкових вод?
3. Як класифікуються озера в залежності від величини мінералізації?
4. Як біологічний кругообіг впливає на формування хімічного складу озерних вод?
5. Які основні фактори формують сольовий баланс озер?
6. Що таке гідрохімічна стратифікація і чим викликана її наявність?
7. Які основні фактори формують газовий режим озерних вод?
8. Назвіть основні особливості хімічного складу вод солонуватих і солоних озер.
9. Що таке мінеральні озера?
10. Назвіть основні закономірності формування гідрохімічного режиму водосховищ.

Глава 9

ОСОБЛИВОСТІ ХІМІЧНОГО СКЛАДУ ПІДЗЕМНИХ ВОД

Підземні води – це природні води, які залягають у земній товщі нижче поверхні землі. Підземна гідросфера зв'язана з поверхневою: чим ближче до поверхні землі водоносні горизонти, тим тісніше проходить водообмін. Він досить активний і є елементом загального кругообігу води в природі. Серед усіх типів підземних вод більшість дослідників виділяють два основних: ґрунтові та напірні (артезіанські) води. Особливу групу становлять мінеральні води.

9.1. Умови формування хімічного складу підземних вод

Стан води у гірських породах має багатоманітні форми і залежить від сил взаємодії, які виникають на межі системи порода-вода і зумовлюються складом порід, ступенем їх дрібнення і фізичних умов. Вода міститься у породі у вигляді надтонкої плівки, сорбованої на породі (гігроскопічна волога), тонких плівок, які огортають частинки твердих речовин (плівкова волога), рідини, яка заповнює капіляри у проміжках між окремими частинками породи, а також за досить великої кількості вологи – у капельно-струменевому стані, утворюючи підземні водойми значної потужності у вигляді водоносних шарів і тріщинних зон.

Розглянемо основні особливості, які визначають формування хімічного складу підземних вод.

1. Тісний контакт підземних вод з різноманітними породами і мінералами земної кори, який полегшує перехід елементів та їх сполук у розчин.

2. Наявність водотривких важкопроникних шарів порід, які відокремлюють певні горизонти підземних вод, що ускладнює, а часто й порушує водообмін між водоносними горизонтами. Це сприяє утворенню індивідуальності складу підземних вод.

3. Утрудненість зв'язку підземних вод з атмосферою і земною поверхнею.

4. Ослаблення біологічних процесів, які в підземних водах, на відміну від інших видів природних вод, обмежуються життєдіяльністю мікроорганізмів за винятком карстових районів.

5. Різка зміна фізичних умов (температури й тиску) з глибиною. На великих глибинах вода взаємодіє з породами при тиску в кілька сотень і тисяч атмосфер і часто при високих температурах (понад 100°C).

6. Зниження з глибиною вмісту кисню і встановлення з деякої глибини відновних умов, низького окиснювально-відновного потенціалу, створення середовища, яке сприяє розвитку анаеробних процесів.

Названі особливості визначають основні риси хімічного складу підземних вод, які наведено нижче.

1. Надзвичайна різноманітність хімічного складу вод. Підземні води можуть мати дуже своєрідний склад газів, до якого входять всі природні хімічні елементи. Наприклад, підвищені концентрації Fe^{2+} , Mn^{2+} , NO_2^- , NO_3^- , Ra^{2+} , H^+ , величезний вміст CO_2 , H_2S , CH_4 та ін. Співвідношення між головними іонами різноманітні, а склад води буває всіх класів, груп, типів.

2. Мінералізація підземних вод змінюється: від прісних до розсолів, сума іонів – від кількох десятків мг/дм^3 до 600-650 мг/дм^3 . Такий широкий діапазон зміни мінералізації (за винятком озер) не спостерігається серед інших видів природних вод.

3. Відсутність у більшості глибинних підземних вод чітко вираженого режиму хімічного складу за сезонами.

Різноманітність хімічного складу підземних вод і характер його розподілу в земній корі зумовлені історичним розвитком процесів виникнення вод у товщі гірських порід, їх динамікою, перетворенням їх складу при взаємодії з породами і під впливом життєдіяльності організмів.

Часто важко виявити генезис хімічного складу підземних вод. Насамперед це стосується джерела води. Води поділяються за походженням на фільтраційні, конденсаційні, ювенільні (з парів, що надходять з надр). Залежно від походження води її склад формується відповідно до циклу змін, які спостерігались протягом часу її існування під землею.

Роль порід як чинника мінералізації підземних вод залежить насамперед від складу порід.

Вивчаючи гідрохімічні особливості підземних вод, доцільно дотримуватися розподілу їх за вертикальними зонами, тобто враховувати відстань до атмосфери і поверхневих вод, а також умови фільтрування та промивання.

Згідно з гідрогеодинамічною класифікацією Ігнатовича, підземні води за глибиною залягання поділяються на три зони:

а) активного водообміну (верхня), води якої знаходяться вище місцевого базису ерозії, дренуються річками і сприймають вплив поверхневих вод, які фільтруються зверху; зони сприйнятливі до впливу кисню (грунтові води);

б) ускладненого водообміну (середня), яка є проміжною і, залежно від місцевих умов, відображає частково властивості верхньої і нижньої зон;

в) відносно застійних вод (нижня), ізолювану від впливу поверхневих: склад вод змінюється лише протягом геологічного часу.

9.2. Води зони аерації та ґрунтові води

У верхній частині земної кори найбільш поширені дві гідрофізичні зони, які розрізняються станом, умовами формування та циркуляції в них води. Це зона аерації та зона повного насичення водою.

Води зони аерації. Зона аерації розташована в самій верхній частині земної кори, від поверхні землі до рівня ґрунтових вод. У цій зоні значна частина пор заповнена повітрям із парами води. Деякий об'єм пор зайнятий фізично зв'язаною та капілярною водою. Під час атмосферних опадів і сніготанення через цю зону фільтруються гравітаційні води зверху вниз у вигляді окремих крапель і струминок.

За ступенем насиченості водою в розрізі зони аерації виділяються: рослинний шар, шар капілярної кайми, проміжний шар (рис. 9.1).

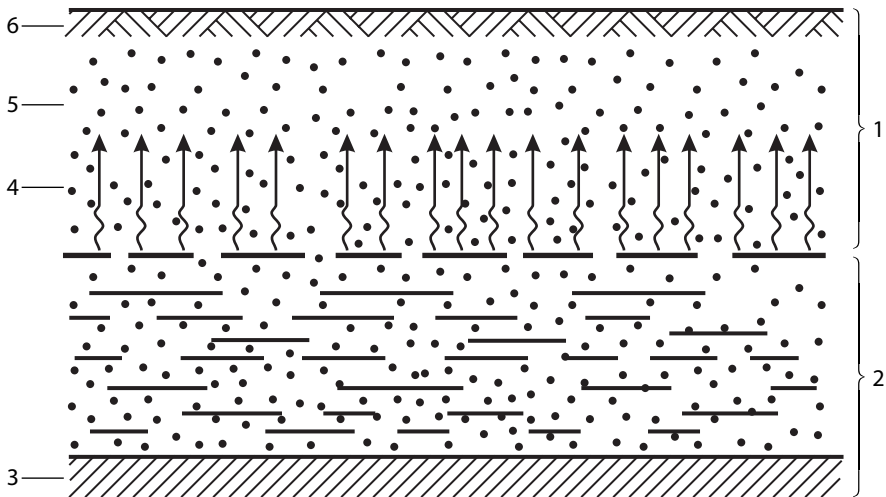


Рис. 9.1. Схема зони аерації:

1 — зона аерації; 2 — зона повного насичення; 3 — водотривка породи; 4 — шар капілярної кайми; 5 — проміжний шар; 6 — рослинний шар

Рослинний шар розташований у самій верхній частині зони аерації. Води тут переважно капілярні (капілярно-підвішений тип) і тісно пов'язані з атмосферою, містять велику кількість органічної речовини та мікроорганізмів і є джерелом живлення кореневої системи рослин.

Шар капілярної кайми розміщується над горизонтом ґрунтових вод. Утворюється цей шар внаслідок підйому вільної води з насиченої зони капілярними порами. Потужність капілярної кайми залежить від розмірів пор і визначається висотою капілярного підняття для даних порід. Положення капілярної кайми змінюється в часі залежно від коливання рівня ґрунтових вод.

Проміжний шар знаходиться між шаром капілярної кайми та рослинним

шаром. Тут значний об'єм пор і тріщин гірських порід заповнений повітрям із водяною парою.

У проміжному шарі можуть існувати ділянки, де гірські породи повністю насичені водою. Це специфічне гідрогеологічне утворення називається *верховодкою*, що являє собою перший від поверхні тимчасово існуючий горизонт безнапірних вод, який має вільну поверхню. Найчастіше вона утворюється на лінзах водотривких порід, що мають у плані обмежене розповсюдження (рис. 9.2). Іноді верховодка може утворюватися на шарах порід із меншою водопроникністю, ніж породи, які її оточують. Тривалість верховодки залежить від розмірів і потужності водотривких порід, які її підстеляють.

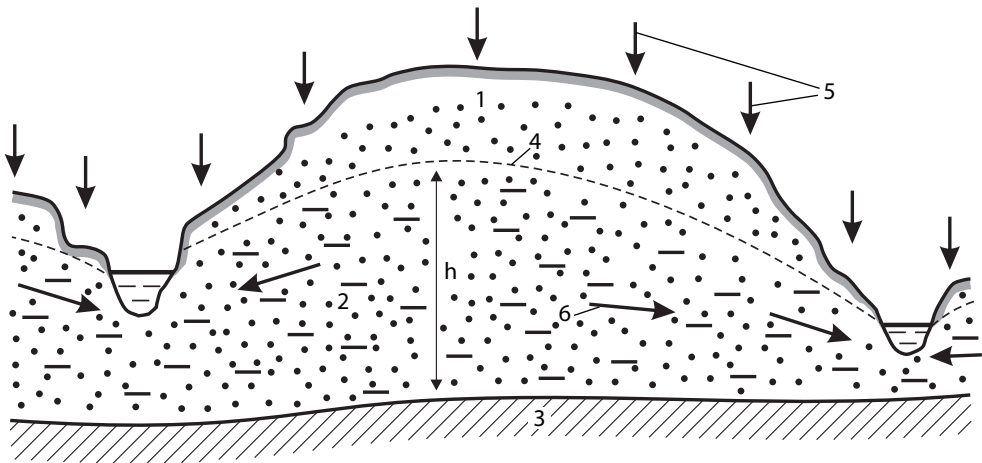


Рис. 9.2. Схема ґрунтового водоносного горизонту:

h – потужність ґрунтового водоносного горизонту; 1 – пісок сухий; 2 – пісок водоносний; 3 – нижній водотрив; 4 – дзеркало ґрунтових вод; 5 – атмосферні опади; 6 – напрямок руху ґрунтових вод

Основним джерелом живлення верховодки є атмосферні опади, а в районах інтенсивної діяльності людини – води антропогенного походження. Витрачається вона на випарування та транспірацію рослинами, частково – на розтікання до країв слабопроникних лінз. Якщо породи, які підстеляють верховодку, відносно водотривкі, деяка кількість води може просочуватися крізь них і йти на живлення ґрунтових вод.

Через слабку водозбагаченість, її непостійність, а також невисоку якість води верховодка здебільшого не може бути надійним джерелом водопостачання. У виняткових випадках, якщо немає інших джерел водопостачання, верховодка використовується для цілей питного водопостачання.

Ґрунтові води. *Ґрунтовими* називаються підземні води, які залягають на першому від поверхні землі досить витриманому по площі водотривкому шарі і утворюють постійно існуючий водоносний горизонт.

Ґрунтові води містяться головним чином у четвертинних відкладах і значно рідше в дочетвертинних. Вміщувальні породи, можуть бути найріз-

номанітнішого літологічного складу (гравій, пісок, суглинок, тріщинуваті скельні породи, закарстовані вапняки тощо), але всіх їх об'єднує те, що вони залягають на першому від поверхні водонепроникному шарі і не мають у покрівлі водотривких шарів. Останній факт визначає характерну особливість ґрунтових вод, яка полягає в тому, що живлення ґрунтових вод за рахунок інфільтраційних (а частково, можливо, і конденсаційних) процесів здійснюється на всій площі їх поширення.

Відносно однорідні за літологічним складом і фільтраційними властивостями пласти гірських порід, які містять у собі ґрунтові води, називаються *ґрунтовими водоносними горизонтами*.

Пласт, який вміщує ґрунтові води, насичений не на всю потужність і не перекривається водотривкими шарами. Рівнева поверхня такого водоносного горизонту називається *дзеркалом ґрунтових вод*. Водонепроникний шар, який підстеляє водоносний горизонт, називається *нижнім водотривом*. Відстань між дзеркалом ґрунтових вод і нижнім водотривом – потужність горизонту (рис. 9.2).

ґрунтові водоносні горизонти є безнапірними, з відкритою, вільною поверхнею.

Г.М.Каменський виділив дві зони ґрунтових вод за генетичними ознаками: вилуговування і континентального засолення.

ґрунтові води вилуговування формуються в зонах надлишкового зволоження чи помірно вологих, але за наявності добре проникливих порід, високої динамічності вод і активного дренажу. Загальна мінералізація ґрунтових вод цієї зони не перевищує 1 г/дм³, склад: $\text{HCO}_3 - \text{Na}$, $\text{HCO}_3 - \text{Ca}$. У південних районах зони надлишкового зволоження спостерігаються ґрунтові води складу $\text{SO}_4 - \text{Cl} - \text{Na}$, $\text{SO}_4 - \text{Cl} - \text{Ca}$ з мінералізацією більш ніж 1 г/дм³. Для цієї зони характерний підвищений вміст органічних речовин.

ґрунтові води континентального засолення формуються в умовах аридного клімату на територіях пустель, напівпустель і сухих степів. У цих районах спостерігається значно більша різноманітність хімічних типів вод. Трапляються прісні, солонуваті та солоні води гідрокарбонатно-сульфатні, сульфатні, сульфатно-хлоридні та хлоридні води. В умовах континентального засолення інтенсивно випаровуються поверхневі води, які в цих районах також відносно більш мінералізовані. Склад органічної речовини збіднений, у водах відбувається повніше розкладання органічних залишків.

Для ґрунтових вод характерна різноманітна мікрофлора. Поживним середовищем для неї є органічна речовина, розчинена у воді. Найінтенсивніше в цих водах розвиваються сапрофіти і бактерії гниття. Наявність бактерій у ґрунтових водах є головною причиною появи в них специфічних газових компонентів (H_2S , H_2 , CH_4 , CO_2 та ін.). Можуть навіть виникати невеликі скупчення газів, наприклад H_2S і CH_4 .

ґрунтові води України. Наведемо коротку характеристику ґрунтових вод України.

Зона мішаних лісів. Основною рисою цих вод є поширення гідрокарбонатного кальцієвого, гідрокарбонатного кальцієво-магнієвого і

гідрокарбонатного кальцієво-натрієвого типів. На загальному фоні гідрокарбонатних вод азональними є води гідрокарбонатно-хлоридні натрієво-кальцієві, поширені в межах північно-західної частини зони. Слід зазначити, що ці типи вод характеризуються підвищеним вмістом натрію. За величиною мінералізації (сума іонів) води в четвертинних відкладах зони мішаних лісів стають ультрапрісними та прісними (189-507 мг/дм³). За величиною загальної твердості води переважно помірно тверді. Але в межах Турійсько-Костопільської денудаційної рівнини на крейдовій основі у флювіогляціальних утвореннях води мають підвищену мінералізацію (723 мг/дм³) і твердість (8 ммоль/мг/дм³).

В окиснювальних чи відновлювальних умовах формуються слабкокислі чи кислі води з незначним вмістом біогенних елементів (фосфору, калію), за винятком азоту, алюмінію, силікатної кислоти, з великими концентраціями дво- і тривалентного заліза, підвищеною окиснюваністю та низькою мінералізацією з переважанням гідрокарбонатів над сульфатами і хлоридами. Води збагачені на органічні сполуки гумусового типу і мінеральні колоїди. Велика кількість органічних речовин у воді й у ґрунтах на окремих ділянках зумовлює нестачу у воді кисню, відновлювальне середовище і кислу реакцію. Це створює сприятливі умови для міграції та накопичення в ґрунтових водах і ґрунтових розчинах двовалентного заліза.

Лісостепова зона. У четвертинних відкладах лісостепової зони територіально поширені води в еолово-делювіальних, рідше – флювіогляціальних і алювіальних утвореннях. На значній території лісостепової зони в четвертинних відкладах поширені води чотирьох типів: гідрокарбонатні кальцієві, гідрокарбонатні кальцієво-магнієві, гідрокарбонатні змішанокатіонні та гідрокарбонатні кальцієво-натрієві. Переважають перші два типи. В західній частині зони в четвертинних відкладах поширені гідрокарбонатні кальцієві води. У східному напрямі у складі вод помітне переважання магнію. Тому в тій частині зони, в межах якої розміщується Український кристалічний щит, розвинуті вже гідрокарбонатні кальцієво-магнієві води. На схід, у тій частині зони, яка збігається з Середньоруською лісостеповою провінцією, поширені, як і на західних полях зони, води типового гідрокарбонатного класу. І лише в межах Південної лісостепової зони Подільської височини поширені води гідрокарбонатного кальцієво-натрієвого складу. За величиною мінералізації води четвертинних відкладів у межах лісостепової зони прісні. Сума розчинених у них речовин коливається незначно – від 529 до 790 мг/дм³. Лише на території Подільської височини переважають слабосолонуваті води (1201 мг/дм³). За вмістом лужноземельних металів вони вважаються твердими.

Хімічний склад ґрунтових вод формується в умовах окиснювальних умов і нейтральної реакції води. Середні значення рН становлять 7-7,8 при фонових рН 5,7-8,7. Отже, вміст водневих іонів в ґрунтових водах значно більший, ніж у поверхневих, що зумовлено більшими концентраціями вуглекислоти, яка не споживається в процесі фотосинтезу. Слід зазначити, що на всій території зони води мають переважно нейтральну реакцію (рН 7-7,2). Вміст вільної вуглекислоти в середньому в ґрунтових водах зони коливається від 12

до 22 мг/дм³, лише в межах північно-східного крила Дніпровсько-Донецької западини концентрації CO₂ різко підвищуються до 100-140 мг/дм³ при максимальних значеннях вугільної кислоти, які досягають 230-450 мг/дм³. Концентрації гідрокарбонатних іонів у водах значно коливаються, що пов'язане зі станом карбонатно-кальцієвої системи. Фонові значення іонів HCO₃⁻ визначаються в межах 25-900 мг/дм³, а середні – 310-600 мг/дм³.

Степова зона. На відміну від вод у четвертинних відкладах двох північних зон води степової зони характеризуються підвищеними абсолютними і відносними значеннями головних іонів. У зоні спостерігається зміння складу вод із просуванням у південних напрямках. В північній частині зони переважають гідрокарбонатно-сульфатні типові кальцієві чи натрієво-кальцієві води; трапляються тут також води гідрокарбонатно-сульфатно-хлоридні кальцієвого складу. В південній частині зони в четвертинних відкладах поширені води, в складі яких перше місце посідають сульфати, а в південних широтах – також хлориди. Серед катіонів переважають Na⁺, K⁺ чи Ca²⁺. В цій частині зони поширені води сульфатні натрієво-кальцієві чи кальцієво-натрієві, сульфатно-хлоридно-гідрокарбонатні змішаного катіонного складу, хлоридно-сульфатно-гідрокарбонатні кальцієві і хлоридно-сульфатні змішаного катіонного складу. За мінералізацією води четвертинних відкладів степової зони – солонуваті (1234-2565 мг/дм³), а в ряді випадків – солоні (3128-3317 мг/дм³), за вмістом лужноземельних металів – дуже тверді (9-30 ммоль/дм³). Серед переважно солонуватих дуже твердих вод, в яких домінують сульфати чи хлориди, азональними є прісні (650 мг/дм³), помірно тверді (4,7 ммоль/дм³) води алювіальних відкладів Нижньодніпровської області.

Хімічний склад ґрунтових вод формується за окиснювальних умов і слабколужного середовища. Але на відміну від поверхневих ґрунтові води менш лужні, а окисно-відновний потенціал нижчий. Слабколужні умови в ґрунтових водах пояснюються тим, що типоморфними елементами степового ландшафту є натрій, кальцій і гідроксильні іони, але це більш властиво ґрунтам і породам зони аерації, ніж для водовмісних порід. Оскільки формування хімічного складу ґрунтових вод степових ландшафтів мало залежить від ґрунтів і біологічного кругообігу, порівняно з вологішими землями, то легкорозчинних солей, які визначають типоморфність елементів, у водовмісних породах значно менше. Цим і пояснюється вища концентрація водневих іонів у ґрунтових водах і водах дочетвертинних відкладів порівняно з поверхневими. Середні значення водневого показника відрізняються незначно і дорівнюють 7,4-7,7. Фонові значення рН змінюються від 6,8 до 8,3. Отже, на відміну від зон мішаних лісів і лісостепової, ґрунтові води степової зони мають слабколужну чи лужну реакцію. Це і зумовлює особливості фізико-хімічних умов у ґрунтових водах степового ландшафту.

Амплітуда коливань у водах середніх концентрацій вільного діоксиду вуглецю в степовій зоні менша, ніж у лісостеповій, і становить 19-35 мг/дм³. За абсолютним вмістом CO₂ води цих зон приблизно однакові. Концентрації CO₂ і HCO₃⁻ лімітуються станом карбонатно-кальцієвої системи, інколи впливом антропогенних факторів. Фонові значення концентрацій CO₂ у водах

змінюються від 1-2 до 67 мг/дм³. Концентрації гідрокарбонатних іонів, які лімітуються карбонатно-кальцієвою рівновагою, у водах зони аналогічні їх концентраціям у водах лісостепової зони (340-830 мг/дм³). Проте спостерігається певна тенденція до підвищення вмісту НСО₃ у ґрунтових водах степової зони порівняно з лісостеповою і різке зростання (в 2-5 разів) порівняно із зоною мішаних лісів.

Кримська гірська країна. Ґрунтові води північної частини Кримських гір мають дуже різноманітний склад: сульфатно-хлоридний кальцієво-натрієвий; південні схили – гідрокарбонатний натрієво-кальцієвий; фонові мінералізація вод регіону змінюється від 150 до 20300 мг/дм³ (середня становить 604-6200 мг/дм³).

Карпатська гірська країна. Закарпатська рівнина характеризується сульфатно-хлоридним змішано-катионним складом; Вулканічні Карпати – гідрокарбонатно-хлоридним натрієвим; Передкарпаття – гідрокарбонатним кальцієвим. Мінералізація змінюється від 50 до 4250 мг/дм³ (середня дорівнює 494-769 мг/дм³).

9.2. Міжпластові (напірні) води

Міжпластовими водами називаються підземні води, що знаходяться у водоносних горизонтах (комплексах), які перекриті водотривкими пластами та мають гідростатичний напір. Цей напір проявляється в підйомі рівня води над покрівлю пласта при розкритті його свердловинами чи іншими видами виробок. За сприятливих геоструктурних і гідрогеологічних умов свердловини можуть фонтанувати.

Основна форма залягання напірних вод – *водонапірні (артезіанські) басейни*. У водонапірних басейнах виділяють три характерні ділянки: живлення; утворення напору; розвантаження (рис. 9.3 – див. кольорову вклейку). Ділянка живлення становить частину водонапірного басейну, в межах якої проходить інфільтрація поверхневих і атмосферних вод у пласт. У водонапірних басейнах з активною динамікою підземних вод ділянка живлення розташовується на найвищих гіпсометричних позначках. Ділянка утворення напору – це частина водонапірного басейну, де підземні води набувають напору. Тут на них діє тиск маси води, яка фільтрується в пласт у ділянці живлення, або тиск, створюваний іншими, зазначеними вище причинами. З ділянки утворення напору води рухаються до зон розвантаження, де, як правило, тиск найменший. Ділянка розвантаження – місце виходу пласта на поверхню землі на нижчих позначках, ніж ділянка живлення, або ділянці пласта, де води перетікають в інші водоносні горизонти. Особливо вирізняють штучні джерела розвантаження підземних вод, якими є водозабори.

Напірні води, як і ґрунтові, характеризуються різноманітністю хімічного складу. Звичайно розрізняють води прісні (з мінералізацією до 0,1‰), солонуваті (до 10‰), солоні (до 35‰), розсільні (понад 35‰). Мінералізація вод напірних горизонтів коливається від часток до 650‰.

Прісні води спостерігаються в ділянці живлення (інфільтрації вод поверхневого стоку в пласти), а також у зоні утворення напору, якщо для цієї зони характерний активний водообмін, тобто рух вод від ділянки живлення до ділянки розвантаження. За складом ці води становлять системи $\text{HCO}_3 - \text{Ca}$, $\text{HCO}_3 - \text{SO}_4 - \text{Ca}$, $\text{SO}_4 - \text{HCO}_3 - \text{Ca}$ і близькі до складу поверхневих. Часто вони містять мікроелементи з низькими концентраціями (Sr, Li, Mn, Fe, Si, Al, Ni та ін.), а також іноді радіоактивні елементи. Органічна речовина прісних напірних вод за видовим складом близька до ґрунтових. Видів бактерій менше, ніж у ґрунтових водах, вміст органічного вуглецю коливається в межах 15-30 мг/дм³.

У прісних напірних водах розчиняються гази повітряного походження (O_2 , N_2 , CO_2 , H_2 , благородні гази), значно менше – інші (H_2S , CH_4).

Солонуваті води різноманітніші за хімічним складом. Вони утворюють всі основні класи – гідрокарбонатний, сульфатний, рідше – хлоридний. Різноманітний і катіонний склад: переважають катіони Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ . У водонапірних басейнах солонуваті води залягають у зоні уповільненого водообміну, трапляються на різних глибинах залежно від геологічної будови регіону. В газовому складі цих вод порівняно з прісними зменшується частка компонентів атмосферного походження і збільшується вміст газів глибинного і мікробіологічного генезису (H_2S , CO_2). Поблизу нафтових і газових покладів солонуваті води містять підвищені кількості CH_4 , C_2H_6 та інші вуглеводневі компоненти.

Солоні та розсільні води займають основний об'єм підземної гідросфери. За генезисом це води високої мінералізації переважно седиментаційні і змішані, рідше – інфільтраційні розсоли вилуговування легкорозчинних солей (NaCl , KCl , CaCl_2 тощо). При формуванні розсолів початковою може бути як морська похована вода, так і інфільтраційна чи змішана. Солоним і розсільним водам відповідає у підземній гідросфері зона найбільш утрудненого водообміну, який має цикл майже мільйони років. Підземний стік у цій зоні виявляється лише в масштабах геологічного часу. Води високої і надвисокої мінералізації (іноді до 500-600 г/дм³) характерні для закритих гідрогеологічних структур.

Серед аніонів тут переважає Cl^- , серед катіонів – Na^+ і Ca^{2+} , загалом домінують хлориди натрію. Винятком є розсоли з високою солоністю (понад 300‰), в яких переважає кальцій і магній. Найчастіше підземні розсоли спостерігаються у найбільш занурених частинах водонапірних басейнів (глибини 3-5 тис. м).

Підземні води у відкладах до четвертинного періоду на території України. Зона мішаних лісів. У межах цієї зони безпосередньо під четвертинними відкладами підземні води залягають у породах, різних за віком, генезисом і складом. У Волинському і Новгород-Сіверському Поліссі – це мергельно-крейдова товща сенон-турону, в Житомирському – докембрійські кристалічні породи, в Київському і Чернігівському – утворення палеогену.

За складом ці води гідрокарбонатні кальцієві. У всіх випадках другим серед катіонів у водах є магній, проте його вміст становить 18-24% і ли-

ше в одному випадку – у водах мергельно-крейдової товщі сенон-турону Новгород-Сіверського Полісся вміст цього іона досягає 27%, що дає змогу характеризувати води як гідрокарбонатні кальцієво-магнієві. За величиною мінералізації води дочетвертинних відкладів зони мішаних лісів прісні (335-578 мг/дм³), а на території нехарактерній для дочетвертинних відкладів інших територій лісостепової зони (70 мг/дм³, що становить 24%-екв).

Аналіз територіального розподілу вод різного складу свідчить, що води гідрокарбонатного кальцієвого типу більш поширені на західних ділянках зони. В напрямі південного сходу в складі вод зростає вміст іонів Mg²⁺ чи Na⁺, що добре видно на тріщинних водах докембрійських порід Українського щита. В цьому ж напрямі дещо зростає і мінералізація. Втім чіткої закономірності в розподілі типів вод та їх мінералізації в межах лісостепової зони не спостерігається, хоча зазначають, що у західній частині зони поширені тверді води, а в східній переважають помірно тверді. Крім того, на східній околиці зони, в крейдових відкладах, поширені тверді води гідрокарбонатного кальцієвого складу і відносно підвищеної мінералізації (580 мг/дм³).

Хімічний склад пластових вод формується за окиснювальних умов, нейтрального або слабколужного середовища. Органічні і мінеральні кислоти нейтралізуються внаслідок підвищених концентрацій кальцію, натрію, магнію, калію. На більшій частині території зони формуються нейтральні води із середніми значеннями рН 7-7,1, а фонові значення коливаються в межах 6,4-7,9. Лише у водах ділянки Волинської височини Західно-Української провінції й у водах південної частини Дністровсько-Дніпровської провінції води слабколужні із середніми значеннями водневого показника 7,3-7,6. У цілому ці води містять більшу кількість водневих іонів, ніж ґрунтові.

За концентраціями вільного діоксиду вуглецю у водах зону можна поділити на три частини. Найменші середні і фонові концентрації CO₂ трапляються у водах Лівобережно-Дніпровської провінції (3-9,5 мг/дм³), найбільші – у водах Середньоруської лісостепової провінції (155 мг/дм³). У водах Західно-Української і Дністровсько-Дніпровської провінцій середні концентрації звичайно становлять 16-26 мг/дм³. Загалом у водах зони середні значення цього інгредієнта змінюються від 1-2 до 400 мг/дм³. Вміст гідрокарбонатних іонів стабільний у підземних водах всієї зони і в середньому коливається від 310 до 430 мг/дм³. Найнижчі концентрації цих іонів фіксують у водах Західно-Української провінції, Середньоруської лісостепової. Фонові значення змінюються від 100 до 660 мг/дм³. Однією з особливостей гідрохімічних умов у водах підчетвертинних відкладів є підвищені порівняно з ґрунтовими водами концентрації іонів амонію і нітритів та нижчі концентрації нітратних іонів. Це може бути пов'язане з тим, що в напірних водах менше кисню, ніж у ґрунтових, аж до утворення на окремих ділянках анаеробних умов, які гальмують процеси нітрифікації.

Степова зона. На території зони водовмісні породи, які залягають під четвертинним покривом, досить різноманітні за віком, генезисом і складом. Тут широко представлені породи понтичного, меотичного і сар-

матського ярусів, докембрійські кристалічні породи, утворення полтавські, харківські, бучацькі. В районі Донбасу поширені кам'яновугільні відклади, а в Причорномор'ї – кимерій-куяльницькі. В цілому у степовій зоні в дочетвертинних відкладах, як і в четвертинних, поширені води 4-5- і навіть 6-компонентного складу. В південній частині зони поширені води, в складі яких переважає сульфатний чи хлоридний іон. Катіонний склад їх змішаний. За мінералізацією води північної частини степової зони прісні (864-980 мг/дм³), слабо солонуваті (1053-1355 мг/дм³) і навіть солоні (3130 мг/дм³). У південній частині зони – переважно солонуваті (1056-2650 мг/дм³). Азональними є води, пов'язані з понтичними, меотичними і сарматськими відкладами Нижньодніпровської і Присивасько-Приазовської областей. Це прісні (340-397 мг/дм³), помірно тверді (3,5-3,7 ммоль/дм³) води відповідно гідрокарбонатно-хлоридного магнієво-кальцієво-натрієвого і карбонатно-хлоридного магнієво-кальцієво-натрієвого і гідрокарбонатного кальцієво-натрієво-магнієвого складу.

Низькі концентрації водневих іонів у водах зумовлюються високими концентраціями катіонів, які в сполученні з аніонами слабих кислот (силіцієвої, вуглекислої, органічних) формують слабколужну реакцію. Основним постачальником катіонів є гірські породи, які вилуговуються водами, оскільки, на відміну від поверхневих, підземні розчини не пов'язані з ґрунтами і процесами, які протікають у верхній зоні ландшафту (біологічними, біохімічними, засолення, фотосинтезу тощо). Середні статистично оцінені значення водневого показника у водах звичайно спостерігаються в межах 7,4-7,5, зростаючи у водах Дунайсько-Дністровської провінції до 7,8 і знижуючись у лівобережній частині Дністровсько-Дніпровської північностепової провінції до 7,3. Фонові значення рН становлять 6,8-8,5. У цілому зазначені води більш лужні, ніж води четвертинних відкладів.

Розподіл концентрацій вільного діоксиду вуглецю у воді подібний за характером до розподілу в ґрунтових водах. Максимальні середні концентрації СО₂ в обох типах вод відзначають у лівобережній частині зони і правобережній частині Причорноморської південностепової провінції (відповідно 18-30 і 13-18 мг/дм³). Як і в ґрунтових водах, найменший вміст СО₂ спостерігається в межах Причорноморсько-Приазовської південностепової провінції (8 мг/дм³), лівобережної частини Причорноморської південностепової провінції (5 мг/дм³) і лівобережної частини Дністровсько-Дніпровської північностепової провінції (8 мг/дм³). Така схожість розподілів СО₂, Са²⁺, НСО₃ і рН пов'язана з близькими умовами формування карбонатно-кальцієвої системи у водах четвертинних і підчетвертинних відкладів, які визначаються лише геолого-тектонічними, гідрогеологічними і кліматичними факторами, однаковими для обох типів вод. Це доводить, що ґрунти та біологічні процеси у верхній зоні степового ландшафту майже не впливають на хімічний склад підземних вод.

Фонові значення концентрацій СО₂ у водах, які перебувають під впливом концентрацій інших елементів карбонатно-кальцієвої системи, змінюються

від 1-2 до 60 мг/дм³. У цілому концентрації CO₂ у водах підчетвертинних відкладів нижчі, ніж у ґрунтових. Для гідрокарбонатних іонів, навпаки, характерні різко підвищені концентрації (в 1,5 раза) порівняно з водами четвертинних відкладів, хоч особливості розподілу зберігаються незмінними. Середні концентрації HCO₃⁻ зазвичай становлять 270-400 мг/дм³, набуваючи максимальних значень у водах Лівобережно-Дніпровської і Донецько-Донської північностепових провінцій (410-440 мг/дм³).

Кримська гірська країна характеризується водами гідрокарбонатними кальцієвими з підвищеним вмістом сульфатів (20%) у відкладах палеогенового віку. Мінералізація вод змінюється від 250 до 1100 мг/дм³ при середніх її значеннях 388-546 мг/дм³.

Карпатська гірська країна. Для Передкарпаття характерний гідрокарбонатний типовий кальцієво-натрієвий склад міжпластових вод; для лівобережжя верхів'я Дністра – гідрокарбонаті кальцієві води; мінералізація вод змінюється від 45 до 5200 мг/дм³ при середній 465-2596 мг/дм³. У Гірських Карпатах трапляються гідрокарбонаті кальцієво-магнієві натрієві води із середньою мінералізацією 366-551 мг/дм³ і фоновою – 20-6400 мг/дм³. У Вулканічних Карпатах переважають гідрокарбонаті змішанокатіонні води, причому в межах Солотвинської западини трапляються хлоридно-гідрокарбонатні натрієві води з мінералізацією 80-4400 мг/дм³ при середній 812-1096 мг/дм³. Пластові води Закарпатської западини характеризуються типовим змішаним аніонним складом з мінералізацією від 100 до 5600 мг/дм³ при середньому значенні 1265 мг/дм³.

9.3. Мінеральні води

Мінеральними називаються *природні води*, які внаслідок специфічних особливостей складу (фізичних і хімічних) сприятливі для організму людини, мають лікувальні властивості. Одними з перших серед природних вод їх почали вивчати на хімічний склад.

Термін «мінеральні води» досить умовний, оскільки всі природні води містять мінеральну (звичайно найбільшу) і органічну частини. Цей термін увійшов у практику і вживається стосовно лікувальних вод. Утім, його не треба ототожнювати з поняттям високомінералізованих вод. Величина мінералізації є важливим критерієм у понятті «мінеральні води», проте мінеральні води бувають і з дуже малою мінералізацією (наприклад, марціалні залізисті води).

Характеристиками лікувальних мінеральних вод, крім мінералізації, є наявність у складі характерних компонентів, а також специфічні фізичні властивості. Найважливіші в бальнеологічному відношенні ознаки води: 1) величина мінералізації; 2) особливості іонного складу; 3) газовий склад (розчинені та спонтанні гази); 4) вміст деяких (фармакологічно важливих) мікроелементів; 5) радіоактивність; 6) величина рН; 7) температура.

Один із варіантів оцінки мінеральних вод наведений у табл. 9.1.

**Таблиця 9.1. Основні критерії оцінки мінеральних лікувальних вод
(за В.В.Івановим і Г.О.Невраєвим)**

Критерій	Назва вод	Значення показника
Загальна мінералізація, г/дм ³	Слабкої мінералізації	2,0-5,0
	Середньої мінералізації	5,0-15
	Високої мінералізації	15-35
	Розсольні	35-150
	Міцнорозсольні	> 150
Вміст CO ₂ (H ₂ CO ₃ + CO ₂), г/дм ³	Слабковуглекислі	0,5-1,4
	Вуглекислі середньої концентрації	1,4-2,5
	Сильновуглекислі	> 2,5
Вміст H ₂ S _{заг} (H ₂ S + HS), 10 ⁻³ г/дм ³	Слабкосульфідні	10-50
	Сульфідні середньої концентрації	50-100
	Міцні сульфідні	100-250
	Дуже міцні сульфідні	>250
рН	Сірководневі	6,5
	Сірководневі сульфідні	6,5-7,5
	Гідросульфідні	7,5
Вміст As, 10 ⁻³ г/дм ³	Арсенисті	0,7-5,0)
	Міцні арсенисті	(5,0-10,0
	Дуже міцні арсенисті	>10,0
Вміст Fe (Fe ²⁺ + Fe ³⁺), 10 ⁻³ г/дм ³	Залізисті	20-40
	Міцні залізисті	40-100
	Дуже міцні залізисті	> 100
Вміст Br ⁺ , 10 ⁻³ г/дм ³	Бромні	25
Вміст J, 10 ⁻³ г/дм ³	Йодні	5
Вміст H ₂ SiO ₃ + SiO ₃ , 10 ⁻³ г/дм ³	Кременисті	50
Вміст Ra, 10 ⁻³ г/дм ³	Слабкорадієва	10 ⁻¹¹ -10 ⁻¹⁰
	Середньорадієва	10 ⁻¹⁰ -10 ⁻⁹
	Сильнорадієва	> 10 ⁻⁹
Вміст Rn, мКи/дм ³	Слабкорадоніві	5-40
	Радонові	40-200
	Високорадоніві	> 200

Продовження табл. 9.1

Критерій	Назва вод	Значення показника
Реакція води, рН	Сильнокислі	3-3,5
	Кислі	3,5-5,5
	Слабокислі	5,5-6,8
	Нейтральні	6,8-7,2
	Слабколужні	7,2-8,5
	Лужні	> 8,5
Температура, °С	Холодні	< 20
	Теплі (слабокотермальні)	20-35
	Гарячі (термальні)	35-42
	Дуже гарячі (високотермальні)	> 42

Підземні мінеральні води у більшості випадків представлені мінеральними джерелами, які самовиливаються під гідростатичним тиском або напором газів. У наш час мінеральні води часто виводять на поверхню штучно, за допомогою бурових свердловин. Мінеральні джерела належать як до глибинних вод, так і до вод, які сформувались у порівняно неглибоких шарах землі.

Умови формування хімічного складу води мінерального джерела важко з'ясувати. Проте незалежно від походження води, вона, перш ніж вийти на денну поверхню, має пройти складний шлях пустотами і тріщинами у земній корі, взаємодійні з різноманітними породами. Рідко трапляються випадки, коли хімічний склад джерела формується цілком за рахунок глибинного походження; більшою мірою він або стосується порід осадочного походження або частково комбінується з ними. Отже, вони в процесі міграції збагачуються різноманітними компонентами, які часто не мають нічого спільного з початковим складом (рис. 9.4 – див. кольорову вклейку).

Іонний склад. Мінеральні води надзвичайно різноманітні як за величиною мінералізації, так і за концентраціями та відношенням між іонами.

Мінеральні води терапевтичного значення мають помірну мінералізацію (у межах концентрацій питного сприйняття), навпаки, мінеральні води для ванн мають підвищену мінералізацію, але таку, яка не перевищує 120-150 г/дм³.

З наведених показників видно, що різниця температур між холодними і гарячими водами становить 20°C. Межі температурних норм встановлено згідно зі сприйняттям людського організму. Теплими називають води з температурою, нижчою температури тіла людини, гарячими – води, які досягають можливих меж температури організму, і дуже гарячими – води, які мають температуру, вищу від граничної для організму.

Взаємозв'язок між хімічним складом води і складом порід та гідрогеологічними умовами дає змогу зробити деякі узагальнення щодо територіаль-

ного розташування мінеральних вод. О.І.Дзенс-Литовський і Н.І.Толстїхін розробили карту-схему мінеральних вод на сучасній території країн СНД, на якій виділено три групи (провінції) мінеральних вод.

- I. Група гідрокарбонатно-кальцієвих і магнієвих (рідше карбонатно-натрієвих) холодних і теплих вод.
- II. Група натрієвих вод змішаного аніонного складу, термальних, часто – слабомінералізованих, які газують азотом.
- III. Група солоних вод, сильно мінералізованих, часто холодних, практично безгазових або таких, що газують азотом у поверхневих шарах чи метаном у глибших.

Кожна провінція, відокремлена за складом води і геологічними умовами, подрібнена на гідрохімічні ділянки, райони, зони, поля чи фації.

Перша провінція розташована на південних і умовно на північно-східних околицях Росії, в Середній Азії. В геологічному відношенні вона пов'язана з альпійською складчастою зоною з молодою тектонікою і проявами вулканізму, що зумовлює значні виходи газових струменів. Джерела мають температуру, яка рідко перевищує 20-40°C, як правило, газують CO₂ вулканічного чи метаморфічного походження. До цих вод належать радіоактивні джерела, а також найвідоміші мінеральні джерела: Кисловодський нарзан, П'ятигорський нарзан, Єсентуки, Боржомі.

Друга провінція охоплює центральну і периферійну частини альпійської складчастої зони, іноді виходячи за її межі. Їй відповідає проміжне положення між провінціями I-III: спостерігається зв'язок як з виверженими і сильно зміненими осадовими породами, так і з осадовими мало зміненими. Формується хімічний склад цих вод на значних глибинах (2-3 тис. м), тому більшість вод належить до термальних. Серед газів переважає азот у сукупності з благородними. У деяких районах у джерелах з'являються CH₄ і H₂S. Радіоактивність води цієї провінції різна.

Третя провінція характеризується високомінералізованими водами, в яких переважають Cl⁻ і SO₄²⁻. Вона найпоширеніша й суттєво відрізняється від перших двох розвинутими потужними товщами соленосних і гіпсоносних осадових порід, які сильно мінералізують воду. Води приурочені до великих і малих гідрогеологічних басейнів відкритого і закритого типу. Низька температура води свідчить, що води піднімаються з невеликих глибин. Для багатьох мінеральних джерел характерний зв'язок з соленосними куполами. Гази джерел складаються переважно з H₂, CH₄, іноді H₂S. У складі вод домінує Cl і Ca, трапляються інші класи.

Один із варіантів схематизації мінеральних вод наведений на рис. 9.5.

Мікроелементи. Концентрації мікроелементів у мінеральних водах, як правило, підвищені порівняно з іншими природними водами. Для багатьох з них визначено біологічну роль, але для значної частини мікроелементів їх фізіологічне значення для організму людини ще не повністю вивчене. Мікроелементи за бальнеологічними властивостями поділяють на чотири групи:

1) елементи з вираженою фармакологічною дією (Fe, Co, As, I, Br, B), бальнеологічний вплив яких безумовний; елементи з точно визначеним зна-

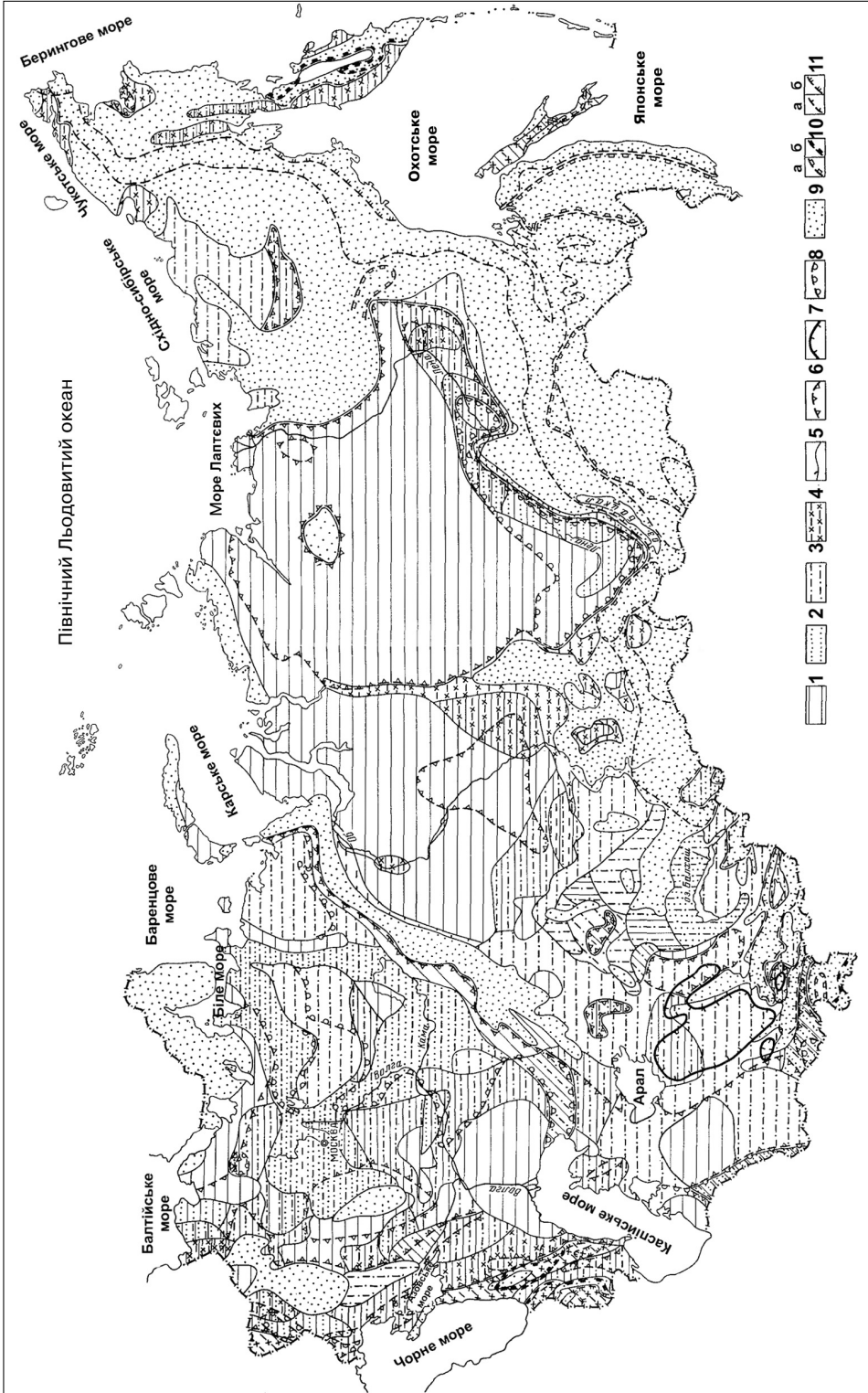


Рис. 9.5. Схематична карта розповсюдження мінеральних вод на території СНД (за Л.Яроцьким)
(умовні позначення див. на наступній сторінці)

ченням в обмінних, переважно гормональних і ферментативних процесах в організмі (I, Fe, Cu, Mo, Zn, Co, Mn, можливо, Na, Ba і Cd), для яких немає точних кількісних оцінок при використанні їх у мінеральних водах;

2) елементи, токсичні для людини (As, Pb, Se, Hg), вміст яких повинен нормуватися при вживанні людиною згідно з нормами питної води;

3) елементи, виявлені в тканинах і рідинах організму, біологічну роль яких до цього часу точно не визначено (Ti, Zn, Cs, Ge та ін.).

В.В.Іванов та Г.О.Невраєв розрізняють вісім основних бальнеологічних груп вод:

- 1) без специфічних компонентів і властивостей;
- 2) вуглекислі;
- 3) сульфідні (сірководневі);
- 4) залізисті, арсенисті та з високим вмістом Mn, Cu, Al;
- 5) бромисті, йодисті;
- 6) з високим вмістом органічних речовин;
- 7) радонові;
- 8) кременисті.

При загальнішому підході групи 2-8 об'єднують в єдину групу – води специфічного складу.

Мінеральні води без специфічних компонентів і властивостей мають бальнеологічний вплив на організми людини за рахунок загального сольового складу і мінералізації. Газовий склад в основному азотний і метановий. За хімічним складом ці води переважно хлоридні та сульфатні з мінералізацією води від 2 до 150 г/дм³. Характерні типи: московський, іжевський, баталінський тощо.

Умовні позначення до рис. 9.5.

Території суцільного поширення солонуватих мінеральних вод:

- 1 – хлоридної групи;
- 2 – сульфатної групи;
- 3 – хлоридно-сульфатної та хлоридно-сульфатно-гідрокарбонатної груп;
- 4 – хлоридно-гідрокарбонатної і гідрокарбонатної груп.

За наявності в розрізі мінеральних вод різних груп – штрихування комбіноване. Штрихування горизонтальне – мінеральні води містяться в горизонтально залягаючих осадових породах, штрихування похиле – в осадових породах гірничо-складчастих ділянок, штрихування вертикальне – в зонах вивітрювання магматичних і метаморфічних порід.

Кордони:

- 5 – між площами з різними групами мінеральних вод;
- 6 – поширення мінеральних вод розсолів;
- 7 – поширення слабомінералізованих термальних вод пластів;
- 8 – поширення сірчановодневих вод.

Території лише локального поширення мінеральних вод:

9 – переважно слабомінералізованих холодних залізистих, радонових і деяких інших;

- 10 – кордон поширення проявів вуглекислих вод:
а) гідрокарбонатно-кальцієвих; б) складнішого складу.

- 11 – кордон поширення термальних джерел (крім інших типів мінеральних вод):
а) слабомінералізованих; б) з різною мінералізацією.

Вуглекислі води найбільш цінні і поширені. Лікувальний ефект забезпечується високою концентрацією CO_2 (понад 500 мг/дм^3 для пиття і понад 1400 мг/дм^3 для ванн). Склад різноманітний, часто домінує іон HCO_3^- . Мінералізація вод від часток до 90 г/дм^3 . Характерні типи: «Боржомі», «Нарзан».

Сульфідні (сірководневі) води. Виділяються за наявністю вільного сірководню та гідросульфідного іона. Використовується переважно для ванн. Згідно з нормами вміст загального сірководню в них має перевищувати 10 мг/дм^3 . У кислому середовищі присутній переважно H_2S , у лужному – HS^- . Сірководень у повітрі дуже нестійкий і окиснюється з утворенням H_2O і SO_2 . Діоксид сірки є джерелом формування сульфатних іонів у атмосфері.

Сульфідні мінеральні води характеризуються великою різноманітністю хімічного складу, мінералізації та концентрації загального сірководню. Серед них трапляються гідрокарбонаті, сульфідні, хлоридні води. Мінералізація сульфідних вод може досягати гранично високих значень – понад 500 г/дм^3 .

Залістисті, арсенисті води та води з високим вмістом Mn, Al, Cu, Zn та інших металів. Лікувальна дія цих вод зумовлюється вмістом наведених мікроелементів та деяких інших. Норма для залістистих вод становить 20 мг/дм^3 щодо Fe, арсенистих – $0,7 \text{ мг/дм}^3$ щодо As.

Арсенисті води містять арсен у формі арсенистої кислоти H_2AsO_3 , та її іонів HAsO_3^{2-} і H_2AsO_3^- , арсенатні у формі арсенатної кислоти H_3AsO_4 та її іонів HAsO_4^- і $\text{H}_2\text{AsO}_4^{2-}$. Найпоширеніші дві бальнеологічні групи вод – вуглекислі арсенисті та кислі арсенатні, які спостерігаються на Кавказі, Закарпатті, Далекому Сході та Уралі.

Характерною особливістю групи арсенистих вод є їх висока газонасиченість ($3,5\text{-}9,0 \text{ г/дм}^3$). У газовому складі переважає CO_2 ($95\text{-}100\%$), містяться азот і благородні гази. В аніонному складі домінують гідрокарбонати і хлориди, в катіонному – натрій. Максимальний вміст As виявлено у синьогірських водах $60\text{-}70 \text{ мг/дм}^3$. У вуглекислих водах у парагенетичному зв'язку з арсеном завжди перебуває бор. Його вміст у більшості випадків становить понад 50 мг/дм^3 , іноді досягає 2 г/дм^3 (Синьогірськ). Арсенисті води іноді є одночасно кременистими, залістистими та йодно-бромними.

Бромисті та йодисті води вважаються кондиційними при концентрації броміду не менш за 25 мг/дм^3 і йоду не менш за 5 мг/дм^3 . Використовуються як для пиття, так і для ванних процедур. Це переважно хлоридні натрієві, натрієво-кальцієві та кальцієво-натрієві солоні та розсолні води глибоких водоносних горизонтів, де в газовому складі домінує метан і азот. Йодобромні води спостерігаються на Північному Кавказі, в Сибіру, Середній Азії, Україні.

Мінеральні води з високим вмістом органічних речовин. Найтиповішою є вода «Нафтуса» (Трускавець), яка відома вже понад сто років. Основний бальнеологічний ефект, який створюють ці води, пов'язаний, імовірно, з впливом на організм людини комплексу розчинених у воді органічних речовин переважно нафтового походження. Води цього типу є також в Азербайджані та Росії.

У межах курорту Трускавець виявлено сім видів мінеральних вод, які розрізняються за мінералізацією і сольовим складом. Серед них є ультрапрісні, солоні та розсолні води.

Радонові води. До них належать мінеральні води, вміст радону в яких перевищує 5 мКі/дм^3 . Виділяють дві групи радонових вод за загальним складом: прісні та солонуваті киснево-азотні гідрокарбонатного і сульфатного складу і води ускладненого складу, які містять інші бальнеологічні компоненти. До останньої групи належать широковідомі п'ятигорські, цхалтубські, білокурихінські радонові води.

Взагалі радіоактивні мінеральні води мають особливе значення. За О.М.Овчинніковим, вони поділяються на чотири групи.

- I. Радонові води, які містять переважно еманачію радію (еманачія – виділення радієм газу радону), яка безперервно виділяється при радіоактивному розпаді радію, причому еманачія міститься значно більше, ніж необхідно для рівноваги з радієм. Концентрація радію не перевищує 10^{-11} г/дм^3 . Радіоактивність радонових вод описується кількісними оцінками (див. табл. 9.1).
- II. Радієві води містять еманачію у кількості меншій, ніж це необхідно для рівноваги з радієм, при вмісті радію більш ніж 10^{-11} г/дм^3 . Це переважно глибокі артезіанські води.
- III. Радоново-радієві води містять радону значно більше, ніж 10^{-11} г/дм^3 (наприклад, води курортів Карлові Вари, Кисловодськ).
- IV. Уранові води містять урану понад $3 \cdot 10^5 \text{ г/дм}^3$.

Кременисті терми – гарячі води з температурою понад 35°C , які містять не менш ніж $50 \text{ мг/дм}^3 \text{ H}_2\text{SiO}_3$. Часто в цих водах підвищені концентрації й інших лікувальних компонентів. Виділяють азотні, азотно-метанові, метанові та вуглекислі кременисті терми. Багато різновидів цих вод спостерігається на Північному Кавказі (райони Грозного, Нальчика), у межах Тянь-Шаню, Курило-Камчатської області й інших складчастих зон.

Часто мінеральні води містять специфічні компоненти у такій великій кількості, що стає рентабельним їх видобування і переробка. Тоді такі води вважаються промисловими. З них у різних країнах добувають кухонну сіль, йод, бром, бор, літій, рубідій, германій, уран та інші речовини.

Гази. Розчинені у воді в підвищених концентраціях гази є однією з важливих особливостей мінеральних вод. Вони характеризують не лише їх лікувальні властивості, а й геохімічні та геологічні умови формування їх складу залежно від умов залягання. В.І.Вернадський вважав наявність газів однією з важливих характеристик природних вод, поділяв їх на води кисневі, вуглекислі, азотні, метанові, сірководневі та водневі.

В.В.Іванов виділяє для лікувальних мінеральних вод приблизно такі самі групи газів: 1) сірководнево-вуглекислі; 2) вуглекислі; 3) азотно-вуглекислі; 4) азотні; 5) метанові; в тому числі азотно-метанові та сірководнево-метанові.

Крім газів, які перебувають у розчиненому стані, у воді мінеральних джерел одночасно містяться гази у спонтанному стані, тобто у вигляді най-

дрібніших дисперсних часточок (емульсій, бульбашок) й у вигляді невеликих струменів, які безперервно або іноді виділяються з води. Спонтанні гази свідчать про насиченість ними води. За походженням вони або виділились із води внаслідок зниження їх парціального тиску при наближенні до поверхні, і в цьому випадку вони за генезисом пов'язані з іонним складом, або приєднались у вигляді самостійних газових струменів до води на шляху її пересування.

Кисень присутній лише у незначних кількостях у водах, безпосередньо пов'язаних з поверхнею землі. Азот міститься як у поверхневих, так і в глибинних водах. Води, які містять CH_4 (та деякі вуглеводи), майже завжди перебувають у спонтанному стані.

Найбільше значення у мінеральних лікувальних водах мають CO_2 і H_2S . Вміст CO_2 для води більшості мінеральних джерел часто досягає великих кількостей. Це пов'язане зі значною розчинністю CO_2 у воді, а також поширеністю вуглецю в земній корі. Наприклад, у джерелі Святого Маделена (Уельс) міститься $4,0 \text{ г/дм}^3$ вільного CO_2 , у воді Кукинської свердловини (Читинська обл.) $3,4 \text{ г/дм}^3$, у воді Дарасунської свердловини – $2,9 \text{ г/дм}^3$, у воді Кисловодського джерела (сульфатне № 8) – $1,8 \text{ г/дм}^3$.

При виході на поверхню вода джерел з таким великим вмістом CO_2 кипить від газу, що бурхливо виділяється і значна кількість якого перебуває у спонтанному стані. Виділення мінеральними джерелами часто стає настільки значним, що цей газ уловлюють і зріджують у балонах. Наприклад, п'ять найбільш багатих на CO_2 джерел Кавказу виділяють протягом року в цілому понад 2 тис. т CO_2 , який використовується для бальнеологічних цілей.

Іншим важливим газом у мінеральних водах є сірководень. Утім, концентрація його значно нижча, ніж CO_2 , тому вміст H_2S становить близько $50\text{--}100 \text{ г/дм}^3$ і вважається вже досить значним. Пояснюється це тим, що у більшості випадків походження сірководню пов'язане не з вулканізмом, а з процесом відновлення сульфатів; крім того, H_2S має меншу хімічну стійкість, ніж CO_2 , легко зв'язується з металами – окиснюється. Значні кількості H_2S виявлено, наприклад, у воді Талганського джерела, в якому концентрація вільного H_2S становить 346 мг/дм^3 , у воді Тиретської свердловини (Іркутська обл.) загальний вміст $\text{H}_2\text{S} + \text{HS}^-$ становить $0,68 \text{ г/дм}^3$, Шиховської свердловини – 341 мг/дм^3 щодо H_2S і 20 мг/дм^3 щодо HS^- , у воді Краснокамської свердловини 900 мг/дм^3 щодо H_2S .

Мінеральні води України. На території України спостерігаються провінції:

1) вуглекислих вод зон молоді магматичної діяльності у внутрішніх Карпатах;

2) азотних, азотно-метанових і метанових вод артезіанських басейнів, крайових прогинів і складчастих ділянок. Ця найпоширеніша провінція включає зону сірководневих вод, розвинутих уздовж західної окраїни Руської платформи;

3) радонових киснево-азотних вод масивів кристалічних порід у межах Українського кристалічного масиву.

Води без специфічних компонентів і властивостей. Лікувальні властивості цієї групи вод зумовлюються іонним складом та мінералізацією. Переважають сульфатні та хлоридні, натрієві та кальцієво-натрієві води дуже широкого діапазону мінералізації від 1-3 до 250-300 г/дм³ і більше. Газовий склад їх азотний (киснево-азотний) іноді метановий, температура від 1-6°C до 60-70°C, реакція середовища від слабкокислої до лужної. Ці води мають дуже широке лікувальне призначення і використовуються як питні лікувальні, лікувально-столові води, а також для зовнішнього застосування. Розташування родовищ мінеральних вод України наведені на рис. 9.6 (див. кольорову вклейку).

Вуглекислі води. Це один із найцінніших різновидів мінеральних вод, який використовують у лікувальній практиці, дуже поширений у Закарпатській області, переважно у межах внутрішніх Карпат і зони Вигорлат-Гутинського вулканічного хребта (рис. 9.7 – див. кольорову вклейку).

Виявлено такі аналоги широковідомих родовищ вуглекислих вод, як Нарзани, води боржомського, есентукського типів, і вуглекислі води на зразок «Арзні».

Води на зразок «Нарзану» найбільш поширені серед українських вуглекислих вод. Значні резерви вод цього типу розташовані поблизу Ужгорода, у Рахівському районі Закарпатської області. Вони мають невелику мінералізацію (1-3 г/дм³), вміст вуглекислого газу коливається від 0,8 до 2,9 г/дм³.

Джерела на зразок «Боржомі» зосереджені переважно у Мукачівському і Свалявському районах Закарпатської області. Найбільш значні родовища експлуатуються курортами і заводами розливу мінеральних вод «Поляна Квасова», «Лужанський», «Плосківський». Мінеральний склад вод даного різновиду майже цілком представлений содою (4,3-11 г/дм³). У мінеральному складі цих вод виявлено підвищений вміст таких біологічно активних іонів, як фтор і бор.

Найбільші родовища мінеральних вод на зразок «Єсентуків» (5,9-10,5 мг/дм³) зосереджені в Хустському районі Закарпатської області. За хімічним складом води гідрокарбонаті натрієві (сода).

Води на зразок «Арзні» відрізняються від інших типів вуглекислих вод хлоридним, натрієвим складом і високою мінералізацією. У Закарпатті вони відомі в долинах р. Уж і її приток. Мінералізація води досягає 16 г/дм³, у сольовому складі переважає хлорид натрію.

Вуглекислі води наведених типів містять підвищену кількість (порівняно з прісними водами) йоду, фтору, бору, а місцями – також органічної речовини та сірководню. Розчинені в цих водах гази на 90-99% представлені вуглекислою.

Сульфідні води. Районом скупчення основних родовищ сульфідних мінеральних вод на території України є південно-західна частина Волино-Подільського артезіанського басейну в межах приграничної зони південно-західного краю Руської платформи і Передкарпатського прогину від кордону з Польщею до м. Чернівці.

У південній частині зони поблизу м. Немирів Львівської області розташовується найбільше джерело міцних сульфідних вод з вмістом сірководню

60-156 мг/дм³. За хімічним складом вода є сульфатного, кальцієво-натрієвого типу з мінералізацією близько 2,7 г/дм³. Відомі також джерела в цьому регіоні поблизу с. Шкло і с. Щербинці.

У південній частині зони розвитку сульфідних вод біля с. Щербинці Чернівецької області розташоване також родовище сульфідних мінеральних вод, з вмістом сірководню 35-52 мг/дм³, за складом сульфатно-натрієвих вод з мінералізацією 3,1 г/дм³.

Води залізисті й арсенисті. Залізисті лікувальні мінеральні води на території України трапляються не часто. Вони відомі переважно в межах гірськоскладчастої зони Карпат, у зоні розвитку вуглекислих мінеральних вод (селища Келечина і Кобилецька Поляна). Арсенисті води обмежено поширені (біля с. Кваси Рахівського району).

Води з високим вмістом органічних речовин. До цієї групи мінеральних вод належить вода відомого джерела «Нафтуса» на курорті Трускавець Львівської області, а також джерела березівських мінеральних вод у районі Харкова. Вище вже було розглянуто основні компоненти складу цього типу вод (див. рис. 9.7).

Радонові води поширені в районі Українського кристалічного масиву (міста Полонне, Житомир, Коростишів, Біла Церква, Умань, Звенигородка, Знам'янка) (див. рис. 9.7). Вміст радону у водах коливається в межах 10⁻⁹-10⁻⁸ г/дм³, за складом води гідрокарбонатно-кальцієво-магнієві з мінералізацією 1-3 г/дм³. Високі концентрації радону спостерігаються в районі міст Біла Церква, Миронівка, Хмільник.

Отже, лікувальні мінеральні води (з урахуванням вод без специфічних компонентів, які тут не розглядалися) є майже в усіх областях України. Найбільшу кількість джерел виявлено в Передкарпатті, Закарпатті й Криму.

Деякі мінеральні води використовують як освіжаючий столовий напій, який сприяє підвищенню апетиту і вживається замість прісної води, без будь-яких медичних показань. Але при цьому треба пам'ятати, що використовувати як столовий напій мінеральні води можна при хлоридно-натрієвому типі з мінералізацією не вище ніж 4-4,5 г/дм³, для гідрокарбонатних вод з мінералізацією близько 6 г/дм³. Інші типи мінеральних вод, а також наведені, але з вищою мінералізацією, обов'язково вживаються під контролем лікаря, оскільки вони фізіологічно дуже активні.

Тому часто на етикетках розливої мінеральної води для споживачів позначають її призначення: лікувальна, лікувально-столова, столова. Води на кшталт «Оболонської», «Житомирської», «Черкаської» та ін., що розливають в основному у великих містах, є питними газованими прісними водами, так званими природними столовими водами, які можна вживати без обмежень.

Згідно з державним стандартом України (ДСТУ-878-93) «Води мінеральні питні», який набув чинності з 1 січня 1995 р., залежно від мінералізації, наявності біологічно активних компонентів і застосування мінеральні питні води поділяються на:

- 1) лікувально-столові;

- 2) лікувально-столові змішаного складу;
- 3) природні столові води.

У зв'язку з дефіцитом чистих прісних вод в Україні спостерігається зростання випуску природних столових вод.

9.5. Промислові води

Промисловими називаються природні підземні води, які містять у розчині корисні хімічні компоненти або їх сполуки в кількостях, які забезпечують їх рентабельний видобуток і переробку. З промислових вод добувають йод, бром, кухонну та глауберову солі, соду тощо. Промисловий інтерес викликають води, які мають підвищену концентрацію бору, літію, рубідію, германію, урану, вольфраму та інших речовин. У багатьох державах світу промислові підземні води є основним джерелом отримання йоду. Понад 70% виробництва бору забезпечується за рахунок промислових вод.

Промислові води приурочені найчастіше до глибоких частин великих гідрогеологічних структур, переважно до зон уповільненого та дуже уповільненого водообміну. У структурно-тектонічному відношенні такі системи відповідають синеклізам і западинам давніх платформ, а також передгірним прогинам і міжгірним западинам. Промислові води зустрічаються в породах найрізноманітнішого геологічного віку, складу та походження.

Характеризуються вони і дуже великими напорами. На окремих ділянках п'єзометричні рівні їх у свердловинах встановлюються близько поверхні землі і навіть виливаються на денну поверхню.

Особливості розподілу і нагромадження промислово цінних компонентів у підземних водах визначаються насамперед величиною їх мінералізації та хімічним складом. За мінералізацією промислові води належать переважно до солоних вод і розсолів із концентрацією солей 250 г/дм³ і більше. За хімічним складом вони найчастіше хлоридні натрієві, хлоридні натрієво-кальцієві. Найбільш поширені у природі бромні та йодо-бромні води. Вміст йоду в них змінюється від слідів до 80 г/дм³ і більше, бромну – від декількох мг до 10 г/дм³, калію – до 20 г/дм³ і більше.

Вміст бору в промислових водах підвищується зі збільшенням їх загальної мінералізації, а вміст йоду, як правило, не залежить від ступеня мінералізації води. Високі концентрації йоду, бромну, літію, рубідію, вольфраму та інших елементів зустрічаються і в менш мінералізованих водах.

Із розчинених газів у промислових водах зустрічається метан, значно менше – вуглеводи, вуглекислота, сірководень тощо.

На сьогодні загальноприйнятої класифікації промислових вод немає, а оцінку підземних вод для промислових цілей прийнято визначати з урахуванням мінімально допустимих концентрацій елементів і відповідно давати назви водам: бромна, йодна, літієва тощо.

Серед численних мінералізованих вод і розсолів вирізняються три основні їх типи із промисловими концентраціями елементів: 1) пластово-порові

та пластово-тріщинні розсоли артезіанських басейнів платформ, передових прогинів і межигірських западин; 2) тріщинно-жильні та пластово-жильні вуглекислі води альпійських гірсько-складчастих ділянок; 3) термальні води зон сучасного вулканізму.

Аналіз матеріалів з геології та гідрогеології окремих артезіанських басейнів України дає змогу вважати цю територію досить перспективною для розшуків і видобутку підземних промислових вод. Такі перспективи є у Дніпровсько-Донецькому артезіанському басейні, у Передкарпатті, Запоріжжі. Протягом декількох століть використовуються підземні розсоли кухонної солі в межах Бахмутської котловини – Артемівське, Слов'янське та інші родовища на Донбасі.

9.6. Термальні води

Умови формування підземних термальних вод слід розглядати з погляду теорій формування підземних вод взагалі. У цьому плані більшість учених вважає, що основні запаси підземних термальних вод формуються в результаті інфільтрації атмосферних опадів або за рахунок вод морського генезису, тобто основними теоріями їх формування є інфільтраційна та седиментаційна. Частка ювенальних вод незначна й її врахування можливе лише в окремих випадках, зумовлених тектонічними факторами.

Джерелом тепла для всіх термальних вод є регіональне теплове поле. Лише для високотемпературних вуглекисло-водневих, вуглекислих, сірководнево-вуглекислих, азотно-вуглекислих і метанових парогідротерм, як вважають В.М.Швець і С.Р.Крайнов, додатковим джерелом тепла є високоентальпійний флюїд, що надходить з мантиї, або кондуктивний нагрів від неглибоко залеглих магматичних осередків.

Джерелами розчинених речовин є в основному породи, які містять воду, а також речовини, перенесені інфільтраційними та морськими водами.

Процеси формування складу термальних вод мають деякі специфічні риси, пов'язані з факторами температури й тиску. Ученими доведено, що вода у формі пари на великих глибинах не існує. Кипіння високотемпературних вод, що супроводжується пароутворенням і дегазацією, виникає тільки в приповерхневих умовах при різкому зниженні тиску й збереженні високої температури. При цьому компоненти речовинного складу парогідротерм розподіляються між паровою і рідкою фазами і в останній збільшується концентрація солей. Конденсат пари має низьку мінералізацію.

Існують декілька класифікацій термальних вод за їх хімічним та газовим складом, зокрема, класифікація В.В.Іванова та В.І.Кононова, що доповнює класифікацію В.В.Іванова, яку наведемо нижче.

1. Сірководнево-вуглекислі гідротерми (парогідротерми), приурочені до активних вулканічних апаратів і вміщують, крім H_2S і CO_2 , також HCl , HF , SO_2 та інші гази. Температура парогазових струменів у кратерах активних вулканів досягає $700^\circ C$; мінералізація – 35 г/кг, склад SO_4 , $Cl-SO_4$, рідше Cl ;

pH низький. У катіонному складі переважають Fe, Al, NH₄. Відмічаються унікальні води з pH = 0,2-0,5 і мінералізацією понад 500 г/кг, Cl-Na складу (Донакільська западина виконана товщею евапоритів).

2. Вуглекисло-водневі парогідротерми зустрічаються в океанічних рифах і в зонах їх прилягання до континентальних структур. Крім H₂, що міститься в значних, а іноді переважаючих кількостях, у парогідротермах, наявні CO₂, H₂S, N₂ та ін. Вуглекисло-водневі парогідротерми, що знаходяться в базальтах океанічної кори, у підводних умовах є в основному морськими водами. На континенті – це маломінералізовані (< 1,0 г/дм³), слабколужні води з підвищеним вмістом SiO₂ і перевагою SO₂, HCO₃ і Na.

3. Вуглекислі парогідротерми у сфері впливу активних вулканічних осередків мають температуру від 180°C до 350°C і, мінералізацію нижче 1,0 г/дм³; HCO₃ або SO₄-HCO₃ склад. У родовищах з перевищенням у гідротермах не пари, а води вони мають, Cl-Na склад і мінералізацію до 5,0 г/дм³. Там, де розвинуто евапоритові товщі (Солтон-Сі в Каліфорнії), мінералізація високотермальних вуглекислих вод досягає 305 г/кг.

4. Унікальні розсоли сульфатного калієво-натрієвого складу виявлено в кальдері Бачано поблизу Рима. Вони приурочені до вулканогенних товщ та евапоритових формацій тріасу, що вміщують сульфідні мінерали. Їх мінералізація досягає 356 г/кг, а температура на глибині 1400 м становить 210°C. Найчастіше зустрічаються субнейтральні (pH = 6-8), гідрокарбонатні натрієві вуглекислі терми з мінералізацією нижче 5,0 г/дм³. Рідше відомі сульфатні і хлоридні терми. Для багатьох вуглекислих терм змішаного складу характерна присутність H₂S.

5. Азотно-вуглекислі парогідротерми й гідротерми – це в основному лужні води з Eh від 0 до 250 мВ. Парагідротерми з температурою 180-200 °C формуються в зонах глибоких тектонічних порушень, мають HCO₃-Na або SO₂-Na склад з мінералізацією до 1,5 г/дм³ і pH = 9. У районах сучасного вулканізму острівних дуг вони мають здебільшого Cl-Na склад з мінералізацією 1,0-6,0 г/дм³ (Долина Гейзерів і Паужетка на Камчатці). Азотно-вуглекислі гідротерми з температурою на виході 30-100°C мають невелику (менше 3,0 г/дм³) мінералізацію і строкатий аніонний склад, а серед катіонів переважає Na.

6. Азотні терми, також в основному лужні (pH = 8-10), на глибині близько 2 км мають температуру до 150 °C, а на виході – нижче точки кипіння. За хімічним складом – строкаті (HCO₃, SO₄ або Cl). Типовим представником, азотних HCO₃-Na вод є маломінералізовані (< 1,0 г/дм³), лужні (pH = 8) гідротерми Рейк'явіка.

7. Метанові та азотно-метанові термальні води широко розвинуто в молодих крайових і внутрішніх прогинах, неотектонічних западинах і в чохлах палеозойських платформ. Їх поширення підкоряється загальній гідрогеохімічній і часовій зональності.

8. У периферичних і верхніх частинах артезіанських басейнів термальні води, як правило, прісні або солонуваті (до 10,0 г/дм³), азотні (іноді з домішкою CO₂ і H₂S), SO₄-HCO₃-Cl і HCO₃-Na складу.

9. У глибоких частинах артезіанських басейнів зустрічаються азотно-метанові та метанові води Cl-Na-Ca типу з підвищеним вмістом I, Br та інших цінних мікрокомпонентів. Температура цих вод змінюється від 50 до 200°C: і більше, рН = 5-9, Eh = 0-250 мВ.

На території України термальні води розповсюджено в Дніпровсько-Донецькому, Причорноморському, Волино-Подільському артезіанських басейнах і гідрогеологічних провінціях Донецької складчастої зони та складчастої зони Українських Карпат. Український щит являє собою зону поширення холодних вод, оскільки води з температурою 20°C залягають на глибинах 1400 м і більше, де дебіти свердловини практично безводні.

Контрольні питання до глави 9

1. Назвіть основні особливості формування хімічного складу підземних вод.
2. Назвіть основні риси хімічного складу підземних вод.
3. Чому при вивченні гідрохімічних особливостей підземних вод дотримуються їх розподілу за вертикальними зонами?
4. Назвіть основні фактори, які впливають на формування хімічного складу вод зони аерації.
5. Назвіть основні фактори, які впливають на формування хімічного складу ґрунтових вод.
6. Назвіть основні фактори, які впливають на формування хімічного складу міжпластових вод.
7. Що таке мінеральні води?
8. Назвіть основні типи мінеральних вод, поширених на теренах України.
9. Які основні бальнеологічні групи виділяють у мінеральних водах?
10. Які мінеральні води називають столовими?

Глава 10

ГІДРОХІМІЯ МОРІВ І ОКЕАНІВ

Вода океану є складною багатокомпонентною хімічною системою. Вона містить багато хімічних сполук у розчиненому стані і в складі колоїдів, завислих речовин і численних живих організмів. Хімічні речовини надають океанічній воді особливих фізичних властивостей, які суттєво впливають на циркуляцію цих речовин, створюють необхідні умови для існування живих організмів, життєдіяльність яких і біохімічне окиснення відмерлої органічної речовини призводять до змін сольового і газового складу води. В океан безперервно надходять хімічні сполуки з материків, атмосфери, надр Землі, і океан стає джерелом солей, які повертаються в атмосферу і на материки.

10.1. Походження солей в океані

Походження сольової маси та її склад зумовлені такими факторами: 1) надзвичайно різноманітним складом океанічної води, оскільки Світовий океан, збираючи різні за складом води земної поверхні і дренуючи горизонти підземних вод, акумулює всі відомі в природі хімічні елементи; 2) вміст в океанічній воді надзвичайно великої кількості солей, яка оцінюється в $56,3 \cdot 10^{15}$ т при об'ємі Світового океану $1,37 \cdot 10^9$ км³; 3) досить постійний у часі та однорідний у різних частинах океану і за глибиною основний склад океанічної води, що зумовлюється безперервним водообміном між окремими частинами океану.

Аніонний склад океанічної води за походженням пов'язаний переважно з речовинами, які виділялися з надр Землі (при дегазації мантиї), в той час як катіонний склад в основному – з процесом хімічного вилуговування водою вивержених порід. Проте в історії формування хімічного складу вод океану (протягом мільярдів років) ще багато невстановлених рис.

Найбільші припущення містяться в гіпотезах щодо першого періоду існування океану: про кислу природу води первинного океану завдяки кислотному характеру деяких газів, що виділялись з надр Землі. Втім, доречно припустити, що протягом раннього періоду історії Землі, коли не було кори вивітрювання, первинна кірка базальтів, піддаючись вилуговуванню водою і кислими газами, нейтралізувала останні. Утворені при вилуговуванні гідросилікати кальцію і магнію, які потрапляли в океан, внаслідок гідролізу

утворювали слабколужну реакцію. Цьому ж сприяла і наявність у первинній атмосфері аміаку.

Не зовсім зрозуміло походження солоності первинного океану, оскільки загальна кількість води в ньому протягом історії Землі змінювалась. Відомий геохімік О.П.Виноградов вважав, що суміш пари і води з газами при дегазації мантії, ймовірно, була вже у початковий період порівняно схожою з сучасною, через це океанічна вода завжди була не прісною, а мала певну солоність. У дальшому на склад вод океану впливало багато атмосферних і континентальних процесів.

З установленням на Землі окиснювальної атмосфери, тобто стійкої присутності в ній кисню, настав дуже важливий етап у формуванні хімічного складу океану. В його водах з'явилися іони, які містять кисень (сульфатні, нітратні, нітритні та ін.).

Дальший розвиток хімічного складу води океану проходив шляхом накопичення в ньому розчинних продуктів, які утворювалися при хімічному вивітрюванні алюмосилікатів і надходили з надр Землі. З головних іонів у розчині накопичувались хлоридні, сульфатні іони та іони натрію, магнію і калію. Іони кальцію утворюють з гідрокарбонатними і карбонатними іонами порівняно малорозчинні сполуки, тому величезні маси карбонату кальцію, особливо після періоду кембрію (близько 500 млн років тому), осаджувались на дно океанів і морів у вигляді вапняків. На дні внутрішніх морів в умовах сухого клімату накопичувалась також велика кількість кальцію у вигляді гіпсу. Тому кальцій, незважаючи на велику поширеність у гірських породах, після появи сульфатних і гідрокарбонатних іонів мав в океані другорядне значення.

Крім продуктів хімічного вивітрювання алюмосилікатів, у міру утворення морських осадових порід з материковим стоком в океан, почали надходити солі осадових порід у вигляді іонів, які повторно повертались Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- (циклічні солі).

Близько 200 млн років тому, наприкінці палеозою (за даними щодо складу солей висохлих давніх морів) хімічний склад океану в основному сформувався і став досить близьким до сучасного.

Сучасний склад головних іонів океанічної води відносно стабільний. Між прибутком і видатком солей в океані існує динамічна рівновага, яка залежить від взаємодії океану з рядом зовнішніх факторів (материк, надра Землі, атмосфера), а також від низки процесів в океані.

Баланс іонного складу води океану складається з двох основних частин.

Прибуткова частина: 1) материковий стік; 2) продукти дегазації мантії на дні океану; 3) вітровий привнос (еоловим шляхом); 4) розчинення осадів на глибинах і дні океану; 5) десорбція із завислих речовин.

Видаткова частина: 1) випадіння в осад; 2) відокремлення морів і окремих заток; 3) вітровий винос з бризками води і випаровування з водної поверхні; 4) просочування морською водою мулів і порід дна; 5) адсорбція завислими речовинами й опадами.

З океану постійно вилучаються і одночасно надходять до нього розчинені речовини в результаті перерозподілу їх у водах океану. Наприклад, вилучення з води ряду елементів при асиміляції їх організмами й одночасне виділення при біохімічному розпаді відмерлих організмів. Суттєво впливає також на перерозподіл розчинених речовин в океані надходження солей з льоду при його таненні і втрачання їх при замерзанні.

Хімічний баланс океану свідчить, що склад океанічної води мінливий. Проте визначити загальну тенденцію цих змін для величезної маси розчинених речовин в океані неможливо. Сольова маса океану, яка становить $56 \cdot 10^{15}$ т, настільки велика порівняно з окремими елементами балансу, що необхідно сотні тисяч років, щоб були помітні її зміни. Так, порівнюючи загальну кількість хлоридних іонів в океані $3097 \cdot 10^{12}$ т (табл. 10.1) з кількістю їх, яка виноситься щорічно річками $228 \cdot 10^6$, можна розрахувати, що для зміни під впливом існуючого материкового стоку вмісту хлоридних іонів в океанічній воді хоча б на 0,2 г/кг, тобто на величину граничної точності аналітичного визначення концентрації цих іонів, необхідно близько 200 тис. років.

Таблиця 10.1. Сольова маса океанічної води стосовно води масою $1600 \cdot 10^{15}$ т

Іон	Маса, 10^{12} т	Іон	Маса, 10^{12} т
Cl^-	30 976	HCO_3^-	205
Na^+	17 232	Br^-	106
SO_4^{2-}	4321	H_3BO_3^-	43
Mg^{2+}	2077	Sr^{2+}	22
Ca^{2+}	653	F^-	2
K^+	619		
Всього 56 256			

Для окремих морів, як правило, складають баланси хімічних компонентів за тими складовими, які можна обчислити (табл. 10.2, за А.П.Цуриковою, 1971, і табл. 10.3, за Б.О.Скопінцевим, 1979).

Таблиця 10.2. Сольовий баланс Азовського моря, 10^3 т/рік

Стаття надходження і витрат	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$\text{Na}^+ + \text{K}^+$	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	Σ_i
Надходження							
Річковий стік	1944	660	1595	6088	3504	1482	15372
Атмосферні опади	80	24	104	281	214	62	765
Приплив із Сиваша	93	231	1878	63	495	3399	6099
Приплив із Чорного моря	7488	20 904	173 160	5928	43 056	305 760	556 296
Всього	6905	21 819	176 737	12 360	47 269	310 643	578 433

Продовження табл. 10.2

Стаття надходження і витрат	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ + K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Σ _i
Витрата							
Стік у Чорне море	8058	20 382	173 484	8058	44 556	300 042	554 580
Стік у Сиваш	238	588	4942	224	1274	8568	15 834
Випаровування	—	—	—	—	—	—	—
Всього	8296	20 970	178 426	8282	45 830	308 610	570 414
Різниця між надходженням і витратою	1309	849	1689	4078	1439	2033	8019

Таблиця 10.3. Баланс деяких компонентів хімічного складу води Чорного моря, 10⁶ т/рік

Стаття надходження і витрати	Cl ⁻ + Br ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺
Надходження					
Річковий стік	5,6	11,6	54,9	17,5	3,4
Атмосферні опади	—	—	—	—	—
Приплив з Босфору	3435	480,9	25,1	73,2	229,5
Приплив з Азовського моря	338	50	8,90	9,0	22,9
Всього	3779	543	89	100	256
Витрата					
Стік у Босфор	3433	483,6	66,4	84,1	233,8
Стік в Азовське море	322	45,4	6,3	7,9	21,9
Випаровування	—	—	—	—	—
Всього	3755	529	73	92	256

10.2. Головні іони та солоність

Ще на початку XIX ст. було помічено, що кількість розчинених у водах океану солей може значно відрізнятись, але сольовий склад, співвідношення різних солей, які визначають солоність вод, у всіх районах Світового океану однакові. Така закономірність формується як властивість сталості сольового складу морських вод, яку для вод Світового океану було виявлено в результаті вивчення хімічних аналізів проб води, отриманих ще під час кругосвітньої експедиції «Челенджера» (1884) В.Дітмаром, і яка відтоді була незмінною.

До головних іонів океанічної води, крім Cl⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻, CO₃²⁻, Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ і K⁺, на відміну від прісних вод, належать іони Br⁻, F⁻, H₃BO₃⁻ і Sr²⁺, кількість яких в океані перевищує 0,001 г/дм³ (табл. 10.4).

Таблиця 10.4. Склад головних іонів океанічної води

Іони	На 1 кг океанічної води (S = 35‰)		Іони	На 1 кг океанічної води (S = 35‰)	
	г	%-екв		г	%-екв
Хлоридні	19,35	45,09	Натрію	10,76	38,66
Сульфатні	2,70	4,64	Магнію	1,30	8,81
Гідрокарбонатні	0,14	0,19	Кальцію	0,41	1,68
Бромідні	0,07	0,07	Калію	0,39	0,82
Борна кислота	0,03	0,01	Стронцію	0,01	0,03
Сума аніонів	22,29	50,0	Сума катіонів	12,87	50
			Сума іонів	35,16	100

Перераховані 11 іонів у сумі становлять 99,99% всіх розчинених в океані речовин. Найбільше міститься хлоридів та іонів натрію. Ці два іони становлять 83,6% суми всіх іонів, у результаті чого океанічна вода має хлоридно-натрієвий характер. Співвідношення концентрацій аніонів становлять $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^- > \text{CO}_3^{2-}$, а для катіонів $\text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+$. У табл. 10.5 наведено дані про вміст головних іонів Чорного й Азовського морів.

Таблиця 10.5. Середні значення вмісту головних іонів у водах Чорного й Азовського морів, ‰

Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Σ _i
Чорне море							
5,795	—	0,697	0,253	10,23	1,441	0,198	18,614
Азовське море							
5,795	0,132	0,428	0,172	6,538	0,929	0,169	11,885
Сиваш							
6,26	—	0,77	0,31	11,13	1,65	0,21	20,33
Океан							
10,76	0,39	1,30	0,41	19,35	2,70	0,14	35,06

Важливою характеристикою складу океанічної води є загальна лужність $Alk_{\text{заг}}$, яка залежить в основному від вмісту аніонів вугільної кислоти та інших іонів слабких кислот H_3BO_3^- , HSiO_3^- .

Сталість співвідношень концентрацій між головними іонами дає змогу знаходити величини будь-якого з них, не вдаючись кожного разу до аналітичного визначення.

В океанічній практиці прийнято користуватися для характеристики мінералізації води солоністю, величина якої близька до суми всіх головних іонів.

Солоність морської води – це вміст у грамах усіх мінеральних речовин, які розчинені в 1 кг морської води, за умови, що бром та йод заміщені еквівалентною кількістю хлору, всі вуглекислі солі переведені в оксиди, а всі органічні речовини спалені при температурі 480°C. Виражається вона в г/кг, тобто у тисячних частках – *промиле*, і позначається S , ‰.

Для визначення солоності досить знати концентрацію хлоридного іона (точніше хлорність), який міститься в океанічній воді у найбільшій кількості і до того ж легко визначається в експедиційних умовах. *Хлорність* називають сумарний вміст у грамах на 1 кг морської води галогенів – хлору, броду, фтору та йоду при перерахуванні на еквівалентний вміст хлору. Цей спосіб при оптимальних можливостях дає змогу визначити солоність з точністю до 0,01‰. М.Кнудсен у 1902 р. одержав формулу

$$S = 0,030 + 1,805Cl, \quad (10.1)$$

де Cl – хлорність води, ‰.

У 1967 р. міжнародною угодою замість формули Кнудсена була прийнята простіша:

$$S = 1,80655Cl. \quad (10.2)$$

Ця формула дістала назву «міжнародної», вона збігається з попередньою формулою для солоності в межах 30–40‰ з точністю $\pm 0,004\%$.

Величина солоності відрізняється від суми всіх головних іонів Σ_i , приблизно на 0,45%. За Лайменом і Флемінгом, *істинна солоність* дорівнює

$$\Sigma_i = 0,069 + 1,8112Cl. \quad (10.3)$$

Оскільки сольовий склад окраїнних і середземних морів відрізняється від середнього сольового складу океанічних вод, то існують і спеціальні формули аналогічних структур для окремих морів. Так, для Чорного моря використовують формулу

$$S = 1,1856 + 1,7950Cl; \quad (10.4)$$

для Азовського моря

$$S = 0,21 + 1,794Cl. \quad (10.5)$$

Солоність морської води визначають також за електропровідністю води, оскільки морська вода – це електроліт: чим більше солей у воді, тим більша електропровідність, тобто менший опір. Вимірюючи останній, можна за таблицями визначити солоність. Використовують вимірюванням кута заломлення світла у воді, оскільки він залежить від солоності. Можна визначити солоність і за вимірюванням густини води. Дуже простий спосіб прямого вимірювання густини води за допомогою ареометра. Прилад дає змогу легко визначити густину води, а потім за допомогою таблиць отримати значення солоності. Втім, такий спосіб грубий, його точність становить до 0,05%.

На відміну від постійного співвідношення між головними іонами солоність океанічної води неоднакова в різних частинах океанів, морів і на різних глибинах. Тому дослідження режиму солоності океанів і окремих морів дає змогу робити висновки про походження водних мас, їх динаміку.

Неоднорідність солоності в океані зумовлюється процесами, які зменшують або збільшують концентрацію іонів. До факторів, що знижують солоність, належать: 1) випадіння атмосферних опадів на поверхню океану; 2) материковий стік; 3) вода, яка утворюється при таненні льоду; 4) випадіння солей в осад.

Серед наведених факторів найбільше значення при зміні солоності на поверхні океану має випадіння атмосферних опадів. Загальний об'єм опадів становить 411 тис. км³/рік, тобто 1200 мм шару всієї поверхні океану. Неоднакова кількість опадів у різних частинах океану зумовлює неоднорідність солоності. Стік прісних вод з материка (35,5 тис. км³/рік) також впливає на солоність морів, особливо внутрішніх, а також пригирлових ділянок океану. Так, відомий значний вплив на опріснення пригирлових районів великих річок Ганг, Нігер, Конго (Заїр) і Амазонка, який поширюється і в океан на відстань 500-1000 км. Суттєво опріснюють арктичні моря Об, Єнісей, Лена. Під час танення льоду біля поверхні утворюються великі маси прісної води, які сприяють зниженню солоності. Цей фактор діє лише у високих широтах і в певні періоди року. Випадіння солей в осад спостерігається переважно у низьких широтах – у тропічній та екваторіальній зонах (щорічно близько 1361 млн т).

До процесів, які підвищують солоність, належать випаровування одної поверхні океану й утворення льоду. Найбільше значення має випаровування, яке щорічно для всієї поверхні океану становить 447 тис. км³. Дія цього фактора, так само як і атмосферних опадів, зональна і виявляється в низьких широтах, особливо поблизу тропіків. Виділення солей при замерзанні води набуває значення лише для полярних районів морів і океанів.

На поверхні океану величина солоності, якщо не беруть до уваги арктичний басейн, коливається в порівняно вузькому діапазоні, рідко виходячи за межі 32-37,5‰ (рис. 10.1 – *див. кольорову вклейку*). Середня солоність поверхні Світового океану становить 35,16‰ (у географічній літературі часто заокруглюють до 35‰), а морів – ширший діапазон від 8 до 42‰, крім сильно опріснених заток. Лінії з однаковою солоністю на карті називаються *ізохаліни*.

Із загальної схеми розподілу солоності води на поверхні океану, представленої на картах, випадають внутрішні моря, де опріснювальний вплив річок часто дуже великий. Так, солоність води Балтійського моря (10-12‰, у затоках 2-6‰), Білого (24-30‰), Чорного (16-18‰), Азовського (10-12‰) помітно менша, ніж солоність вод океану (табл. 10.6). Проте буває і навпаки – суттєве збільшення солоності у деяких внутрішніх морях. Наприклад, якщо прісна складова водного балансу невелика, а випаровування води значне, солоність вод може досягати 38-39‰ (Середземне море, Перська затока) і навіть 40-42‰ (Червоне море) (табл. 10.6).

Таблиця 10.6. Солоність води та інші характеристики деяких морів

Море	Солоність, ‰	Площа тис. км ²	Найбільша глибина, м
Моря Тихого океану			
Коралове	34,5-35,5	4791	9140
Південно-Китайське	31,0-34,0	3447	5245
Берингове	30,0-33,3	2304	4191
Охотське	32,8-34,5	1583	3372
Японське	28,0-35,0	978	3669
Східно-Китайське	30,0-34,5	752	2717
Банда	33,0-34,5	695	7440
Яванське	29,5-33,5	480	54
Сулавесі	34,5	435	5842
Сулу	33,0-34,5	348	5094
Моря Атлантичного океану			
Карибське	36,0	2754	7680
Середземне	38,4-38,7	2500	5121
Мексиканська затока	36,0-36,9	1543	5203
Північне	29,0-35,3	544	238
Чорне	16,0-18,0	420	2211
Балтійське	10,0-12,0	386	459
Азовське	10,0-12,0	38	14
Моря Індійського океану			
Аравійське	35,8-36,5	3683	5203
Арафурське	34,0-35,0	1037	3680
Червоне	38,0-42,0	450	2811
Тиморське	34,0-35,0	615	3310
Моря Північного Льодовитого океану			
Баренцове	34,7-35,0	1405	600
Норвезьке	34,0-35,2	1383	3921
Гренландське	34,5-35,0	1205	4846
Східно-Сибірське	20,0-30,0	936	115
Карське	20,0-30,0	880	620
Баффіна	30,0-34,0	689	2136
Лаптевих	20,0-32,0	700	3385
Чукотське	30,0-32,0	582	160
Бофорта	28,0-32,0	476	4683
Біле	24,0-30,0	90	330

До більш солоних належать поверхневі води Атлантичного океану (35,4‰); менш солоні води в Тихому (34,9‰) та Індійському (34,8‰) океанах; значно опріснена вода верхніх шарів у Північному Льодовитому океані (29-32‰, біля берегів 1-10‰).

У цілому зона низьких широт порівняно з полярним відрізняється вищими величинами солоності. Особливо сильно опріснений Арктичний басейн, оскільки він більш ізольований від інших океанів материками, і до нього, на відміну від Антарктичного басейну, впадають численні великі річки.

Найбільша величина солоності відзначається в тропічних зонах, причому в екваторіальній зоні вона менша. Це пояснюється характером переважаючої погоди у цих зонах. У тропіках завдяки систематичному впливу пасатів сильна вітрова діяльність і мала хмарність сприяють сильнішому випаровуванню. Навпаки, для екваторіальної зони характерна перевага штильової погоди зі значною хмарністю і великою кількістю опадів. Подібні два тропічних максимуми солоності, розташовані з обох боків екватора, виражені найчіткіше в Атлантичному океані.

Течії порушують зональний розподіл величин солоності океанічної води. Тому можна спостерігати на поверхні величини солоності води, які не відповідають клімату даної частини океану. Така ситуація наочно виявляється для течії Гольфстрім, відгалуження якої, проникаючи далеко в Арктику, несуть води з солоністю до 35‰. Зворотнє явище спостерігається під дією арктичних течій, наприклад Лабрадорської, яка знижує солоність поблизу східних берегів Північної Америки.

За глибинами солоність води змінюється значно складніше, ніж на поверхні, це пов'язане з розподілом шарів води за їх густиною. Густина води в основному залежить від солоності та температури. Зі збільшенням солоності густина океанічної води завжди зростає, а з підвищенням температури води – знижується. Це зумовлює існування води з однаковою густиною, але з різними температурами і солоностями.

Змінення солоності з глибиною залежно від температури і густини має різний характер. При опрісненні та відносно близьких температурах солоність найчастіше зростає з глибиною (*катахалінність*). При сильному прогріванні зменшення густини поверхневих шарів компенсується підвищенням солоності під впливом випаровування; у цьому випадку солоність з глибиною знижується (*анахалінність*, гр. kata – вниз, ana – вгору). Прикладом зменшення солоності і температури води з глибиною може бути розподіл їх в одній із найглибших западин Світового океану – Тонга (10 882 м), яку було відкрито разом з Маріанською западиною в 1957 р. (рис. 10.2).

Бувають складніші розподіли солоності на глибинах океану. Окремі шари води з різною солоністю можуть чергуватись, розподіляючись за її густиною залежно від температури.

Солоність основної глибинної частини океану відрізняється порівняно стабільністю у часі, з коливанням 0,02-0,04‰. Глибина проникнення сезонних коливань солоності залежить від термогалінної і динамічної конвекцій. В океані коливання досягають 300 м.

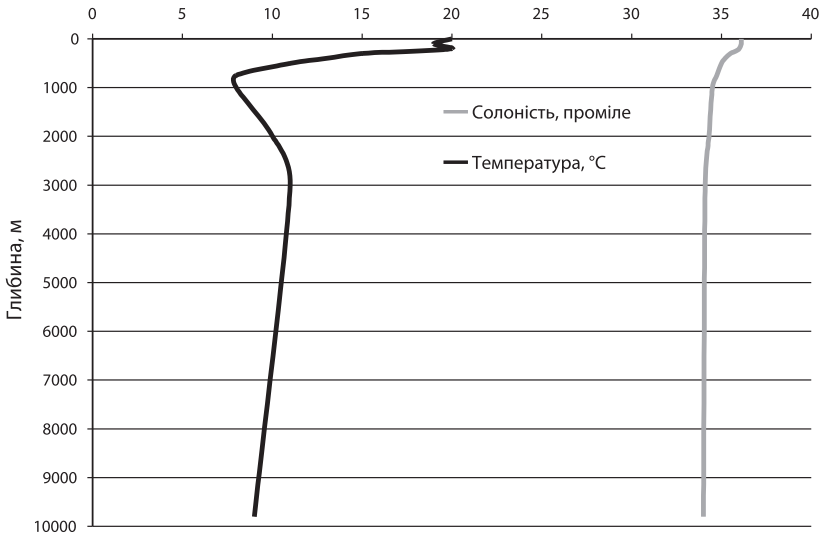


Рис. 10.2. Зміна солоності і температури за глибинами у западині Тонга (за О.О.Алекінім)

10.3. Розчинені гази

Для океанічної води, як і для інших водойм, найбільшого значення набувають кисень і діоксид вуглецю, а найменшого – сірководень і азот.

Кисень. Дві групи процесів зумовлюють концентрацію кисню в океанічній воді: ті, які підвищують вміст кисню (фотосинтез, адсорбція), і ті, які знижують його (дихання тваринних і рослинних організмів, бактерій, окиснювальні процеси тощо). Змінна інтенсивність цих процесів у різних пунктах і на різних глибинах океану створює неоднорідність концентрації кисню.

Загальною закономірністю для розподілу абсолютних величин кисню на поверхні океану є зміння його вмісту відповідно до температури води. У високих широтах вміст кисню в поверхневих шарах становить 8-9 мл/дм³, а у тропічній зоні знижується до 4,3-5 мл/дм³.

Внаслідок постійного обміну з атмосферою вода на поверхні океану майже насичена киснем (близько 100% насичення). В умовах полярної ночі за відсутності фотосинтезу, а також під льодом іноді спостерігається невелике недонасичення (до 95%). При інтенсивному фотосинтезі насичення може перевищувати 100% (перенасичення). Такі перенасичення невеликі, концентрація кисню наближається до рівноваги з киснем в атмосфері.

Типовий розподіл кисню в середніх широтах океану показано на рис. 10.3.

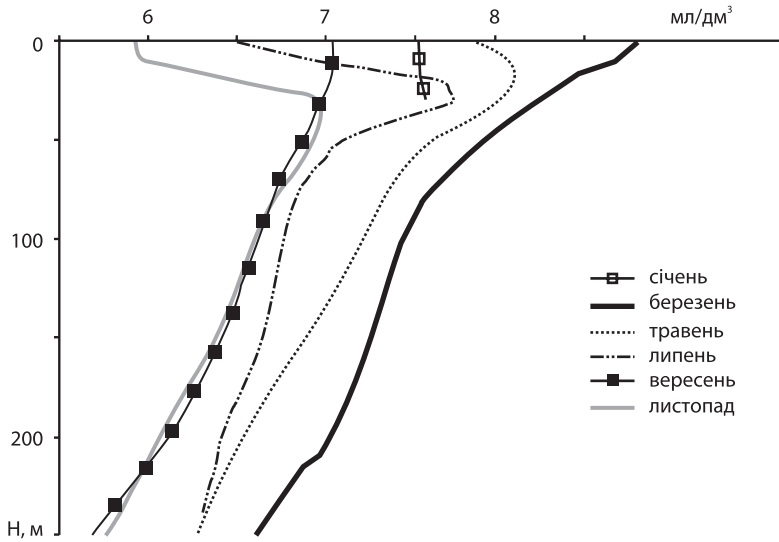


Рис. 10.3. Вертикальний розподіл кисню у різні періоди року у водах Японського моря

Верхня зона, яка добре вентилується завдяки обміну з атмосферою, найбільш насичена киснем. Глибина, на яку вона поширюється, становить 100-300 м і зумовлюється сезонним конвективним переміщенням. Найменша глибина цієї зони спостерігається у тропіках, де сильне прогрівання поверхні океану створює у шарі стрибку різку стратифікацію густини води. Верхня зона поділяється на підзони: 1) поверхневого шару; 2) найбільшого фотосинтезу; 3) нижню.

У поверхневому шарі концентрація кисню переважно близька до нормальної при даних температурі і солоності. В підзоні фотосинтезу, де перебуває багато фітопланктону, багато світла і температура води висока, спостерігається не тільки насичення, а й часто перенасичення води киснем. Нижня підзона верхньої зони починається глибше *точки компенсації* (тобто глибше того шару, де відтворення кисню при фотосинтезі дорівнює його споживанню при окиснювальних процесах) і характеризується падінням концентрації кисню. Цьому сприяє зменшення, а потім припинення фотосинтезу і зростаюча з глибиною різниця густин води, яка утруднює переміщення нижніх шарів води з поверхневими.

Проміжна зона характеризується значно меншим вмістом кисню і змінює своє положення в різних частинах океану на глибинах приблизно від 200 до 1400 м. Тут різко спадає температура і зростає густина. В Атлантичному океані вміст кисню у цій зоні падає до 1 мл/дм³ (менше ніж 30% насичення), в Тихому океані – до 0,4-0,5 мл/дм³, такий самий кисневий мінімум і в Індійському океані.

Кисневий мінімум у проміжній зоні залежить від співвідношення між споживанням кисню при біологічних і біохімічних процесах, які відбуваються

на глибинах при розпаді органічних залишків, що потрапляють з верхньої продуктивної зони, і надходженням в неї кисню з верхньої і нижньої зони. Велика частина цих продуктів розпадається у верхній зоні, частково – у проміжній і ще менше – в глибинній. Температура проміжної зони значно вища (12-5°C), ніж глибинної, тому процес мінералізації органічного детриту проходить інтенсивніше. Оскільки органічних продуктів у проміжній зоні більше, ніж у глибинній, то навіть за однакових умов постачання киснем через глибинні течії у проміжній зоні створюються менш сприятливі умови для кисневого балансу. Тому в проміжному шарі спостерігається менша концентрація кисню, ніж у глибинному.

Глибинною зоною вважається основна частина океану нижче 1400-1600 м. У ній вміст кисню становить близько 5 мл/дм³, що відповідає 70-80% насичення. Єдине надходження кисню в цю зону – глибинні течії арктичного і антарктичного походження. Водні маси цих течій, насичених киснем при низьких температурах у субарктичних і субантарктичних зонах, проникають глибоко в надра океану, збагачуючи киснем.

Порушення водообміну в окремих частинах океану і морів знижує вміст кисню, який надходив шляхом перемішування чи адвекції, і, крім того, може спричинити повне його зникнення. Наприклад, немає кисню у западині Карп'яко в Карибському морі, у придонних шарах норвезьких фіордів, западинах Балтійського і Чорного морів (табл. 10.7).

Таблиця 10.7. Вміст кисню, солоність і температура води у відкритій частині Чорного моря залежно від глибини (за Б.О.Скопінцевим)

Глибина	Вміст кисню		Температура, °C	Солоність, ‰
	мл/дм ³	% насичення		
0	5,6	100	21,93	18,21
15-20	7,76	111	9,51	18,37
50	5,38	71	7,63	18,77
75	1,89	27	7,76	19,56
100	0,81	11	8,05	20,09
150	0,19	3	8,49	20,84
200	0,07	0,3	8,64	21,31
300	0,0	0,0	8,79	21,70

У той же час у глибоководних западинах Тихого океану (понад 8 км) кисню міститься досить багато, що свідчить про хороший водообмін у цих районах. Під час експедицій на кораблі «Вітязь» у западинах Тонга і Кермадек було виявлено вміст кисню в межах 4,25-4,65 мл/дм³, у Філіппінській западині – 3,70-3,5 мл/дм³, Маріанській западині – 3,7-4,0 мл/дм³.

Зміни вмісту кисню за сезонами характерні лише для верхньої зони

океану, у тих широтах, в яких помітна різка зміна гідрометеорологічних умов протягом року. Взимку на поверхні океану, незважаючи на зменшення фотосинтезу, абсолютна кількість кисню зростає внаслідок підвищення розчинності кисню при зниженні температури води. Під час полярних ночей у верхніх широтах за відсутності фотосинтезу надходження кисню визначається лише обміном з атмосферою.

Концентрація кисню на глибинах океану мало змінюється за сезонами.

Азот. Газоподібний азот серед інших газів в океанічній воді має найбільшу концентрацію, проте суттєвого значення для життя і хімічних процесів він не має. Основне джерело азоту у водах океану – атмосфера. Проникнення азоту на глибини залежить лише від динаміки водних мас. Азот, який потрапляє з поверхні на глибину, через свою хімічну пасивність зберігає постійну концентрацію, що відповідає температурі і тиску, які вода мала на поверхні.

Глибинні води океану близькі до насичення азотом. Відхилення від 100%-го насичення звичайно становить $\pm 5\%$. При змішуванні вод, насичених азотом, які мають різну температуру, суміш перенасичується азотом, тому при підйомі холодних глибинних вод і змішуванні їх з теплими поверхневими може створюватися невелике перенасичення азотом.

Діоксид вуглецю. Велике значення для вмісту діоксиду вуглецю має взаємодія океану з атмосферою, в результаті якого вода поглинає або виділяє CO_2 . Оскільки напрям цього обміну залежить від відношення між парціальним тиском діоксиду вуглецю в атмосфері $p\text{CO}_{2\text{атм}}$ і парціальним тиском діоксиду вуглецю у воді $p\text{CO}_{2\text{води}}$, то в гідрохімії океану використовують для характеристики вмісту діоксиду вуглецю не абсолютну її концентрацію в мг/дм^3 , а величину $p\text{CO}_2$. Відношення між абсолютним вмістом CO_2 і $p\text{CO}_2$ має такий вигляд:

$$\text{CO}_2 = \alpha_s p\text{CO}_2, \quad (10.6)$$

де α_s – розчинність CO_2 при даній солоності, $S\%$, і парціальному тиску, який дорівнює $9,8 \cdot 10^4$ Па.

Якщо $p\text{CO}_{2\text{атм}} > p\text{CO}_{2\text{води}}$, то океан поглинає CO_2 з атмосфери, навпаки, при $p\text{CO}_{2\text{атм}} < p\text{CO}_{2\text{води}}$ з океану в атмосферу виділяється газ. Відповідно атмосфера підтримує певну концентрацію CO_2 в океані. Одночасно океан стає регулятором вмісту діоксиду вуглецю в атмосфері, що має велике геохімічне і геофізичне значення. В цілому ж фактори, які впливають на змінення $p\text{CO}_2$ у поверхневих шарах океану, наведено нижче.

Зростання $p\text{CO}_2$	Зниження $p\text{CO}_2$
Зростання температури води	Зниження температури води
Зростання солоності (випаровування)	Зниження солоності
Дихання організмів	Фотосинтез
Осадження	Розчинення
Підйом глибинних вод	

В Атлантичному океані $p\text{CO}_2$ в середньому дорівнює 32,34 Па, у Баренцовому морі – 22,54–27,44 Па і в арктичних водах – 14,7–19,6 Па.

Дослідження свідчать, що вміст вуглецю в атмосфері неоднорідний (на відміну від кисню й азоту). Значення $p\text{CO}_2$ змінюється в шарах повітря над океаном, а також у різних частинах океану. В атмосфері $p\text{CO}_2$ зазнає безперервних невеликих коливань, пов'язаних з переміщенням повітряних мас і обміном діоксиду вуглецю з океаном і рослинністю континентів. Обмін діоксиду вуглецю між атмосферою та океаном вивчено недостатньо, проте це надзвичайно важливе для земної кулі.

З глибиною $p\text{CO}_2$ зростає, що є природним результатом окиснення органічних речовин, який спостерігається на всіх глибинах, припиняється дія основного процесу споживання CO_2 – фотосинтезу, вилучається фактор вирівнювальної дії атмосфери. Багато оксиду вуглецю виникає в зонах з утрудненим водообміном, де накопичуються залишки органічних речовин, зокрема, в зоні кисневого мінімуму.

Порівняно з киснем і азотом абсолютні концентрації дуже малі, вони не виходять за межі 1 мг/дм³. Зумовлено це наднизьким парціальним тиском даного газу в атмосфері і станом, близьким до рівноваги між $p\text{CO}_2$ води і $p\text{CO}_2$ атм.

У зв'язку з труднощами при визначенні вмісту діоксиду вуглецю або $p\text{CO}_2$ в океанічній воді ці величини обчислюють, користуючись залежностями, які існують між концентрацією CO_2 , рН і лужністю, з урахуванням температури і солоності.

Для вмісту оксиду вуглецю характерні сезонні коливання і навіть добові, пов'язані переважно з процесами фотосинтезу.

Незважаючи на малу концентрацію, розчинений діоксид вуглецю має важливе значення – забезпечує життя в океані. Слід підкреслити геохімічне значення CO_2 . В процесі кругообігу CO_2 в межах атмосфера–літосфера–гідросфера діоксид вуглецю океану є однією з важливих ланок, яка зумовлює перехід вуглецю з атмосфери до складу мінералів. Крім того, CO_2 океану як регулятор вмісту діоксиду вуглецю в атмосфері, впливає на кліматичні умови на Землі, оскільки з величиною CO_2 в атмосфері пов'язана інтенсивність тепловіддачі планети у світовий простір.

Сірководень. Наявність сірководню та його сполук у водах океану і морів – дуже рідкісне явище, оскільки в присутності кисню вони окиснюються. Джерелом сірководню у морях і океані стають процеси, які здійснюються за участю мікроорганізмів: *відновлення сульфатів* (сульфатредукція); *виділення сірководню* при розкладанні залишків організмів за рахунок сірки, яка входить до складу органічних речовин.

У морях сірководень може бути у місцях, в яких водообмін настільки порушений, що надходить дуже мало кисню і навіть виникають анаеробні умови, необхідні для розвитку сульфатредуктивних бактерій. У відкритому океані, вентиляція глибин якого досить інтенсивна, сірководень не виявлений. Він спостерігається лише у природних шарах північно-західної

частини Індійського океану біля Аравійського півострова, у западині Кар'яко у Карибському морі і норвезьких фіордах. Найбільш повно виявляється відновлення сульфатів у глибинах Чорного моря, водообмін яких з поверхнею дуже сповільнений.

Ще у 1890 р. під час першої глибоководної експедиції з вивчення Чорного моря, очолюваної відомим океанологом М.І.Андрусовим, було виявлено, що на відміну від інших морів і океану в Чорному морі у верхньому шарі (до 200 м) вода містить кисень, а вся інша товща води є практично неживою, якщо не брати до уваги анаеробні бактерії. Це море є єдиною водоймою на земній кулі, в якій об'єм вод, що містять сірководень, досягає величезних розмірів (табл. 10.8).

Таблиця 10.8. Значення максимального і мінімального вмісту сірководню на різних глибинах Чорного моря (за Б.О.Скопинцевим)

Глибина, м	Максимальний вміст, мг/дм ³	Мінімальний вміст, мг/дм ³
300	1,9-1,7	1,1-1,3
500	3,9-3,7	2,3-2,7
750	5,5-5,3	3,9-4,1
1000	6,3-6,1	5,1-5,3
1250	6,5-6,3	5,5-5,7
1500	7,0-6,5	5,5-6,0
1750	7,5-7,0	5,5-6,0
2000	7,5-7,0	5,7-6,0

Аналогічні умови виникають і в деяких озерах на різних материках: у гірських озерах Швейцарії, Німеччини, Італії, деяких озерах США, Японії, Африки. Це так звані мероміктичні озера, в яких вертикальна циркуляція водних мас, як і в Чорному морі, не доходить до дна. Такі озера є в Росії – Біловодь (Володимирська обл.), Могильне на о. Кильдін; в Азербайджані – Гьок-Гель.

Розчинність H_2S значно вища, ніж інших газів, які містяться у воді. Втім, виявлені його концентрації у морських водах набагато менші, ніж його розчинність, і вимірюються найчастіше кількома мг/дм³ і навіть десятими частками мг/дм³.

Сірководень (H_2S) і продукти його дисоціації HS^- і S^{2-} кількісно пов'язані між собою і за певних умов переходять один в одного. Ця рівноважна хімічна система залежить від рН води, яка визначається діоксидом вуглецю. Сірководень міститься у морській воді переважно не у вигляді молекулярного розчиненого газу H_2S , а як сульфідний іон HS^- .

10.4. Концентрації водневих іонів та карбонатна система

Величина рН океанічної води змінюється у вузьких межах (7,9-8,3). Відхилення в лужний бік пов'язане з гідролізом гідрокарбонатів, кількість яких у багато разів перевищує концентрацію діоксиду вуглецю:



Малий діапазон змін пояснюється невеликими коливаннями величин діоксиду вуглецю в океанічній воді, який регулюється рівновагою з атмосферою при таких самих незначних змінах гідрокарбонатних і карбонатних іонів, пов'язаних з солоністю стабільним співвідношенням. Проте в останні десятиріччя спостерігається тенденція до інтенсифікації поглинання діоксиду вуглецю в певних акваторіях Світового океану з атмосфери. Це спричиняє зменшення рН води в цих ділянках (рис. 10.4 – *див. кольорову вклейку*).

Для величини рН в океані, на відміну від інших природних вод, має суттєве значення гідростатичний тиск, який на глибинах досягає 10^6 Па. При цьому тиск впливає як на величину константи дисоціації води K_w , (табл. 10.9), так і на константи дисоціації вугільної кислоти (K_1 і K_2). Слід зазначити, що в океанічній воді внаслідок великої концентрації іонів коефіцієнти активності H^+ і OH^- суттєво відрізняються від величини концентрації цих іонів. Якщо хімічно чиста вода при $t = 22^\circ\text{C}$ має рН = 7, то для океанічної води $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ при рН = 6,93.

Таблиця 10.9. Вплив тиску на дисоціацію води (у величинах відношення констант дисоціації $\frac{K_w(p)}{K_w(p=1)}$ при збільшенні тиску p (за Оуеном і Брінклі)

$p, 10^5 \text{ Па}$	Температура, $^\circ\text{C}$			
	5	15	25	35
1	1	1	1	1
200	1,246	1,225	1,202	1,180
400	1,543	1,490	1,435	1,384
600	1,896	1,800	1,703	1,612
800	2,317	2,163	2,009	1,868
1000	2,816	2,585	2,358	2,154

Найбільших величин рН досягає у поверхневих шарах океану. Цьому сприяє інтенсивніше споживання CO_2 при фотосинтезі поблизу поверхні, а також легкість вирівнювання вмісту діоксиду вуглецю між океаном і атмосферою. Максимальні величини рН спостерігаються в низьких широтах, де вміст CO_2 менший і температура води вища. У напрямі до високих широт величини рН зменшуються. З глибиною в океані рН зменшується внаслідок

підвищення концентрації діоксиду. Зниженню сприяє також зростаючий тиск. Найвищі значення рН спостерігаються в зоні фотосинтезу на глибині до 50 м, потім рН швидко знижується приблизно до зони 250-500 м, після чого спадання уповільнюється, а глибше ніж 1000-1500 м до дна стає незначним. На відміну від океану, в морях, особливо внутрішніх, спостерігається більш широкий інтервал рН. Наприклад, у Чорному морі величина рН поблизу поверхні становить 8,2-8,4, а на глибинах і біля дна 7,7-7,6.

Сезонні коливання рН спостерігаються лише у верхньому шарі води (кілька десятків, рідше – сотень метрів). Найбільші величини рН виникають навесні або влітку під час найінтенсивнішого розвитку водоростей, найменше – взимку.

Добовий хід рН в океані помітний дуже слабо. В мілких морях він виражений чіткіше. Компоненти *карбонатної системи* в океанічній воді, на відміну від прісних вод, за величиною концентрації у багато разів поступаються головним іонам, становлячи лише 0,35-0,37% маси всіх солей. Проте карбонатна система надзвичайно важлива для багатьох процесів в океані.

Концентрації компонентів карбонатної системи можна визначити лише спільним розв'язанням основних рівнянь, які характеризують хімічну рівновагу цієї системи. Уяву про сумарний вміст компонентів карбонатної системи у воді Світового океану можна отримати з рис. 10.5 (*див. кольорову вклейку*). Для океанічної води, яка має велику концентрацію іонів, характерна висока іонна сила розчину, яка як функція хлорності виражається рівнянням

$$\mu = 0,00147 + 0,03592 C1 + 0,000068(C1)^2. \quad (10.8)$$

Тому коефіцієнти активності гідрокарбонатних і карбонатних іонів зі зростанням хлорності швидко спадають. В океанологічній практиці звичайно використовують не термодинамічні константи K_1 і K_2 , а концентраційні, які позначають символами K'_1 і K'_2 , сталі лише для даних температури і тиску, але, на відміну від термодинамічних констант, змінюються при різних солоностях.

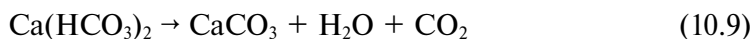
Обчислені концентрації компонентів карбонатної системи для океанічної води залежно від солоності, рН і температури наведено в табл. 10.10.

Таблиця 10.10. Концентрація компонентів карбонатної системи в океанічній воді при $p\text{CO}_2 = 29,4$ Па

S, ‰	t, °C	Alk		рН	$\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2$			HCO_3^-			CO_3^{2-}		
		загальна	карбонатна		мг/дм ³	ммоль	% молів	мг-екв/дм ³	ммоль	% молів	мг-екв/дм ³	ммоль	% молів
35	20	2,38	2,28	8,20	0,228	0,010	0,5	1,74	1,74	86,2	0,54	0,27	13,3
35	0	2,38	2,28	8,15	0,423	0,019	0,9	1,97	1,97	92,0	0,306	0,153	7,1
30	20	2,05	1,97	8,17	0,233	0,0104	0,6	1,585	1,585	88,0	0,38	0,19	10,6

Ці співвідношення мають зберігатися в океанічній воді при рівновазі діоксиду вуглецю у воді та атмосфері.

Випадіння в осад карбонату кальцію



спостерігається в океані в надзвичайно великих масштабах. Щорічно в океані осаджується вся кількість привнесених річками іонів HCO_3^- (1,7 млрд т), Ca^{2+} (0,494 млрд т) і частково Mg^{2+} (0,36 млрд т), утворюючи на дні 1,236 млрд т CaCO_3 і 0,125 млрд т MgCO_3 . У ґрунтах на дні океану в середньому міститься 32% CaCO_3 . Потужні відклади вапняків і мергелів на континентах – також результат відкладів карбонатних осадів давніх морів, які існували у минулі епохи на суші.

В океанічній воді, так само як і в прісній, перенасичення карбонатами досягає високого ступеня (до 500%). Така стійкість перенасиченого розчину, крім інших причин, пов'язана для океанічної води з великим вмістом магнію, який утворює комплекси з CO_3 . Хімічне осадження карбонату кальцію через нестійкість перенасичення виникає в океані лише у сильно прогрітій воді на мілководді, де виділенню осаду сприяють підняті коливаннями води суспензії, які містять CaCO_3 . У верхній же частині океану виділенню CaCO_3 з розчину сприяють організми, навіть при меншому перенасиченні, ніж це необхідно для седиментації карбонату кальцію. Організми, які на основі карбонату кальцію створюють раковину, фільтрують крізь власну зовнішню порожнину океанічну воду, і високодисперсні частинки CaCO_3 осідають в порожнині мантиї, склеюються потім органічною речовиною (*псевдохітином*) і покриваються епідермальною білковою речовиною (*конхіноліном*). Тому організми, які будують скелет з карбонату кальцію (наприклад, форамініфери), мешкають лише у теплих водах, в яких спостерігається найбільше перенасичення води карбонатом кальцію, і відсутні у високих широтах, де вода не насичена ним.

Води поверхневого шару океану в низьких і частково в середніх широтах перенасичені карбонатом кальцію до рівня 200-400%.

У високих широтах насиченість води карбонатом кальцію близька до рівноваги, але змінюється за сезонами.

Змінення насиченості води карбонатом кальцію з глибиною складніша. У низьких широтах перенасичена верхня зона змінюється на глибинах 500-600 м зоною, в якій вода не насичена карбонатом кальцію. Ця зона за глибинами приблизно збігається з зоною кисневого мінімуму. Глибше 1500 м вода близька до насичення карбонатом кальцію, але на глибинах понад 4000 м знову спостерігається недонасичення – внаслідок зростаючого гідростатичного тиску, який сприяє підвищенню розчинності карбонату кальцію і відповідно впливає на величину рН. Цим пояснюється відсутність в ґрунтах на глибинах понад 4500 м карбонатних частинок, що також зумовлене виділенням CO_2 з залишків організмів і з надр Землі.

В цілому, незважаючи на безперервне надходження з материків величез-

ної кількості гідрокарбонату кальцію, в океані поряд із зонами, які виділяють CaCO_3 , існують і зони, які розчиняють CaCO_3 . Ділянкою карбонатуутворення є лише верхня зона низьких і частково середніх широт. Виділений тут твердий CaCO_3 утворює на глибині менш ніж 4500 м і на дні карбонатні відклади. Це зони карбонатного накопичення в океані. На великих глибинах частинки CaCO_3 при зростаючому тиску знову розчиняються. Ненасичена карбонатом кальцію глибинна вода в подальшому у зонах турбулентності піднімається до поверхні і зі зменшенням тиску перестає бути ненасиченою. А вода, перенасичена на поверхні, при зануренні на великі глибини стає ненасиченою і розчиняє CaCO_3 .

10.5. Біогенні речовини

Сполуки фосфору представлені в океанічній воді переважно похідними ортофосфорної кислоти. При існуючих в океанічній воді величинах рН, якщо не враховувати активність фосфатних іонів, концентрації HPO_4^{2-} мають бути при рН = 8,0 близько 86,2%-молів, при рН = 8,3 близько 92,6%, а для іонів H_2PO_4^- , при таких самих рН відповідно 13,8 і 7,4%.

З неорганічних сполук азоту в океані найбільше значення для життя організмів мають нітратні іони, меншою мірою – іони амонію і нітритні. Всі ці сполуки мають загальні джерела походження і за певних умов можуть переходити одна в одну. Кількість органічних сполук фосфору і азоту в океані менша, ніж неорганічних.

Основний процес, який зменшує концентрацію біогенних елементів, – це споживання їх водними рослинами, переважно фітопланктоном при фотосинтезі. Відповідно до положення зони фотосинтезу, яка залежить від освітлення, біогенні речовини споживаються на глибинах до 50 м, рідше – до 100 м. Для розвитку рослин необхідні фосфати.

В процесі регенерації (переходу) біогенних речовин в океані розрізняють дві форми: пряму і непряму.

Пряма регенерація зумовлена виділенням тваринними організмами сполук фосфору й азоту у вигляді продуктів, які повільно мінералізуються (фекалії, напівперетравлена їжа тощо). У результаті цього рослинам швидко повертається частина засвоєних раніше біогенних речовин. Процес прямої регенерації, який відбувається безпосередньо в зоні фотосинтезу, постійно підтримує певний рівень життя рослинного планктону.

Непряма регенерація зумовлює процес мінералізації і повернення у воду біогенних елементів з органічних речовин, в яких вони зв'язані сильніше і процес розкладання яких через це протікає повільніше, особливо для азоту. Він відбувається переважно на великих глибинах, нижче зони конвективного переміщення.

Як бачимо, біогенні речовини, які звільняються при регенерації, надходять у дві зони океану: поверхневу продуктивну, де цикл регенерації швид-

кий, і глибинну, акумулювальну зону з уповільненою регенерацією. Частина біогенних елементів з верхньої зони переходить у глибину.

Зростання в поверхневих водах вмісту біогенних елементів зумовлює в цих зонах сильний розвиток фітопланктону, який забезпечує інші форми життя. Згідно з цим розподіл концентрації біогенних елементів у поверхневому шарі океану корелюється з розподілом в океані планктону.

Джерелом поповнення біогенними елементами слугують річки, які вносять щорічно в океан велику кількість цих елементів. Крім того, для сполук азоту існує ще джерело поповнення – азот з атмосфери. Водночас в океані величезні кількості біогенних елементів виводяться з розчину і переходять на дні в ґрунти. Втім, основними процесами в балансі біогенних речовин в океані є засвоєння їх організмами при фотосинтезі та регенерації внаслідок розкладання органічних речовин.

У розподілі фосфатів і нітратів у океані багато загальних рис. Вся верхня зона, особливо в низьких широтах, яка конвективно переміщується, збіднена фосфатами і нітратами залежно від інтенсивності фотосинтезу. З глибиною концентрація фосфатів і нітратів в океані звичайно зростає, але максимум у фосфатів виражений чіткіше – на глибині 500-1500 м, у зоні кисневого мінімуму. Сезонні коливання PO_4^{3-} і NO_3^- спостерігаються лише у верхній зоні конвективного переміщення і характеризуються мінімумом у весняний і літній періоди і зростанням у зимовий.

NO_2^- і NH_4^+ містяться лише у поверхневих шарах океану.

Внутріматерикові моря мають значні відмінності за вмістом біогенних речовин на різних глибинах. Надзвичайно бідні на фосфати води Середземного моря завдяки особливостям водообміну з океаном. Навіть на глибинах концентрація фосфатів становить близько 3 мг/м³ щодо Р. Навпаки, у Чорному морі, де на глибинах утруднений водообмін з поверхнею, концентрація фосфатів у кілька разів перевищує океанічну, проте через значне поширення анаеробних умов там майже немає нітратів.

Кількість органічного азоту в океані, так само як і органічного фосфору, значно поступається перед неорганічним. У зоні фотосинтезу в період цвітіння водоростей органічний азот домінує над неорганічним, але в глибинній зоні основними завжди є неорганічні форми азоту, зокрема нітрати.

Силіцій хоч і споживається організмами, але, на відміну від фосфатів і сполук азоту, завжди міститься в океанічній воді в іонно-молекулярній і колоїдній формах. Вміст силіцію в океані коливається в значних межах від кількох десятків до кількох тисяч мг/м³ щодо Si. На його вміст впливає не лише споживання силіцію організмами, які будують з нього свій панцир, а й адсорбція його завислими частинками. Розподіл силіцію за глибинами також залежить від споживання його організмами у верхній продуктивній зоні. Процес регенерації поповнює його вміст на глибинах. Кількість силіцію, яка випадає з океанічної води, настільки велика, що діатомові мули, утворені при цьому, є одним з важливіших різновидів океанічних осадів. Вони займають близько 10% усієї площі океану.

10.6. Органічна речовина

В океанічній воді розчинена органічна речовина міститься у вигляді молекулярних і колоїдних сполук різного ступеня дисперсності, а також у формі завислих частинок – залишків організмів (3-5% загального вуглецю органічних речовин). У складі розчинених органічних речовин в океані виявлено пектинові, гумусові, білкові речовини (амінокислоти), вуглеводи, різні жирні кислоти та інші важливі групи сполук органічної хімії (табл. 10.11) і, крім того, ферменти, ензими, антибіотики і вітаміни, які мають велике біологічне значення.

Таблиця 10.11. Вміст речовин у морських організмах, % сухої маси

Група	Вода	Білок	Жири	Вуглеводи	Зола
Фітопланктон	80	6	1	4	9
Фітобентос	80	3	0,1	12	5
Зоопланктон	80	12	3	3	2
Зообентос	63	10	1	3	23
Нектон	73	19	4	1	3

Джерелом розчинених органічних речовин в океані є насамперед продукти біохімічного розпаду залишків морських організмів і продукти їх обміну, переважно планктонного походження. В океані внаслідок присутності живих організмів безперервно утворюється первинна органічна речовина у вигляді рослин, яка одночасно споживається, відмирає і розкладається (рис. 10.6 – див. кольорову вклейку). Загальна кількість первинної продукції, яка створюється щороку в океані, оцінюється в сухій вазі, за Б.О.Скопинцевим, $4,5 \cdot 10^{10}$ т вуглецю. В окремих групах водних організмів річна продукція в океані, за В.Г.Богоровим, становить 606,4 млрд т (табл. 10.12).

Таблиця 10.12. Біомаса і продукція різних груп організмів, млрд т сирої маси

Група	Біомаса	Продукція
Продуценти		
Фітопланктон	1,5	550
Фітобентос	0,2	0,2
Консументи		
Зоопланктон	21,5	53,0
Зообентос	10,0	3
Нектон	1,0	0,2
Сума		
Водорості	1,7	550,2
Тварини	32,5	56,2

Розподіл планктону в океані нерівномірний і пов'язаний з умовами навколишнього середовища, які сприяють його розвитку, тобто насамперед з освітленням і наявністю поживних мінеральних солей, а потім – з температурою води. Тому фітопланктон мешкає лише у верхній 100-метровій товщі води, а зоопланктон живе й глибше, споживаючи залишки організмів, які опускаються на глибину. Розподіл фітопланктону, а через те й зоопланктону за площею в океані залежить від біогенних речовин, кількість його різко зростає в зонах турбулентного перемішування, де поверхневі води збагачуються біогенними речовинами з глибин.

Органічні речовини в океані розкладаються досить складно, і швидкість окремих стадій цього процесу різна. Основне розкладання спостерігається в перші 20 діб, після чого швидкість різко падає. Розкладання нестійкої частини органічних речовин інтенсивніше протікає у верхній товщі. У глибинах, куди потрапляє лише мала частина органічних залишків, цей процес уповільнений. Втім невелика частина (1-5%) найбільших завислих частинок досягає дна, і тут, у донних відкладах, надзвичайно повільно продовжується подальше змінення органічних речовин.

Основна частина залишків (близько 80%) в аеробних умовах мінералізується майже повністю до найпростіших мінеральних речовин (CO_2 , H_2O , CH_4 , NH_3 тощо). Поряд з цим утворюються речовини і складнішого характеру. Це так звані *водний гумус* (за Б.О.Скопинцевим), який за своїм походженням пов'язаний з вуглецево-протеїновим комплексом первинних організмів. Розчинний водний гумус можна поділити на розчинну (20%) і нерозчинну частини, остання осаджується у вигляді частинок різної крупності.

Значно менше органічних речовин потрапляє в океан з річковим стоком. Ці органічні речовини переважно становлять розчинні продукти рослинного гумусу континентального походження, склад яких в океані трансформується.

Концентрація водного гумусу в океані невелика. Так, середні величини вмісту органічного вуглецю, який становить 50% усієї органічної речовини, в Атлантичному океані дорівнюють (щодо С) $1,56 \text{ мг/дм}^3$, Балтійському морі – $3,40 \text{ мг/дм}^3$, Північному морі – $4,35 \text{ мг/дм}^3$.

10.7. Мікроелементи

Сумарна концентрація мікроелементів в океанічній воді становить менше 0,01% суми головних іонів. За даними Е.Гольдберга (табл. 10.13), у найбільших концентраціях трапляються Li (200 мкг/дм^3), Rb (120 мкг/дм^3), I (60 мкг/дм^3), Ba (30 мкг/дм^3), у найменших – Au ($0,004 \text{ мкг/дм}^3$), Ra (10 мкг/дм^3).

За таких надзвичайно малих концентрацій загальна кількість кожного елемента в океанічній воді дуже велика, оскільки надзвичайно велика маса. Розрахунки свідчать, що у всій масі океану ($1,37 \text{ млрд км}^3$) міститься $5,5 \text{ млн т}$

Таблиця 10.13. Концентрація мікроелементів в океанічній воді

Елемент	Концентрація, мкг/дм ³	Елемент	Концентрація, мкг/дм ³	Елемент	Концентрація, мкг/дм ³
Li	200	U	3	Bi	0,2
Rb	120	V	2	Cd	0,11
J	60	Mn	2	Pb	0,1
Ba	30	Ni	2	W	0,1
In	20	Ti	1	Ge	0,07
Al	10	Th	0,7	Cr	0,05
Fe	10	Co	0,5	Sc	0,04
Zn	10	Sb	0,5	Ga	0,03
Mo	10	Cs	0,5	Hg	0,03
Se	4	Ce	0,4	Nb	0,01
Cu	3	Ag	0,3	Te	0,01
As	3	La	0,3	Au	0,004
Sn	3	Y	0,3	Ra	1·10 ⁻⁷

золота. Якщо порівняти масу кожного з мікроелементів в океані з кількістю внесених річками щороку, виявиться, що час, необхідний для накопичення маси даного мікроелемента, у багато разів менший, ніж вік океану. Так, за Гольдбергом, час, необхідний для накопичення існуючої маси в океані (час перебування в океані), для цинку становить 180 тис. років, для кобальту – 18 тис. років, для міді – 65 тис. років. Ймовірно, що протягом історичного розвитку океану величезні кількості мікроелементів перейшли з розчиненого стану в осад. Це зумовлено наявністю рудних родовищ на дні океану. Зокрема, за деякими оцінками, залізо-марганцевим конкреціям, які містять ще мідь, кобальт та інші метали, відповідає від 20 до 50% південно-західної частини дна Тихого океану. Це свідчить про існування в океані умов, які не сприяють накопиченню в розчині мікроелементів.

У режимі мікроелементів в океані виявлено деякі закономірності. Коливання концентрацій мікроелементів у водах морів і океану безумовно вищі, ніж солоності. Абсорбційні процеси та діяльність організмів дуже сильно впливають на їх вміст в океанічній воді. В морях і океанах спостерігається певна тенденція до зростання вмісту мікроелементів з глибиною. Це пов'язане з інтенсивнішою дією у верхній зоні океану як адсорбції, так і організмів.

Поряд із мікроелементами, які мають стабільне ядро атома, в океані містяться радіоактивні мікроелементи, з яких треба зазначити ⁴⁰K, ⁸⁷Rb, ²³⁸U, ²²⁸Ra, ¹⁴C. Вони створюють природний радіоактивний фон океану, і вивчення закономірностей їх розподілу в океані становить певний інтерес для виявлення деяких океанологічних питань, наприклад, динаміки водних мас, віку глибинних течій, швидкості утворення осадів. Велике значення має також проблема радіоактивного забруднення океану.

Контрольні питання до глави 10

1. Якими факторами зумовлене походження сольової маси у Світовому океані?
2. Схарактеризуйте баланс іонного складу води Світового океану.
3. Що таке солоність води?
4. Що таке хлорний коефіцієнт?
5. Які іони належать до головних у водах Світового океану?
6. Чим зумовлена неоднорідність солоності води у світовому океані?
7. Чим зумовлена сталість співвідношення між головними іонами у водах Світового океану?
8. Що називають ізохалинами?
9. Що таке катахалинність?
10. Чим зумовлені зміни рН морської води?

Глава 11

ВИМОГИ ДО СКЛАДУ ВОДИ ПРИ ЇЇ ВИКОРИСТАННІ

Згідно з Водним кодексом України розрізняють такі види користування водами: для задоволення питних і господарсько-побутових, лікувальних, курортних, оздоровчих та інших потреб населення, сільськогосподарських, промислових, гідроенергетичних, транспортних, рибогосподарських, скидання зворотних вод та інших державних і громадських потреб. Пріоритетним з них є користування водними об'єктами для питних і побутових потреб населення та для інших господарсько-побутових потреб. Якість води повинна відповідати встановленим державним стандартам, нормативам екологічної безпеки водокористування та санітарним нормам.

11.1. Вода для господарсько-питних потреб

Станом на 1 січня 2004 р. централізованим питним водопостачанням забезпечено 450 міст, 783 із 891 селища міського типу, а також 6490 із 28 564 сільських населених пунктів – понад 70% населення України, системами водовідведення забезпечено 432 міста, 497 селищ міського типу і 813 сільських населених пунктів.

Придатність води для господарсько-питних цілей визначається за низкою фізичних, хімічних і бактеріологічних характеристик. В Україні вони регламентуються Державними санітарними правилами і нормами «Вода питна. Гігієнічні вимоги до якості води централізованого господарсько-питного водопостачання». В документі систематизовані та викладені основні вимоги до якості води централізованого господарсько-питного водопостачання, порядок здійснення державного санітарно-епідеміологічного нагляду за якістю води у системах централізованого господарсько-питного водопостачання в звичайних та екстремальних ситуаціях, а також відповідальність за недотримання вимог цих Державних санітарних правил і норм (ДСанПіН). Вимоги, що визначають придатність води для питних цілей, включають: безпеку в епідемічному відношенні; нешкідливість хімічного складу; сприятливі органолептичні властивості; радіаційну безпеку.

На сьогодні перелік показників якості для цього типу водокористування сягає кількох сотень і в різних країнах існують різні підходи до визначення

стандартів якості. На даний момент існує кілька світових організацій, що займаються проблемами стандартизації води.

Всесвітня Організація Охорони Здоров'я (World Health Organization) – це спеціалізована установа Організації Об'єднаних Націй, основна функція якого полягає у вирішенні міжнародних проблем охорони здоров'я й охорони здоров'я населення». Керівництво з контролю якості питної води», випущене цією організацією в 1984 р. (переглянуте та доповнене в 1992 р.) є основним стандартом, на підставі якого розробляються нормативи багатьох держав.

Агентство з охорони навколишнього середовища США (US Environment Protection Agency) – урядова установа США, в завдання якого входить захист здоров'я населення та охорона навколишнього середовища. Цим агентством був розроблений Федеральний стандарт якості питної води США.

Директива Європейського Співтовариства (European Community, EC), що стосується «якості води, призначеної для споживання населенням» (80/778/EC) була прийнята Європейською Радою 15 липня 1980 р. Більш відомий під назвою «Директива по питній воді» (Drinking Water Directive), цей документ є базовим для водного законодавства європейських країн – членів ЄС.

Одним з найважливіших критерієм для визначення придатності води для пиття є мінералізація. Згідно з відповідними вимогами вона не може перевищувати 1-1,5 г/дм³ (табл. 11.1). Проте не в усіх випадках вдається забезпечити населення водою такої невисокої мінералізації. В деяких регіонах п'ють більш мінералізовану воду (наприклад, у Центральній Азії).

Таблиця 11.1. Стандарти якості (за деякими хімічними показниками) питної води різних країн

Показник	Одиниці	ВООЗ	США	ЄС	Росія	Україна
Водневий	pH	6,5-8,5	6,5-8,5	6,5-8,5	6-9	6,5-8,5
Лужність	мг-НСО ₃ /дм ³	–	–	30	–	–
Мінералізація	мг/дм ³	1000	500	1500	1000	1000
Загальна жорсткість	мг-екв/дм ³	–	–	1,2	7,0	7,0
Перманганатна окисність	мг-О ₂ /дм ³	–	–	–	5,0	5,0
Залізо	мг/дм ³	0,3	0,3	0,2	0,3	0,3
Мідь	мг/дм ³	1-2	1	2	1	1
Свинець	мг/дм ³	0,01	0,05	0,01	0,01	0,01

Слід підкреслити, що дуже мала мінералізація також погіршує якість води, а вода без солей вважається шкідливою, оскільки знижує осмотичний тиск всередині клітини. Це стосується Крайньої Півночі та районів, де використовують воду від танення льодовиків. Там відзначається низька мінералізація води, і дефіцит у ній кальцію є загальною гігієнічною проблемою, що потребує збагачення питної води на мінеральні солі.

Вода, яка призначається для водопою тварин, має відповідати приблизно таким самим вимогам, хоча деякі тварини можуть пити і більш мінералізовану воду. Верблюди та вівці п'ють воду з мінералізацією до 9 г/дм^3 , хоч вплив такої мінералізації на організм тварини ще не вивчено.

Суттєве значення має твердість води, яка зумовлюється вмістом у ній іонів кальцію і магнію. Для централізованого водопостачання допускається вода з твердістю не вище $7,0 \text{ ммоль/дм}^3$. Підвищена твердість призводить до небажаних наслідків при використанні води. При кип'ятінні випадає осад у вигляді карбонату кальцію і магнію. У твердій воді погано розварюються овочі, м'ясо, крупи, заварюється чай. Тверда вода потребує підвищеної витрати мила. Величина рН питних вод повинна бути у межах 6,5-9,5. З мікрокомпонентів важливе санітарно-гігієнічне значення мають фтор та йод.

Використовуючи воду для пиття, слід урахувати не лише концентрацію солей, а й сольовий склад. Однією з таких важливих для організму людини солей є NaCl. Вміст хлористого натрію у рідинах і тканинах тіла переважає над іншими мінеральними сполуками. У плазмі крові міститься 0,85% NaCl. Осмотичний тиск плазми крові, який дорівнює $(7,7-8,2) \cdot 10^5 \text{ Па}$, виникає в основному за рахунок розчиненої в ній кухонної солі. Завдяки осмотичному тиску сіль утримує воду. При підвищеному вмісті солі в організмі зростає об'єм тканинної рідини і плазми крові. Обидва ці фактори сприяють підвищенню артеріального тиску. Навпаки, посилене виведення солі призводить до збіднення організму на воду і до зниження артеріального тиску. Надлишкове споживання солі з їжею призводить до перевантаження регуляторних механізмів, що сприяє стійкому підвищенню артеріального тиску.

Важливе значення для оцінки питної води мають характеристики її мікробіологічного складу. Основну небезпеку для води становить потрапляння в неї зі стічними водами фекальних відходів. Для контролю води використовують мікробіологічні показники. При централізованому водопостачанні допускається *коли-індекс* (кількість кишкових паличок на 1000 мл води) не більше ніж 3. У випадку недотримання цих норм на водопровідних станціях воду знезаражують шляхом хлорування, озонування та іншими способами. Особлива роль у водопостачанні питною водою належить підземним водам, які значно менше забруднюються порівняно з поверхневими. Найкращим джерелом водопостачання є артезіанські води, перекриті водонепроникними пластами і захищені цим від забруднення. Тому в багатьох розвинених країнах світу, де є достатні запаси підземних вод, вони широко використовуються для централізованого питного водопостачання.

11.2. Вода для технічних потреб

До води, яка використовується у різних галузях виробництва, висуваються вимоги згідно зі специфікою галузі. На фабриках і заводах вода є сировиною, яка безпосередньо використовується у технології виробництва певного продукту або для допоміжних операцій у технологічних процесах.

На підприємствах харчової промисловості, крім вимог до питної води, існує ряд інших додаткових. У цукровому виробництві, наприклад, необхідно, щоб вода мала мінімальну мінералізацію, оскільки солі утруднюють варіння цукру, у пивоварному виробництві вимагається відсутність у воді CaSO_4 , який перешкоджає бродінню солоду. У воді для винокурного виробництва небажана наявність хлористого кальцію і магнію, які затримують розвиток дріжджів. Надзвичайно високі вимоги до хімічного складу води, яка використовується для живлення парових котлів. У цьому випадку шкідливі майже всі компоненти складу води, насамперед твердість.

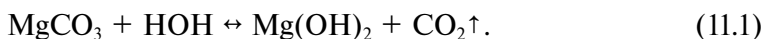
Основними характеристиками, за якими оцінюється вода у цьому випадку, є спінювання, накипоутворення і корозія. Використовуються відповідні емпіричні формули. Тепер лише у котлах застарілої системи використовують води природного складу. Звичайно вода попередньо обробляється (водопідготовка) з метою вилучення компонентів, шкідливих для котлового процесу. Осади, які випадають, утворюють на стінках котла накип у вигляді твердого котельного каміння або пухкого шлаку. Це утруднює теплопередачу крізь стінки котла, збільшує витрату палива і призводить до закупорювання трубок і навіть аварії. Особливо шкідливий силікатний накип, який утворює твердий шар, що важко усувається механічним чи хімічним шляхом.

Тому, оцінюючи якість технічної води, насамперед враховують твердість. Розрізняють *загальну твердість*, яка дорівнює сумі концентрацій катіонів Ca^{2+} і Mg^{2+} , що містяться у воді, *карбонатну твердість*, зумовлену присутністю у воді гідрокарбонатів кальцію і магнію. Раніше карбонатну твердість називали «тимчасовою», а некарбонатну, зумовлену солями сильних кислот кальцію і магнію (хлоридів, сульфатів, нітратів тощо), — «постійною»; обидва ці терміни тепер застарілі.

Твердість води виражається у мілімолях кількості речовини еквівалента Ca^{2+} і Mg^{2+} , які містяться в 1 дм^3 води — ммоль/ дм^3 . Один мілімоль на літр рідини відповідає 20,04 мг $\text{Ca}^{2+}/\text{дм}^3$ чи 12,16 мг $\text{Mg}^{2+}/\text{дм}^3$. Якщо у воді містяться солі кальцію і магнію, то твердість виражається сумою мілімолів кількості речовини еквівалента Ca^{2+} , Mg^{2+} у літрі води.

За твердістю (ммоль/ дм^3) води поділяються на дуже м'які — до 1,5; м'які — 1,5-3,0; середні — 3,0-6,0; тверді — 6,0-10,0; дуже тверді — понад 10,0.

Як зазначалося вище, тверді води дають накип у котлах. Утворення накипу — складний фізико-хімічний процес, суть якого полягає у виділенні твердої фази з перенасичених розчинів. Одразу при нагріванні води до кипіння в результаті усунення діоксиду вуглецю порушується карбонатна рівновага; випадають в осад карбонати кальцію і магнію. Останній при подальшому нагріванні гідролізується:



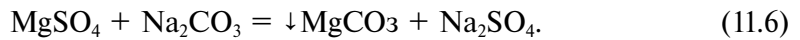
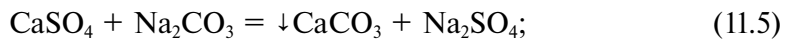
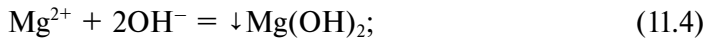
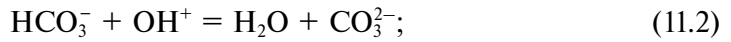
За подальшого випаровування з води випадають CaSO_4 , MgSO_3 .

Непридатну для використання у парових котлах воду пом'якшують. Під останнім розуміють процес, який приводить до зниження твердості води,

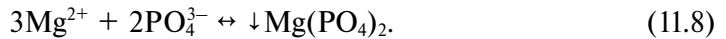
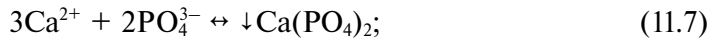
тобто зменшенню у воді концентрацій солей кальцію і магнію. Існують різні способи пом'якшення води: термічний, хімічний (содово-вапняковий), за допомогою катіонітів тощо.

1. *Термічний* – попередній нагрів води до надходження її в котел, у результаті чого випадають карбонати Ca^{2+} і Mg^{2+} .

2. *Хімічний* – осадження кальцію і магнію. Найбільш відомий содово-вапняковий спосіб, який характеризується такими реакціями:



Цей спосіб дає змогу знизити твердість лише до 0,35 ммоль/дм³. Більшого пом'якшення (до 0,035–0,07 ммоль/дм³) можна досягти, використовуючи як осаджувач магнію і кальцію тринатрійфосфат:



3. *Катіонний обмін іонів $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ на Na^+* . Для цього раніше використовували природні мінерали-цеоліти, зокрема, глауконіт, пермутит ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), потім – сульфовугілля, а останніми десятиріччями – винятково штучні смоли іоніти, зокрема катіоніти. Зараз синтезовано багато катіонітів, які мають різні властивості, насамперед вибіркову здатність до вилучення з води катіонів і органічних речовин.

11.3. Вода для зрошення

При зрошувальному землеробстві вода і процеси взаємодії її з ґрунтами мають основне значення. Сприятливий природний дренаж чи глибоке залягання ґрунтових вод запобігають можливості значного накопичення солей. Втім, у разі неглибокого залягання ґрунтових вод, поганих фільтраційних властивостях ґрунтів і відсутності дренажу засолення проходитиме інтенсивно, тому що зрошувальні води підвищують рівень ґрунтових вод, випаровуваність і відповідно – мінералізацію вод і засолення ґрунтів. Найбільша небезпека виникає при змиканні зрошувальних вод, які фільтруються згори, з ґрунтовими водами високої мінералізації, що залягають поблизу поверхні.

Засолення ґрунтів можна уникнути промиванням за наявності доброго дренажу. Умови усунення солей з ґрунтів при цьому різні:

1) краще вимиваються солі з піщаних ґрунтів. Чим дисперсніший ґрунт, тим важче вимиваються солі з ґрунтового розчину. Кристалічні солі у грубо дисперсних ґрунтах вилугуюються краще, ніж іони з ґрунтового розчину; з

дисперсних глинистих порід, навпаки, солі вимиваються важче, ніж з розчину;

- 2) найкраще вимиваються іони Cl^- , потім SO_4^{2-} і HCO_3^- ;
- 3) кількість промивної води і вилугуваних солей не пропорційні;
- 4) при промиванні щільного засоленого ґрунту на першій стадії вилугуються хлориди, потім – води, в яких переважають SO_4^{2-} і Na^+ , далі SO_4^{2-} і Ca^{2+} , нарешті, у разі зниження мінералізації – знову Cl^- , SO_4^{2-} і Na^+ .

У табл. 11.2 наведено дані, які характеризують винесення хлоридів і сульфатів залежно від об'єму промивної води з мертвої товщі засолених ґрунтів.

Таблиця 11.2. Інтенсивність винесення солей з ґрунту при промиванні

Глибина ґрунто- вих вод, м	Порода	Об'єм промивної води, м ³ /га	Винос солей, % початкового вмісту		Кількість змін води
			Cl^-	SO_4^{2-}	
2,0-2,5	легкий суглинок	4-5	81-86	68	1
2,0-1,5		6-7	96-98	71	2
1,5-2,0	середній суглинок	4-5	67-68	не визначено	1
1,0-2,0		6-7	86-87	78	2
1,0-2,5	важкий суглинок	4-5	82-83	не визначено	1
1,0-1,5		6-7	69-87	56	2

Щоб оцінити придатність води для зрошення, необхідно знати основні характеристики: 1) температуру; 2) мінералізацію; 3) сольовий склад; 4) іригаційний коефіцієнт.

Температура води. Низька температура є недоліком, оскільки вона затримує розвиток рослин. Тому для усунення його воду перед зрошенням збирають у басейнах-водосховищах, де вона поступово прогрівається.

Мінералізація. Залежно від умов поливу і дренажу значення мінералізації води коливаються у дуже широких межах. Нормування утруднюється також різноманітністю ґрунтів, кліматичних умов, якісним складом і кількістю зрошуваної води. Нешкідливою, за О.М.Костяковим, вважається вода, яка містить не більше 1-1,5‰ розчинених солей. При вмісті солей від 1,5 до 3,0‰ необхідно проведення на зрошувальному масиві меліоративних заходів, а граничною нормою вмісту у воді солей О.М.Костяков вважає 5‰.

Ступінь придатності для зрошення води за мінералізацією залежить від типу ґрунту, складу розчинених солей і виду вирощуваних рослин. На легко проникних і добре дренажованих ґрунтах можна використовувати більш мінералізовану воду, на важких ґрунтах із слабким дренажем норми вмісту солей знижуються.

Зрошувальні системи в Україні (Каховська, Південно-Бузька тощо), великі іригаційні системи в країнах Середньої Азії та Закавказзя (в басейнах річок Сирдар'ї, Амудар'ї, Зеравшану та ін.) мають воду з мінералізацією, яка не перевищує 1 г/дм³. Проте відсутність прісних вод у деяких регіонах

змушує використовувати для зрошення води з більшою мінералізацією, як, наприклад, води річок Араксу (0,3‰), Сирдар'ї (до 3‰), Атреку (1-9‰). Такі величини мінералізації поливних вод за відповідних умов призводять до засолення ґрунтів.

Сольовий склад. Найшкідливішими у поливних водах вважаються солі натрію. Ступінь шкідливості цих солей характеризується таким співвідношенням: $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{NaCl}:\text{Na}_2\text{SO}_4 = 1:3:10$. Для добре водопроникних ґрунтів беруться такі граничні норми вмісту цих солей, г/дм³: $\text{Na}_2\text{CO}_3 - 1,0$, $\text{NaCl} - 2,0$; $\text{Na}_2\text{SO}_4 - 5,0$. При одночасному вмісті цих солей у поливній воді норми знижуються. Для покращання якості води з високим вмістом соди додають гіпс, який переводить Na_2CO_3 у менш шкідливий сульфат натрію.

Іригаційний коефіцієнт K_i було запропоновано Стеблером як критерій оцінки якості іригаційної води. Він розраховується за такими формулами:

$$K_i = 288/5\text{Cl}^-, \quad \text{Na}^+ - \text{Cl}^- \leq 0; \quad (11.9)$$

$$K_i = 288/(\text{Na}^+ + 4\text{Cl}^-), \quad 0 < \text{Na}^+ - \text{Cl}^- \leq \text{SO}_4^{2-}; \quad (11.10)$$

$$K_i = 288/(10\text{Na}^+ - 5\text{Cl}^- - 9\text{SO}_4^{2-}), \quad 0 < \text{Na}^+ - \text{Cl}^- - \text{SO}_4^{2-} > 0, \quad (11.11)$$

де Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} – концентрації відповідних іонів у ммоль/дм³.

Величинами цих коефіцієнтів визначається якість води: $K > 18$ – хороша; $18-6$ – задовільна; $6-1,2$ – незадовільна; $K < 1,2$ – погана, тобто не придатна для зрошення.

Існує ще ціла низка методик для визначення лімітувальних коефіцієнтів з використання вод для зрошення.

У США для визначення можливості осолонення зрошуваного ґрунту користуються коефіцієнтом адсорбції натрію ґрунтом з води (коефіцієнт олуговування) SAR:

$$\text{SAR} = \text{Na}^+ / (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})^{1/2}. \quad (11.12)$$

Концентрація катіонів у цій формулі виражається у ммоль/дм³. Якщо $\text{SAR} > 8$, то поливна вода небезпечна через осолонення ґрунтів.

О.М.Можейко і Т.К.Воротник (1958) за ступенем мінералізації виділили три класи вод: слабомінералізовані (прісні) – до 1 г/дм³; середньомінералізовані – 1-3; сильномінералізовані – 3-5 г/дм³. Води з мінералізацією понад 5 г/дм³ використовувати для зрошення не рекомендується. Виділено три групи вод за безпекою осолонення: при вмісті натрію і калію більш ніж 75% суми катіонів – дуже небезпечні і менш ніж 65% – безпечні.

І.О.Антипов-Каратаєв і Г.М.Кадер (1959, 1961) для визначення критичної величини співвідношення одно- і двовалентних катіонів у зрошуваній воді запропонували рівняння

$$(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/\text{Na}^+ = 0,23C, \quad (11.13)$$

де C – значення мінералізації води, г/дм³.

М.Ф.Буданов (1970) всі води з вмістом солей понад 1 г/дм³ запропонував вважати мінералізованими. Води з мінералізацією 1-3‰ використовують для зрошення, якщо частка від ділення суми всіх інгредієнтів у ммоль/дм³ на

величину твердості $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ не буде перевищувати: 4 – для середньо- і важкосуглинистих ґрунтів; 5 – для легкосуглинистих і 6 – для супіщаних і піщаних ґрунтів. Воду з мінералізацією понад 3‰ рекомендується розводити прісною.

Придатність води за осолоненням М.Ф.Буданов пропонує визначати за співвідношенням $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+} < 1$ чи $\text{Ma}^+ / (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) < 0,7$. Такі води не приводять до осолонення ґрунтів. При порушенні цього співвідношення передбачається проводити хімічну меліорацію внесенням гіпсу у воду чи ґрунт.

Т.Н.Хохленко і М.М.Гоголев (1990) зазначають, що якість зрошуваних вод має забезпечувати відносну стабільність ґрунтових систем чорноземів певного таксономічного рівня і підвищувати рівень урожаю. Як оціночні критерії пропонується використовувати систему термодинамічних показників. Створений на цій основі регіональний стандарт з оцінки якості води для зрошення чорноземів передбачає виконання іригаційної оцінки вод за такими показниками: іонна сила розчину використовується як узагальнююча енергетична характеристика, що визначає коефіцієнт активності іонів; водневий показник (рН), який визначає кислотно-основні властивості; вапняковий потенціал (рН – 0,5 рСа), який дає змогу прогнозувати при режимних дослідженнях процес зростання лужності ґрунтів при зрошенні; натрієво-кальцієвий потенціал (рNa – 0,5 рСа), який характеризує процес осолонення і встановлює енергетичний рівень сорбції натрію; коефіцієнт стабільності ґрунтових систем (К), який характеризує співвідношення Na–Са потенціалів зрошуваних вод і рівноважних ґрунтових розчинів (граничні величини для обраного таксона чорноземних ґрунтів), на основі якого складають довготерміновий прогноз спрямованості ґрунтових процесів при зрошуванні чорноземів.

Г.С.Нестеров наводить методи оцінки якості зрошувальних вод, які застосовуються у ряді зарубіжних країн. Так, у Великобританії користуються класифікацією за загальною мінералізацією, згідно з якою мінералізація 0,1-0,3‰ – низька, вода придатна для зрошення всіх культур; 0,4-0,6‰ – середня, вода придатна на добре структурованих ґрунтах для всіх культур; 0,7-1,0‰ – висока, вода придатна лише для солевитривалих культур на ґрунтах з хорошою структурою; 1,1-1,5‰ – дуже висока, використання такої води можливе в обмежених кількостях для солевитривалих культур. Мінералізація понад 1,6‰ вважається надмірною, а вода – непридатною для зрошення.

Ступінь впливу хімічного складу води на ґрунти залежить також від загальних меліоративних і агротехнічних умов. Використання вод підвищеної мінералізації для поливу сільгоспкультур О.М.Костяков вважає можливим у таких випадках: 1) на ґрунтах, які добре фільтруються і не підстилаються воднотривким шаром чи ґрунтовими водами, що не відтікають: тут не накопичуються солі; 2) якщо застосовувати невеликі зрошувальні норми, тобто поливи робити малими порціями, але частіше, щоб не вносити у ґрунт багато солей; 3) за умов хорошої агротехніки, яка дає змогу створювати і підтримувати грудчасту структуру ґрунту і накопичувати у ньому атмосферну вологу; 4) якщо в даній місцевості після зрошувального сезону випадають опади, достатні для природного промивання солей, які накопичились у ґрунті.

Багатьма дослідженнями доведено, що дійсна концентрація ґрунтових розчинів, як правило, значно вища, ніж концентрація солей у зрошувальних водах. Навіть у найкращих незасолених зрошуваних ґрунтах Середньої Азії та Закавказзя концентрації солей у ґрунтовому розчині становлять приблизно 4-8‰. У середньозасолених ґрунтах концентрація ґрунтового розчину значно вища – 20-30‰. У сильнозасолених ґрунтах, включаючи солончаки, концентрація ґрунтового розчину у верхніх горизонтах доходить до 100-300‰.

Тому не тільки прісні, а й солонуваті (1-3‰) і солоні (3-10‰) зрошувальні води призводять до різкого тимчасового зниження мінералізації ґрунтового розчину у верхніх горизонтах ґрунту. Використання навіть морських вод (35‰) для промивання солончакових ґрунтів здатне спричинити розведення їх ґрунтових розчинів. Цим пояснюються випадки успішного застосування високомінералізованих вод для зрошення в пустелях.

Після кожного поливу розбавлений ґрунтовий розчин, транспіруючись рослинами і випаровуючись, знову концентрується. Якщо розведення досить велике і солоні зрошувальні води досить інтенсивно усуваються з поля шляхом дренажу, тоді відносно висока мінералізація зрошувальної води не зашкоджує. Згідно з дослідженнями В.А.Ковди, згубний для рослин рівень концентрації ґрунтового розчину становить близько 12-15‰.

Зазвичай такі рослини, як бавовник і люцерна, не можуть існувати при вищій концентрації розчинів. Як вважає В.А.Ковда, будь-яка зрошувальна вода, в якій концентрація солей нижча за цю межу й становить приблизно 3-8‰, може бути успішно використана для покращання і поливу засолених ґрунтів. Єдиною важливою умовою є необхідність підтримувати переважаючим рух ґрунтових вод вниз, щоб попередити накопичення солей у верхніх шарах ґрунту.

11.4. Опріснення води

Нестача прісної води відчувається на території понад 40 країн, розташованих здебільшого в аридних, а також посушливих регіонах, які охоплюють близько 60% всієї поверхні земної суші (східна частина Китаю, південь Індії, Середня і Мала Азія, Єгипет, Сахара). За науковими прогнозами, на початку ХХІ ст. дефіцит прісної води буде становити 120-150 млрд м³ на рік. Цю проблему можна розв'язати завдяки опрісненню солоних (понад 10 г/дм³) і солонуватих (2-10 г/дм³) океанічних, морських і підземних вод, запаси яких становлять 98% всієї води на земній кулі.

Іншим методом є подача прісної води по трубопроводах або каналах з районів, де є її надлишок. Але при значному віддаленні джерел прісної води опріснення солоної води на місці коштує дешевше, ніж транспортування водоводами. Так, при водокористуванні до 1000 м³/добу опріснення солоної води вигідніше, ніж подача прісної води на відстань понад 40-50 км; при водокористуванні 100 000 м³/добу – вигідніше, ніж подача прісної води на відстань 150-200 км.

Процес усунення солей з води залежно від ступеня їх вилучення називається *знесоленням*, або *опрісненням*. При знесоленні концентрація розчинених солей знижується до межі, близької до вмісту їх у дистильованій воді, а при опрісненні – до концентрації, яка допустима при використанні води для господарсько-питних потреб (мінералізація – до 1000 мг/дм^3 , сульфати – менше ніж 500 мг/дм^3 , хлориди – менше ніж 350 мг/дм^3).

Опріснення води може бути здійсненим як зі зміненням агрегатного стану води (дистиляція, виморожування), так і без його змін (електродіаліз, зворотний осмос чи гіперфільтрація, іонний обмін, екстракція води у вигляді кристалізаційної води кристалогідратів тощо).

Розробки з технології опріснення мінералізованих вод було розпочато наприкінці 1940-х років. У 1951–1970 рр. потужність приладів дистиляційного опріснення в усьому світі становила $117\,000 \text{ м}^3/\text{добу}$, електродіалізних – $400 \text{ м}^3/\text{добу}$, приладів виморожування і зворотного осмосу не використовувалися.

У 1974 р. у світі експлуатувалося понад 800 великих стаціонарних опріснювальних устаткувань сумарною продуктивністю близько $1,3 \text{ млн м}^3/\text{добу}$ прісної води. Найбільшими на той час були станція опріснення води в м. Ель-Кувейт (Кувейт) продуктивністю 220 тис. $\text{м}^3/\text{добу}$, яка працювала на супутньому газі нафтодобувних промислів, і станція опріснення води в м. Шевченко у Казахстані (нині м. Актау).

У 1984 р. сумарна продуктивність станцій опріснення в усіх країнах зросла до $7,5 \text{ млн м}^3/\text{добу}$. З них у країнах Близького Сходу вироблялося 76%, у США – 10%, в Африці – 8% і Європі – 6%. У цей час на перше місце у світі з виробництва опрісненої води виходить Саудівська Аравія, яка в 1983 р. виробляла $2 \text{ млн м}^3/\text{добу}$, що становило 25% світового виробництва прісної води. До 1985 р. цей показник підвищується до $4 \text{ млн м}^3/\text{добу}$. У 1984 р. в усьому світі працювало вже понад 4 тис. опріснювальних приладів сумарною продуктивністю $9,9 \text{ млн м}^3/\text{добу}$, 75% прісної води було отримано дистиляційним методом.

У 1986 р. кількість опріснювачів усіх типів зросла до 5700, а продуктивність – до $11,5 \text{ млн м}^3/\text{добу}$. Щорічний приріст продуктивності опріснювальних устаткувань за останній час становить 7,5%.

Дистиляція. Цей метод найстаріший. У природі він здійснюється у величезних розмірах при випаровуванні з поверхні океану і випадінні дощу. Дистиляція широко використовується в техніці знесолення води. Є установки, які основані на різних технічних способах її застосування: багатокорпусні випарки, багаступінчасті випаровувачі миттєвого закипання з поверхневою і безповерхневою конденсацією, парокомпресійна дистиляція, дистиляція з фазовим бар'єром та інші, які дають змогу максимально використовувати тепло від конденсації пари. Економічність установок залежить від добової продуктивності. Існують опріснювачі з добовою продуктивністю від 100 до 15 тис. м^3 і вище. Проте дистиляційні установки мають великий недолік – утворення накипу CaCO_3 , Mg(OH)_2 , CaSO_4 внаслідок підвищення концен-

трацій у воді при випаровуванні, а також зменшення розчинності деяких солей.

У південних посушливих районах приваблює можливість використання сонячної енергії. Поблизу тропіків на кожний квадратний метр поверхні землі за добу надходить понад 6 тис. ккал сонячного тепла. Було запропоновано

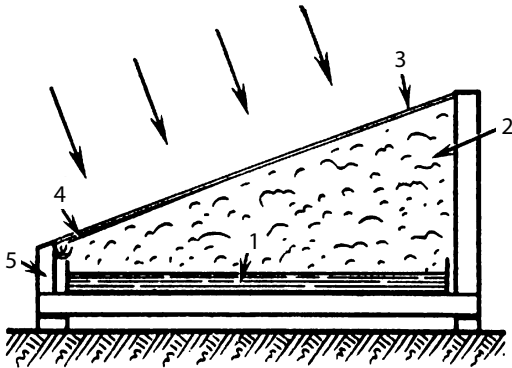


Рис. 11.1. Схема опріснювальної установки з використанням сонячного тепла:

1 — солоня вода; 2 — водяна пара; 3 — скло;
4 — прісний конденсат; 5 — лоток для збирання прісної води

багато конструкцій опріснювальних установок, найпростішою з яких є установка з використанням рам зі скла на зразок парникових (рис. 11.1). Проте поширення сонячних опріснювачів обмежене кліматичними умовами, а також великими розмірами споруд, які потребують значної площі поверхні випаровування. Сонячні випаровувачі, використовуючи близько 30% сонячної енергії, дають на 1 м^2 поверхні лише 2-3 дм^3 води за добу. Отже, для забезпечення невеликого селища з населенням у 1 тис. осіб з мінімальною нормою водозабезпечення 100 $\text{дм}^3/\text{добу}$ треба мати установку з 25 тис. м^2 поверхні випаровування.

Виморожування. Отримання опрісненої води з солоної шляхом виморожування відомо давно і використовується на Крайній Півночі та взимку у безводних степах Казахстану. Вода опріснюється в результаті утворення у солоній воді, яка замерзає, поряд із кристалами чистої води маточного розсолу в просторі між кристалами. Розсіл, температура замерзання якого значно нижча за температуру солоної води, поступово стікає, що і опріснює лід. Тому чим старший лід, тим він прісніший. Опріснюється лід і при таненні, оскільки насамперед стікає розсіл, який залишається між кристалами, оскільки він має нижчу температуру танення.

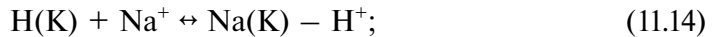
Використання цього способу обмежене кліматичними і погодними умовами, а також необхідністю великих площ (при температурі -10°C для отримання 1 м^3 прісної води треба 15 м^2 площі). Тому метод виморожування здійснюється переважно шляхом створення виробничих установок різних конструкцій із штучним охолодженням. Цей метод має деякі переваги перед дистиляційним, оскільки не пов'язаний з утворенням накипу і при низькій температурі знижує корозію апаратури. Ефективним є метод опріснення шляхом заморожування солоної води при введенні в неї рідких вуглеводів (бутану, пентану тощо), які, випаровуючись, охолоджують воду і перетворюють її на лід.

Іонний обмін. Промисловим способом, шляхом синтезу, отримуються

високомолекулярні смоли з негативними (катионіти) і позитивними (аніоніти) зарядами.

Аніоніти мають рухомі аніони (OH^- , Cl^- , SO_4^{2-} та ін.), які обмінюються на інші аніони. Регенерація аніоніту виконується шляхом фільтрації крізь колонку з аніонітом розчинів NaOH , NH_4OH чи Na_2CO_3 .

Якщо пропустити солону воду послідовно крізь колонку з Н-катионітом, а потім через колонку з OH -аніонітом (рис. 11.2), то можна звільнити воду від надлишкових катіонів і аніонів, згідно з обміном їх за схемами:



Отже, катионіти й аніоніти вбирають відповідно катіони і аніони, які містяться у воді в надлишку.

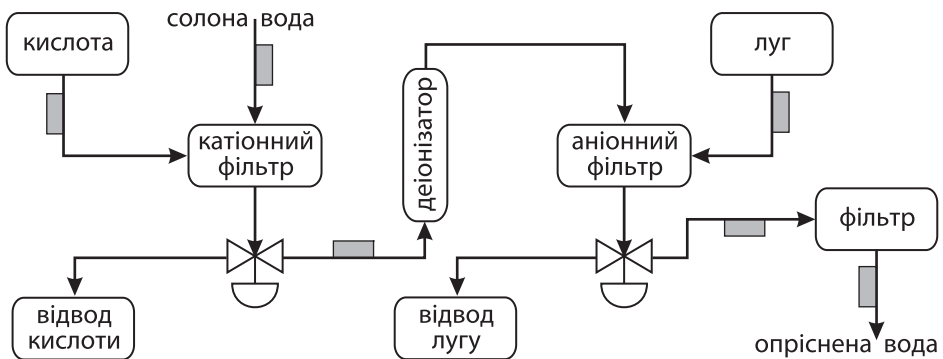


Рис. 11.2. Схема установки для демінералізації води

Іонітне знесолення – найдорожчий спосіб, але дає змогу досягнути найповнішого усунення солей.

Електродіаліз. Застосовується на практиці метод електродіалізу з іонітними мембранами. Суть методу полягає в тому, що у ванні з соляною водою створюють силову поле, яке зумовлює рух аніонів до аноду і катіонів до катоду. Оскільки ванна перегороджена тонкостінними мембранами з катіонітів і аніонітів, які мають селективні властивості пропускання іонів (аніонітна мембрана пропускає лише аніони, відштовхуючи катіони; катіонітна, навпаки, пропускає лише катіони), розчин розділяється на розсіл і воду з пониженням мінералізації.

На рис. 11.3 зображено ванну з п'ятьма камерами, які відгороджені одна від одної мембранами по чергові з катіоніта й аніоніта. Соляна вода надходить в камери 2 і 4, в яких під дією струму катіони прямують до негативного полюса, а аніони – позитивного. Катіони Na^+ легко проходять з камери 2 в камеру 1 крізь негативно заряджену мембрану і біля катоду розряджаються. Аніони Cl^- з камери 2 вільно проходять через позитивно заряджену мембрану в камеру 3, але не можуть пройти далі в камеру 4, оскільки негативно за-

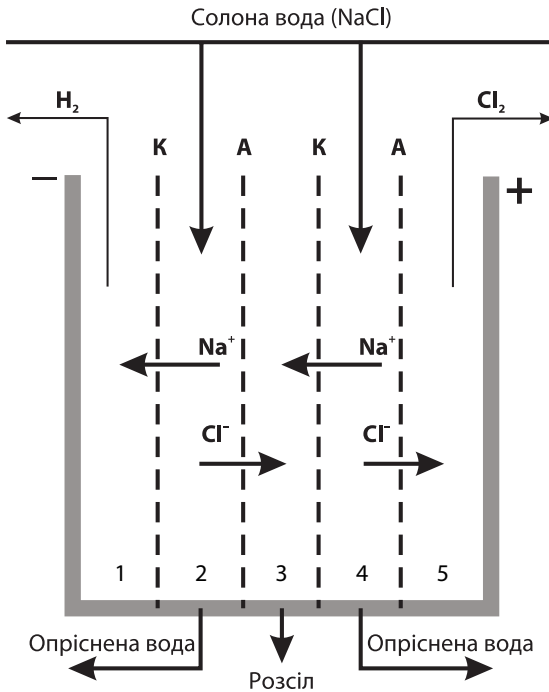


Рис. 11.3. Схема опріснення солоної вод методом електродіалізу:

К – катіонна мембрана; А – аніонна мембрана

ряджена мембрана відштовхує їх. Внаслідок цього вони накопичуються в камері 3. Аналогічно і в камері 4 аніони, проходячи в камеру 5, розряджаються на аноді, а катіони, проходячи в камеру 3, накопичуються в ній. У результаті в камері 3 утворюється розсіл, а в камерах 2 і 4 – демінералізована вода. Кількість камер може бути збільшена. Цей метод не вигідний для отримання води глибокого знесолення, оскільки витрата електроенергії різко зростає зі зменшенням мінералізації через збільшення опору. Оптимальні межі змінення мінералізації – від 15 до 0,6 г/кг.

Вибір того чи іншого способу опріснення води залежить значною мірою від вартості отримуваної води. Вартість же залежить від низки місцевих умов: початкової і кінцевої мінералізації води, вартості електроенергії чи палива, вартості реагентів тощо.

11.5. Агресивна дія води на бетон

Природні води мають тією чи іншою мірою агресивність відносно бетону, залізобетону і металів. Агресивність вод найчастіше зумовлена присутністю іонів водню (кислі води), діоксиду вуглецю, сульфатів і магнію.

Під *агресивним впливом води* розуміють її здатність руйнувати будівельні матеріали, впливаючи на них розчиненими солями і газами чи вилуговуючи їх складові частини.

Практичне значення агресивної дії води на бетонні споруди настільки велике, що жодне велике будівництво не проводиться без попередніх гідрохімічних досліджень водного середовища. Розрізняють п'ять видів агресивного впливу води на бетон.

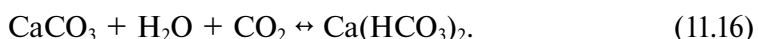
Агресивність вилуговування зумовлюється карбонатною твердістю води і вимиванням з тіла бетону незв'язного вапна $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Цей вид агресивності є різновидом вуглекислотної агресивності. У випадку, коли HCO_3^- і CO_2 міститься настільки мало, що рівноважний йому вміст CO_2 виходить меншим,

ніж має бути при даній температурі в рівновазі з CO_2 в атмосфері, дана вода завжди розчинятиме CaCO_3 . При цьому різновиді агресивності розчиняється карбонатна плівка і підсилюється фільтрація води у глибину тіла бетону, що збільшує вилуговування розчинних частинок, особливо вапна.

Залежно від сорту цементу та умов і стану споруди вода вважається агресивною при вмісті $\text{HCO}_3^- < 0,74-2,0$ ммоль/дм³.

Агресивність загальнокислотна визначається за кількістю водневих іонів (за величиною рН) і зумовлена низьким значенням рН, через що посилюється розчинення CaCO_3 . Вода вважається агресивною залежно від сорту цементу та умов, якщо $\text{pH} < 4$ (найгірші умови) і нижче 6,5 (найменш небезпечні).

Агресивність вуглекислотна зумовлюється вмістом у воді вільної вуглекислоти. Бетон руйнується внаслідок розчинення CaCO_3 під дією кислоти:



Коли бетон твердне, у поверхневому його шарі під дією CO_2 з вапна, яке міститься у бетоні, утворюється шар CaCO_3 . Цей карбонізований шар значною мірою зберігає бетон від вилуговувальної сульфатної і магнезіальної агресивності. Якщо вміст розчиненого у воді CO_2 вищий за кількість, яка перебуває в рівновазі з даним вмістом HCO_3^- , то така вода може розчинити частину CaCO_3 .

Втім не весь надлишок CO_2 у воді зв'язується з CaCO_3 . Частина надлишку CO_2 йде безпосередньо на перетворення CaCO_3 у $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, а інша залишається у вигляді CO_2 для підвищення рівноважного вмісту з HCO_3^- , кількість якого відповідно зростає. Частина CO_2 , яка безпосередньо реагує з CaCO_3 , називається агресивним діоксидом вуглецю. При вмісті CO_2 15 мг/дм³ вода вважається безпечною незалежно від концентрацій HCO_3^- і Ca^{2+} , хоча вона й містить агресивний CO_2 .

Агресивність сульфатна виявляється при великому вмісті іонів SO_4^{2-} , які, проникаючи в тіло бетону, при кристалізації утворюють солі ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$ та ін.), що руйнують бетон. Вважається, що вода має сульфатну агресію залежно від умов, в яких перебуває споруда, і вмісту Cl^- . Для нессульфатостійких бетонів вода вважається агресивною при вмісті SO_4^{2-} більше ніж 1,5%. Разом із тим у нормах передбачається вплив Cl^- , наявність якого підсилює корозію. Для сульфатостійких цементів допускається вода з вмістом SO_4^{2-} 2,5-5,0%.

Агресивність магнезіальна виникає при високому вмісті Mg^{2+} і виявляється через руйнування бетону при проникненні води у тіло бетону. Гранично допустима кількість Mg^{2+} залежно від сорту цементу, умов конструкції споруди і вмісту SO_4^{2-} коливається від 1,0 до 2,5%.

Швидкість вуглекислотної, сульфатної та інших агресій залежить від того, наскільки швидко до споруди надходять нові порції агресивної води на зміну воді, яка втратила руйнівні властивості. При відносно швидкому припливі шкідливість води збільшується.

Контрольні питання до глави 11

1. Чим визначається придатність води для господарсько-питних цілей?
2. Що таке якість води?
3. Що таке твердість води?
4. Які існують способи пом'якшення води?
5. Що таке іригаційний коефіцієнт?
6. Від чого залежить ступінь впливу хімічного складу води на ґрунти?
7. Що таке опріснення?
8. Які є способи опріснення природних вод?
9. Що таке агресивність води?
10. Назвіть основні види агресивності води.

Глава 12

ЗАБРУДНЕННЯ ПРИРОДНИХ ВОД ТА ЗАПОБІГАННЯ ЦЬОМУ

Використання водних ресурсів, як і інших видів природних ресурсів, неминуче спричиняється як до позитивних, так і негативних наслідків. У міру розвитку цивілізації використання води неухильно збільшувалось. Одночасно зростала і кількість стічних вод, які скидаються у водотоки і водойми. Оскільки такі води не завжди бувають достатньо чистими, вони зумовлюють зміни якості природних вод, або забруднення їх, що і є одним із проявів негативного впливу людини на водні ресурси і основною причиною якісного виснаження останніх.

Запобігання забрудненню природних вод – глобальна проблема і вирішується в різних регіонах світу по-різному. Високорозвинені в економічному відношенні країни давно зрозуміли значення охорони і зберігання навколишнього середовища для життя і діяльності людини і вкладають великі кошти в оздоровлення забруднених раніше природних об'єктів та впровадження екологічно чистих технологій. Важче вирішувати цю проблему країнам, економіка яких потребує значних коштів. Тому у нагоді стають зусилля міжнародного співтовариства, інвестиції в природоохоронні програми.

У наш час забруднення навколишнього природного середовища може бути навіть значним важелем під час воєнних дій. Прикладом цього є агресивні дії Іраку проти Кувейту в 1992 р., коли в Перську затоку іракською стороною була спрямована велика кількість нафти з кувейтських промислів для її забруднення.

Надзвичайно актуальною проблема охорони водних ресурсів є для України. Дефіцит водних ресурсів у деяких регіонах (південь України, Донбас, Кривбас), висока концентрація промисловості, інтенсивне ведення сільського господарства (70% розорюваних земель), наслідки аварії на Чорнобильській АЕС у 1986 р. – подібні фактори потребують невідкладних заходів з їх знешкодження або зменшення негативної дії.

12.1. Джерела забруднення природних вод

Забрудненням водних об'єктів називається перевищення концентрацій забруднювальних речовин чи значень показників фізичних властивостей води над гранично допустимими концентраціями (ГДК), яке спричиняє

порушення норм якості води. Треба чітко розрізняти і відповідно вживати поняття забруднювач і забруднювальна речовина.

Забруднювач – це джерело забруднення природних вод, яке вносить у них забруднювальні речовини, гідробіонти або тепло, в результаті чого може бути перевищена ГДК. Термін «забруднювач» не можна вживати замість терміна «забруднювальна речовина».

Останнім часом термін «забруднювач» замінюють терміном «джерело забруднення» – об'єкт, який вносить у поверхневі або підземні води забруднювальні речовини, мікроорганізми або тепло.

Забруднювальна речовина – це будь-яка хімічна речовина, тепло або біологічний вид, який в результаті господарської діяльності людини потрапляє у водний об'єкт чи виникає у ньому в кількостях, що виходять за природні граничні коливання чи середній природний фон і призводять до погіршення якості води.

Крім загального поняття забруднення природних вод, виділяють ще такі види забруднення, як біологічне, теплове, вторинне (забруднення природних вод у результаті перетворення внесених раніше забруднювальних речовин, масового розвитку організмів чи розкладання мертвої біомаси, яка міститься у воді та донних відкладах).

Головним джерелом надходження у природні води токсичних речовин є *стічні води промислових підприємств*. Незважаючи на те що на будівництво очисних споруд використовуються величезні кошти, стічні води ряду підприємств містять деяку кількість важких металів, детергентів, нафтопродуктів та інших інгредієнтів. Ці речовини відсутні в незабруднених природних водах або ж містяться в значно менших концентраціях. Найбільша кількість забруднювальних речовин у воду потрапляє разом зі стічними водами підприємств нафтопереробної, хімічної, целюлозно-паперової, металургійної, текстильної і деяких інших галузей промисловості.

Значної шкоди природним водам можуть завдати *стічні води сільськогосподарських територій* у разі порушення технологій внесення агрохімічних засобів на сільгоспугіддя та їх надходження у водні об'єкти. Особливо це стосується колекторних і дренажних вод зрошуваних полів. Стік з сільськогосподарських угідь може бути поверхневим і ґрунтовим, тому на цих територіях часто забруднюються ґрунтові води.

Склад мінеральних солей, які вилуговуються з ґрунту, залежить від ступеня і характеру його засоленості, умов поливу, стану колекторно-дренажної мережі та інших умов. У зв'язку з широким використанням добрив значна частка з загального складу мінеральних компонентів, які стікають з сільгоспугідь, припадає на азот і фосфор.

З колекторними і дренажними водами у водні об'єкти потрапляють мінеральні і органічні речовини, а також пестициди. Під впливом надходження органічних речовин у водах річок інших водних об'єктів спостерігаються значні зміни концентрацій окремих компонентів, а також фауни і флори.

Збільшення ерозії ґрунтів при розорюванні сільгоспугідь, а особливо при поливі, сприяє стоку значної кількості мінеральних і завислих речовин, що призводить не тільки до забруднення водних об'єктів, а й до посилення темпів їх евтрофікації, порушення умов живлення.

У зв'язку з інтенсифікацією сільськогосподарського виробництва і спорудження великих тваринницьких комплексів, важливого значення набуває питання забруднення водних ресурсів стічними водами комплексів.

Суттєвим джерелом забруднень водойм і водотоків є *господарсько-побутові стічні води*. Вони утворюються в результаті використання населенням водопровідної води у побутових цілях. Побутові стічні води містять фізіологічні виділення людей, відходи людської діяльності – миття посуду, прання білизни, ганчір'я, папір тощо.

За зовнішнім виглядом ці стічні води є рідиною з низькою прозорістю, сірим кольором і неприємним запахом. Для них характерна насиченість яйцями гельмінтів і бактеріальною флорою, значну частину якої становлять шкідливі для здоров'я мікроорганізми.

У наш час збільшується *забруднення повітряного басейну*, що також погіршує якість води. В атмосферних опадах містяться мінеральні, органічні та завислі речовини, насамперед сполуки сірки, вуглецю, деякі важкі метали. Значне забруднення водойм спричиняють «кислі» дощі як наслідок сполучення в атмосфері діоксиду сірки з парами води.

Гідрохімічний і гідробіологічний режими водних об'єктів значною мірою змінюються тепловими й атомними електростанціями за рахунок скидання теплих вод. Таке «теплове забруднення» порушує хід природних гідрохімічних процесів, часто спричиняє евтрофікацію водойм.

У нашій країні встановлено граничні норми підвищення температури природних водойм у результаті скидання теплих вод. Ця температура не має перевищувати більше ніж на 3°C температуру водойми в літні часи.

Крім названих основних джерел надходження забруднювальних речовин у водні об'єкти, слід згадати міські зливові стічні води, втрати нафтопродуктів і хімікатів при транспортуванні, води шахт.

Від наведених видів забруднень відрізняється *радіоактивне забруднення водних об'єктів*, яке не залежить від природних фізичних і хімічних умов і не може бути одразу ліквідоване на очисних спорудах. Радіоактивне забруднення виникає внаслідок наявності у воді радіоактивних елементів природного або штучного походження. Найбільшу небезпеку мають осколки ділення важких ядер, утворені при ядерних вибухах і в атомних реакторах. Радіоактивні елементи мають властивість адсорбуватись завислими речовинами, які є у воді. Останні осідають і спричиняють радіоактивне забруднення донних відкладів. Тому при вивченні водойм на можливе радіоактивне забруднення необхідно відбирати проби донних відкладів, рослинності, водних тварин.

12.2. Господарсько-побутові стічні води і методи їх очищення

Стічні води міст та інших населених пунктів утворюються з фекальних і господарських вод (кухонні відходи, вода для умивання, прання тощо), вод комунальних підприємств (бань, пральних, транспортних підприємств тощо) і дощових вод (злизових), які стікають з території міст і змивають бруд. Наші дослідження по Україні свідчать, що для 45-50% створів, розташованих на річках нижче міст, погіршується якість води порівняно зі створами вище міст.

Об'єм стічних вод залежить від кількості жителів, благоустрою населеного пункту (наявність водопроводу, каналізації). Вважається, що середня норма водопостачання міст на одного жителя становить 150 дм³/добу. Об'єм стічних вод комунальних каналізацій міст приблизно в 10 разів менший, ніж об'єм стічних вод промисловості. Але господарсько-побутові стічні води становлять не меншу небезпеку, ніж промислові, оскільки з ними у водойми можуть надходити збудники різних захворювань.

Склад міських стічних вод подібний для різних міст, хоча і може відрізнятися за концентраціями окремих компонентів. Дослідження свідчать, що в середньому за добу здорова людина виділяє близько 100 г твердих і 1200 г рідких відходів, які потім розбавляються водопровідною водою, що використовується для різних потреб. У цілому в стічних водах великих міст кількість завислих і розчинених речовин на одного жителя залишається досить сталою. Вміст розчинених речовин становить приблизно 100 г/добу. Склад їх характеризується середніми концентраціями (табл. 12.1).

Таблиця 12.1. Середня кількість мінеральних та органічних речовин у стічній воді в розрахунку на одного жителя міста

Інгредієнт	Кількість, г/добу
Азот амонійний	7-8
Хлориди харчового раціону	8,5-9
Сульфати	1,8-4,4
Фосфати	1,5-1,8
Калій	3,0
Завислі речовини	30-50

Природно, що в стічних водах комунальних каналізацій міститься величезна кількість бактерій, оскільки людина виділяє за добу близько 4,5 трлн мікробів. Біологічне населення міських стічних вод представлено також вірусами, бактеріофагами, яйцями гельмінтів і грибами.

В міських стічних водах присутні як апатогенні, так і патогенні бактерії. *Апатогенні бактерії* становлять основну масу, переважно це мікроби, які розкладаються в умовах анаеробіозу. Значно розвиваються в колекторі уробактерії, які гідролізують основний компонент сечі – сечовину. Тому в

каналізації середньої протяжності вся сечовина гідролізується з утворенням карбонату амонію.

Також у міських стічних водах активну діяльність розвивають анаеробні мікроби, за допомогою яких утворюються різні гази: сірководень, вуглекислота, водень, метан. *Патогенні бактерії* (ті, що збуджують хвороби), особливо збудники кишкових інфекцій, потрапляють у міські стічні води від хворих і бацилоносіїв. Тому в малих населених пунктах може і не бути патогенних мікроорганізмів у міжепідеміологічний період. У великих містах завжди є бацилоносії, тому навіть за відсутності епідемії трапляються окремі захворювання на гострі інфекції та хвороби.

У стічну рідину надходять всі віруси, які є причиною захворювання людини. Але виживають лише ті, які пристосовані до умов життя в цьому середовищі. З господарсько-побутовими стічними водами в міську каналізацію надходять *яйця гельмінтів*. Кількість їх досягає кількох сотень на 1 дм³, це в основному аскариди. Яйця гельмінтів – найстійкіші представники живого світу міських стічних вод, вони протягом доби переносять відносно високі та низькі температури, хлорування. Ті дози, які знищують бактеріальні клітини, на яйця гельмінта не діють і лише нагрівання до температури 55-60°C спричиняє їх загибель. Тому на очисних спорудах зменшення концентрації яєць гельмінтів досягається лише при їх осадженні разом з твердою фазою і подальшою термічною обробкою осаду.

Існують різні методи очищення стічних вод міських каналізацій. Частина з них основана на відтворенні природних умов розпаду органічних речовин і ставить своїм завданням як найповнішу мінералізацію органічних залишків і знезараження хвороботворних бактерій. Це так зване *біологічне очищення стічних вод в аеробних умовах*.

З даних табл. 12.2 видно, що показники окиснювальної здатності на спорудах штучного біологічного очищення значно вищі, ніж на спорудах природного. Інтенсифікація процесів біологічного очищення приводить не

Таблиця 12.2. Показники окиснювальної здатності споруд біологічного очищення стічних вод

Вид очисних споруд	Кількість кисню з 1 м ³ споруд на добу, г
Природного біологічного очищення	
Поля зрошення	0,5-1,0
Поля фільтрації	2,0-36
Біологічні ставки	12,5
Штучного біологічного очищення	
Контактні фільтри	72
Перколяторні фільтри	100
Аеротенки	1000
Аерофільтри	1000
Аерокоагулятори	4500

тільки до збільшення їх окиснювальної здатності, а й до значного зменшення площі, яку займають ці споруди. Так, при витраті стічних вод 5000 м³/добу площа, яку займають поля зрошення, становить 150-200 га, поля фільтрації – 30-50, біофільтри – 2-3, аеротенки – 1 га. Незначна площа останніх двох споруд може бути додатково зменшена при збільшенні подачі кисню і створенні певних умов для працюючих специфічних біоценозів.

Біологічні ставки (ставки-відстійники) складаються з кількох, послідовно сполучених ставків, крізь які проходить стічна вода, поступово очищуючись від завислих речовин. Стічна вода ставків багата на біогенні речовини, тому в ній добре розвивається як фітопланктон, так і вища водна рослинність. Це сприяє постійному надходженню у воду розчиненого кисню, необхідного для окиснення стічних вод і підтримання аеробних умов. Крім того, у воді ставків міститься величезна кількість бактерій, які мінералізують органічні речовини стічних вод. Дуже різноманітна у ставках і донна фауна, яка сприяє переробці органічних твердих частинок, що осідають. В результаті вода, яка виходить зі ставка, при нормальному його режимі стає прозорою, має порівняно низьку окиснюваність, БСК і знижений колі-індекс.

Поля зрошення становлять значні території, які віддалені від місця, куди перекачуються стічні міські води. Тут у шарі ґрунту, крізь який фільтрується стічна рідина, відбуваються складні біохімічні процеси розкладання органічних речовин і зміна мікрофлори. При фільтрації крізь ґрунтовий шар для очищення від завислих частинок і мікробів велике значення мають і адсорбційні процеси. Виявлено, що через 100 днів повністю відмирають патогенна мікрофлора і мікроорганізми кишкової групи.

Стічні води, профільтрувавшись крізь ґрунти, надходять у річки вже досить очищеними від забруднень. Цей метод очищення стічних вод при правильній експлуатації дає добрі результати, при цьому одночасно збагачується ґрунт на цінні для родючості речовини. Проте для полів зрошення необхідні поблизу міст великі площі, що може порушувати нормальні умови життя населення.

Стічні води, які містять велику кількість сполук азоту, фосфору і калію, можуть ефективно використовуватися для зрошення й удобрення сільсько-господарських угідь. Зараз, зокрема в Україні, стічними водами зрошується близько 100 тис. га. Це щороку запобігає скиданню у водойми 110-120 млн м³ стічних вод, з яких 70% становлять очищені міські стічні води. В країні експлуатуються великі зрошувальні системи, де використовуються стічні води: Бортницька у Київській області (23,3 тис. га), Безлюдівська у Харківській (3,9 тис. га), Красинська, Каменська, Баглійська та інші у Дніпропетровській (21,5 тис. га), Маріупольська та інші у Донецькій (11,4 тис. га), Шкодогірська в Одеській області (1,6 тис. га).

Інша група методів очищення стічних вод міських каналізацій основана на біохімічних процесах розкладання нестійкої органічної речовини, для прискорення яких штучно створюються оптимальні умови. Для цього стічні води насамперед поділяють на грубодисперсні та рідкі, використовуючи фільтрації чи відстоювання. Рідше води очищаються в аеробних умовах на

біофільтрах чи аеротенках, а тверді – в анаеробних умовах у септиктенках і метантенках.

Аеротенк – це резервуар, з дна якого крізь пористі пластинки інтенсивно подається повітря у стічну воду. В аеротенку у завислому стані (під дією струменів повітря) у суміші зі стічною рідиною міститься активний мул, тобто колоїдна маса мінерального і органічного складу, багата на мікроорганізми. Крім бактерій, у процесі очищення беруть участь і простіші організми. Періодично активний мул піддається регенерації. У стічній воді при її проходженні через аеротенк різко знижується вміст нестійкої органічної речовини, кількість бактерій, у тому числі кишкової палички (до 95%), і вода освітлюється. Потім для знезараження очищену стічну воду перед спусканням її у водойми додатково хлорують.

Біофільтр за принципом дії нагадує аеротенк, але в очищенні, крім бактерій, активну участь беруть і водорості (синьо-зелені, діатомові), личинки комах, утворюючи складний біоценоз. Біофільтр становить споруду, викладену дрібним сипким матеріалом (шлак, щебінка тощо), на якій перед пуском утворюється активна біологічна плівка. У біофільтрі кількість активного мулу більша, ніж в аеротенку. Існують біофільтри, в яких проходить примусова аерація.

Швидкість очищення стічних вод на біофільтрі і в аеротенку набагато вища, ніж у природних умовах (на біофільтрі 4-10 год, в аеротенку близько 2 год). До недоліків застосування біофільтра та аеротенка (крім сильного впливу температури) належить сприйнятливості комплексу очисних організмів до токсичних речовин, які виявляються у стічних водах і вважаються згубними для них. У цьому випадку витрачається багато часу (кілька тижнів) на відновлення біофільтра.

Очищення стічних вод виконується і в анаеробних умовах. У цьому бактеріальному процесі бере участь різноманітна мікрофлора, яка розкладає протеїни (білки м'яса, риби), жири, вуглеводи (клітковина, крохмаль), відновлює сульфати, нітрати тощо. В результаті цього отримуються органічні кислоти жирного ряду (мурашина, оцтова, масляна), а також головні кінцеві продукти – метан CH_4 та діоксид вуглецю CO_2 , в таких кількостях, які економічно вигідно використовувати як паливо – CH_4 (наприклад, на Бортницькій станції аерації вод, куди надходять стічні води Києва) і для отримання сухого льоду (CO_2).

Анаеробний процес очищення здійснюється найпримітивніше у *септиктенках*, де він триває близько року. Причому осад зменшується в об'ємі вдвоє, але у зброженому осаді залишаються патогенні бактерії та яйця гельмінтів, через що його не можна використовувати як добриво. Досконалішим є двоюрисний відстійник, у якому процес прискорюється додаванням активного септичного мулу.

Найдосконалішою спорудою для очищення твердої частини стічних вод є *метантенк*, в якому використовується активний септичний мул, і процес проходить при підвищеній температурі (підігрівання паром). Це, з одного боку, збільшує швидкість процесу (доба), а з іншого – істотно знижує кількість

патогенних мікробів і яєць гельмінтів. Зброджений осад після метантенка використовується як цінне добриво, а також паливо. Метантенки будуються великих розмірів діаметром до 6 м.

Міську стічну рідину можна очистити до якості чистої річкової води і навіть такої, яка використовується для питних цілей, хоча на практиці це не робиться з багатьох причин.

Залежно від напрямку розвитку промисловості та питомої ваги її стічних вод склад міських стічних вод змінюється (табл. 12.3).

Таблиця 12.3. Хімічний склад біологічно очищених стічних вод деяких міст України, мг/дм³

Місто	pH	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	K ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	P ₂ O ₅	N _{заг}	Σ _i
Київ	8,2	83	80	322	14	80	26	64	4,3	23	696
Харків	8,0	118	144	127	17	135	12	60	1,2	17	631
Донецьк	8,2	218	262	180	17	142	20	100	6,7	31	967
Луганськ	7,8	386	179	185	11	215	55	132	4,3	17	1184
Євпаторія	8,2	439	67	509	12	244	39	104	9,8	8	1431
Маріуполь	7,9	390	309	195	11	205	84	150	2,7	26	1372
Одеса	7,5	294	302	329	29	193	51	94	6,7	25	1323

Крім використання очищених стічних вод для зрошення сільськогосподарських угідь, їх також намагаються використовувати для поповнення ресурсів водних об'єктів для подальшого водопостачання у районах, де спостерігається водний дефіцит.

Так, в Ізраїлі деяку кількість стічних вод після очищення використовують у сільському господарстві, а іншу частину закачують у підземні горизонти з метою її самоочищення і подальшого використання. Відомі такі системи і в інших країнах. Зокрема, у Шефільді (Великобританія) господарсько-побутові стічні води після повного біологічного очищення перекачували на спеціальну водоочисну станцію, після чого воду спускали у річку вище міста.

12.3. Стічні води промислових об'єктів і методи їх очищення

Стічні води промислових об'єктів мають різноманітний хімічний склад, який залежить від характеру виробництва. До основних водокористувачів, які потім утворюють найбільшу кількість стічних вод, належать такі галузі промисловості: нафтопереробна, металургійна, хімічна і целюлозно-паперова. Величезна кількість води витрачається ними на одиницю продукції. Наприклад, для виробництва однієї тонни чавуну необхідно 150-200 м³ води; паперу – 65-100 м³, целюлози – 175-400 м³, нафтопродуктів – 2-20 м³. Стічні

води деяких комбінатів становлять цілі річки. Так, стоки забруднених вод паперово-целюлозного комбінату дорівнює 10 тис. м³/год умовно забруднених вод, фабрики синтетичного каучуку і гідролізного спирту – 50 тис. м³/год. Визначено еквівалентне співвідношення між промисловими і міськими стічними водами (табл. 12.4).

Таблиця 12.4. Забруднення природних вод стічними водами деяких виробництв на одиницю продукції, еквівалентне забрудненню господарсько-побутовими стічними водами на кількість жителів населених пунктів

Виробництва і промислові об'єкти	Одиниця продукції	Еквівалентна кількість жителів
Цукрові заводи	1т буряка	120-140
Пивні заводи	1000 л пива	300-1200
Спиртові заводи	1000 т зерна	1500-2000
Крохмальне виробництво	1 т кукурудзи	800-1000
Шкіряне виробництво	1 т шкіри	1000-4000
Вовняне виробництво	1 т вовни	2000-5000
Білильне підприємство	1 т товару	250-350
Сірчанисте фарбування	1 т товару	2000-3000
Сульфід-целюлозне виробництво	1 т целюлози	4000-6000
Паперова фабрика	1 т паперу	100-300
Виробництво штучної вовни	1 т вовни	500-700

Крім завислих частинок різної дисперсності, в стічних водах промисловості присутні різноманітні речовини – органічні (кислоти, спирти, феноли, гербіциди, детергенти тощо), неорганічні сполуки (солі, кислоти, луги), нафтопродукти, токсичні речовини (ціаніди, арсен, солі міді, цинку, ртуті тощо), радіоактивні елементи та багато інших.

Особливо забруднюють водойми нафта і нафтопродукти (керосин, дизельне паливо, масла). Нафта, вкриваючи плівкою поверхневі води, перешкоджає її аерації, утворює стійку високодисперсну емульсію і мало розчиняється у воді. При залпових і аварійних викидах нафтопродуктів у водойми спостерігається зараження нафтою величезних просторів.

Важкі фракції, які становлять 30-40% нафти, осаджуються на дні й утворюють дуже стійкий до окиснення шар на поверхні мулу, в якому гинуть донні організми, що є кормом для риб. Вода набуває запаху керосину при вмісті нафти 0,2-0,4 мг/дм³. Причому цей запах не усувається навіть при хлоруванні та фільтрації води.

Сильним джерелом забруднення водойм є стоки целюлозно-паперової промисловості. Луг, який утворюється при сульфитному і сульфатному методах її виробництва, частково утилізується для отримання різних побічних

продуктів (лугів, спирту, добрив, дріжджів та ін.). Втім, стічні води цієї промисловості містять велику кількість волокна із деревини і органічних речовин. Волокна, які виносяться зі стічними водами, утворюють в річках і озерах відклади у кілька метрів, у яких створюються анаеробні умови, згубні для риб.

Стічні води коксохімічної і коксогазової промисловості містять токсичні речовини: феноли, ціаніди та ін. Феноли є одним з неприємних домішок у стічних водах. Крім сильних токсичних властивостей, феноли навіть при малих концентраціях надають воді неприємного запаху, який ще посилюється при наступному хлоруванні води. Особливо забруднюються стічними водами цього виду виробництва річки Донбасу.

Слід підкреслити, що стічні води промислових підприємств перед скиданням їх у міську каналізацію проходять локальне очищення.

Методи очищення стічних вод промисловості поділяють на чотири групи: фізичні, хімічні, фізико-хімічні та біологічні. Часто для одних і тих самих вод використовуються одночасно кілька з наведених методів.

Фізичні методи включають відстоювання, фільтрацію, випаровування, перегонку з парою. Широко застосовується відстоювання як один з етапів очищення забруднених вод. Для цього слугують ставки-накопичувачі. З метою вилучення речовин, які спливають на поверхню (нафта, масло, жири, смола), використовують уловлювачі, фільтрування. Для усунення летких речовин, особливо при їх утилізації (наприклад, фенолів), застосовують відгонку їх водяною парою у спеціальних колонках.

Хімічними методами нейтралізують кислі стічні води (вапном, крейдою, доломітом) та окиснюють (хромом, діоксидом хлору, озоном).

Фізико-хімічними методами адсорбують забруднювальні речовини (сорбенти – торф, глина, шлак, активоване вугілля, іоніти). Використовується екстракція із застосуванням бензолу та інших екстрареагентів, флотация, коагуляція.

Біологічні методи, які розглянуто вище, для промислових стічних вод застосовують лише за наявності достатньої кількості органічних речовин і відсутності отруйних для мікроорганізмів домішок.

Проблема очищення стічних вод повинна вирішуватись спільними зусиллями інженерів-технологів, конструкторів та гігієністів, враховуючи інтереси санітарії та виробництва. Кількість стічних вод і їх склад залежать від технології виробництва, яка повинна вдосконалюватись у напрямі зниження кількості стічних вод до мінімуму так само, як і кількість в них забруднювальних речовин. По суті, очищення стічних вод є виробництвом, в якому сировиною є забруднена вода, а продукцією – очищена. Побічним продуктом при очищенні стічних вод є вилучені з них забруднювальні речовини, які часто є дуже цінними. Щороку у річки на території України скидаються зі стічними водами сотні і тисячі тонн фенолів, металів, солей, нафтопродуктів, масел, кислот. Багато забруднювальних компонентів є цінним добривом для сільського господарства.

Радикальним напрямом у вирішенні проблеми очищення стічних вод і охорони природних вод від забруднення має стати максимальне використання стічних вод для потреб промисловості. Підприємства повинні налагодити очищення стічних вод виробництва так, щоб очищену воду знову можна було б використовувати для водопостачання даного підприємства (оборотне водопостачання). У деяких випадках зменшити кількість стічних вод можна шляхом використання їх для інших підприємств (повторне водопостачання).

12.4. Стічні води сільськогосподарських об'єктів

Основні фактори впливу сільського господарства на водні ресурси. Сільське господарство здійснює різний за видами, інтенсивністю і територіальними масштабами вплив на природу. За формою і способом взаємозв'язків з природою сільське господарство суттєво відрізняється від інших галузей господарства. Це зумовлює специфіку вивчення, обліку і регламентації його впливу.

За масштабами використання території сільське господарство є однією з наймасштабніших галузей. Одночасно воно належить до виробництв, найбільш «занурених» у природу. Інтенсивність впливу залежить не лише від сполучення регіональних природних і техніко-економічних умов, а й значною мірою від їх сукупності за певний період (місяць, сезон, рік). Природні екосистеми змінюються, порушуються встановлені в них взаємозв'язки біотичних і абіотичних факторів. Так, зміна ландшафтів під впливом осушення призводить до суттєвих змін фіто- і зооценозів; привнесення в природне середовище невластивих йому хімічних препаратів також змінює видовий склад рослинного і тваринного світу; механічна зміна ґрунтового покриву порушує динамічну рівновагу на поверхні ґрунту, сприяє розвитку ерозійних процесів; добрива, пестициди і відходи тваринницьких комплексів у разі надходження їх у водні об'єкти не лише їх забруднюють, а й можуть змінювати встановлені трофічні ланцюги.

Сільськогосподарське виробництво перетворилося на потужний чинник впливу на довкілля, зокрема на природні води. За даними Г.Гудзона, забруднення деяких водойм США біогенними речовинами за рахунок стоку з території сільгоспугідь у чотири рази перевищує забруднення від господарсько-побутових стічних вод.

Дослідження впливу сільського господарства на хімічний склад природних вод має бути комплексним, включати оцінку внеску основних факторів його активного впливу (хімічні меліорації, застосування добрив і пестицидів, водна меліорація), вивчення джерел забруднення (водний стік з богарних і меліорованих земель, стічні води тваринницьких комплексів).

Загальновідомо, що запаси поживних речовин у ґрунтах значно перевищують потреби рослин. Утім, більша частина з них представлена недоступними для рослин сполуками. Тому інтенсифікація сільськогосподарського виробництва передбачає застосування мінеральних добрив як основного фак-

тора підвищення врожаю. Хоча чимало вчених (в основному не спеціалісти-аграрії) виступають за радикальне зменшення застосування добрив. Більшість же дослідників вважають, що проблеми росту продуктивності сільського господарства й охорони навколишнього середовища, зокрема водних ресурсів, не повинні бути суперечними. Їх вирішення мають здійснюватися паралельно. При цьому вимагається керування порушеним кругообігом біогенних елементів. Мета керування потоками елементів полягає у виявленні та наступному підтриманні кругообігу елемента заданого рівня (І.С.Копланд-Дікс та ін., 1985). В.Г.Мінеєв підкреслює, що розвинуте високопродуктивне сільське господарство – кращий засіб управління екологічними системами, збереження й удосконалення навколишнього середовища на сучасному етапі існування людства, про що свідчить досвід високорозвинених країн.

Біогеохімічний кругообіг елемента – це шлях його участі в перетворенні речовини і енергії в просторі та часі, у трансформаційних і міграційних процесах, які відбуваються у біогеоценозах за участю біоти і неживих компонентів ґрунту. Біогеохімічний кругообіг можна подати у такому вигляді: 1) хімічні форми елемента у ґрунті; 2) надходження доступних форм у рослини; 3) біологічна міграція, тобто перерозподіл елемента наземними органами у кореневій системі; 4) повернення елемента в ґрунт у трансформованій формі; 5) утилізація і трансформація рослинних залишків ґрунтовою біотою у сполученні з абіотичними процесами трансформації та міграції речовин до початкового стану.

Знання біогеохімічного кругообігу органічної речовини і хімічних елементів дає змогу регулювати водний і повітряний режими ґрунтів, розробляти й ефективно використовувати різні прийоми захисту ґрунту та водних об'єктів від забруднення токсичними речовинами.

Агрохімія вже не може задовольнятися традиційними методами досліджень. Необхідне вивчення поведінки добрив у ландшафті із застосуванням біогеохімічних методів досліджень. Отже, виник новий напрям у науці – *агрогеохімія*. Стосовно гідрохімії цей напрям, на нашу думку, можна назвати *агродірохімією*, оскільки основним об'єктом його досліджень є природні води. Зростаючі обсяги застосування агрохімічних засобів призводять до забруднення природних вод. Джерелами невиробничих втрат добрив і засобів захисту рослин, їх надходження у водні об'єкти є: 1) суттєві механічні втрати в технологічному ланцюзі від заводу до поля; 2) стік з поверхні полів у річки, озера, ставки; 3) міграція хімічних речовин по профілю ґрунту; 4) втрати через водну і вітрову ерозію ґрунту; 5) втрати різних відходів тваринництва в результаті безгосподарського до них ставлення; 6) непродуктивне і безконтрольне використання відходів різних галузей промисловості як добрив.

Важливою причиною забруднення навколишнього середовища добривами і засобами захисту рослин є недосконалість їх хімічних, фізичних і механічних властивостей, а також порушення науково обґрунтованих технологій їх внесення.

Добрива – це речовини, призначені для поліпшення живлення рослин і підвищення родючості ґрунту. Їх класифікують за способом виробництва,

хімічним складом, фізичним станом, характером дії на ґрунт, походженням. За хімічним складом добрива поділяють на мінеральні, органічні та мікродобрива. До *мінеральних* належить добрива, які містять елементи живлення рослин у вигляді неорганічних сполук, до *органічних* – які містять елементи живлення у вигляді органічних сполук. *Мікродобрива* є мінеральними, проте виділяються в окрему групу, оскільки містять специфічні елементи в мікродозах.

Вид мінерального добрива характеризують за поживною речовиною. Розрізняють азотні, фосфорні, калійні, борні, марганцеві, молібденові, цинкові, мідні й інші добрива.

Поживна речовина добрива – це основний елемент живлення, що міститься в ньому. В азотних добривах поживною речовиною є азот (N), у фосфорних – фосфор у вигляді P_2O_5 , у калійних – калій у вигляді K_2O тощо.

Пестициди – це хімічні препарати, які використовують для боротьби з шкідниками та хворобами рослин, бур'янами. Оскільки пестициди в разі недотримання технологій застосування можуть значно забруднювати природні води, детальніше їх розглянуто у попередніх розділах.

Стік хімічних речовин із сільгоспугідь. Колекторні води зрошуваних масивів надходять у водні об'єкти протягом всього року. Об'єм води, яка скидається, не однаковий і залежить від ряду умов: площі масиву, який дренирується колектором, та його гідрогеологічних умов, культури, що вирощується, режиму її поливу (об'єм води, терміни, способи поливу), фізико-хімічних і механічних властивостей ґрунтів зрошуваної ділянки тощо. Найбільші об'єми колекторних вод скидаються з квітня до вересня.

Як показали дослідження Л.М.Горєва, частка зрошувальних меліорацій у формуванні антропогенного іонного стоку з території України становить 60% для сульфатів і 12% для хлоридів.

Дослідження, виконані Гідрохімічним інститутом (м. Ростов-на-Дону, Росія) свідчать, що мінералізація колекторних вод змінюється від 0,3 до 30 г/дм³. Вона обернено пропорційна об'ємам скинутої води: у вегетаційний період, коли в колекторну мережу скидається велика кількість зрошуваних вод, вона мінімальна, а взимку, коли колекторна мережа заповнена переважно ґрунтовою водою – максимальна.

Стік солей коливається від 1 до 200 т/га на рік. Найбільша кількість солей надходить із зрошуваних масивів у вегетаційний період за рахунок більших об'ємів скидання вод.

Між стоком солей і об'ємом колекторних вод, які скидаються, існує тісний кореляційний зв'язок, який описується у більшості випадків рівнянням

$$G = aW^b, \quad (12.1)$$

де G – стік солей через колектор за місяць, т; W – об'єм води, скинутий через колектор за місяць, м³; a , b – емпіричні коефіцієнти.

Тому безпосередньо розрахунок стоку солей, добрив і пестицидів як з колекторними водами із зрошуваних масивів, так і з поверхневими стічними водами з богарних земель проводять двома способами.

1. За формулою

$$G = \sum C_i W_i, \quad (12.2)$$

де G – стік речовин за рік, вегетаційний період і т. д., т/рік; C_i – концентрація речовин за i -й розрахунковий період, мг/дм³; W_i – водний стік за i -й розрахунковий період, м³.

2. Кореляційний – за наявності багаторічних матеріалів спостережень визначаються кореляційні зв'язки стоку розчинених речовин колекторними водами з об'ємом їх стоку. Ці залежності застосовуються для визначення приблизної кількості стоку речовин за відомим об'ємом стоку.

Якісний склад розчинених речовин зумовлюється фізико-географічними умовами зрошуваних територій і асортиментом внесених добрив.

Стік азоту протягом року коливається від 1 до 20 кг/га. При цьому 30-40% загального стоку припадає на період підживлення рослин. Всього протягом року з колекторними водами втрачається від 15 до 22% азоту від загального його надходження на ділянку з добривами і зрошувальною водою.

Стік фосфору значно менший. У середньому на рік з 1 га зрошуваної території стікає від 0,03 до 1,36 кг фосфору, що становить близько 1% внесених добрив. Концентрації пестицидів і тривалість періоду, протягом якого вони виявляються в колекторних водах, дуже різноманітні. Це залежить від фізико-хімічних властивостей препаратів, норм, термінів і способів застосування, характеру ґрунтового покриву, культур і режиму зрошення. Особливо важливе значення мають фізико-хімічні властивості пестицидів: стійкість (*персистентність*), леткість, розчинність, сорбційні властивості тощо.

Згідно з класифікацією за ступенем стійкості у навколишньому середовищі, пестициди поділяються на чотири групи:

1) дуже стійкі – понад 2 роки (ГХЦГ, хлордан, діддрин, гептахлор, алдрин);

2) стійкі – від 6 місяців до 2 років (симазин, севин, атразин, монурон, діурон);

3) помірно стійкі – від 1 до 6 місяців (трифлоралін, метафос, 2, 4, 5-Т, 2, 4-Д, діазин, фосфамід, далапон);

4) малостійкі – до 1 місяця (хлорофос, карбофос, фورات).

Застосування ДДТ (стійкість 2-15 років) заборонено в Україні з 1969 р.

У колекторну мережу пестициди можуть потрапляти у період поливу як із зрошувальною водою, що фільтрується крізь ґрунт, так і в результаті скидання надлишків води з поверхні зрошувальної системи.

Досліди на рисових зрошувальних системах України і Росії свідчать, що після обробки полів гербіцидами (пропанід і ордрам) вони з'являються в колекторних водах.

Концентрація пропаніду та його метаболітів у колекторних водах коливається від 1 до 100 мгк/дм³, а в окремих випадках досягає 250-270 мкг/дм³. Максимальні концентрації пропаніду виявляються після першого поливу, що настає після обробки полів. Протягом подальшого короткого часу, що

в окремі роки неоднаковий і коливається від 5 до 15 днів, спостерігається різке зниження вмісту гербіциду.

Ордам виявляється в колекторних водах протягом всього вегетаційного періоду. Найвищі концентрації гербіциду (до 150 мкг/дм³) спостерігаються в період обробки полів препаратом і перших поливів.

У різних природних умовах зберігання пестицидів одного типу у ґрунті неоднакове. У степовій зоні розкладання пестицидів відбувається швидше, ніж у зоні мішаних лісів (табл. 12.5).

Таблиця 12.5. Персистентність деяких пестицидів у ґрунтах водозборів, розташованих у різних фізико-географічних умовах (за А.С.Демченком та ін.)

Пестицид	Доза, г/га	Зона	Період, дб	Період повного зникнення, дб
ГХЦГ (гексахлорциклогексан)	100	Степова	2	350
	100	Мішаних лісів	5	460
Метафос	7,5	Степова	0,5-1,0	12
	7,5	Мішаних лісів	1,0-1,6	12-34
Хлорофос	2,0	Степова	0,4	6
	2,0	Мішаних лісів	0,4	4
	15,0	Степова	1,2-1,3	13-15
	15,0	Мішаних лісів	1,4	35

Води поверхневого стоку з богарних сільгоспугідь формуються на водозборах у періоди танення снігу і випадання дощів. На режим стоку хімічних речовин значний вплив має водний стік на досліджуваній території, його розподіл та мінливість. Велике значення має генезис водного стоку. Концентрація розчинених речовин залежить від того, чи є водний стік дощовим, чи сніговим і яка в ньому частка ґрунтового живлення.

Коливання водності у різні роки і характер внутрірічного розподілу стоку зумовлюють різкі зміни стоку легкокорозчинних речовин з одних і тих самих водозборів.

Основна частина річного водного стоку припадає на період весняного водопілля. В цей же період спостерігається і найбільша кількість стоку хімічних речовин.

Концентрація азоту у водах поверхневого стоку, які стікають з водозборів, розташованих у різних фізико-географічних умовах, коливається від сотих часток до десятків мг/дм³. У період весняного водопілля найбільші концентрації азоту спостерігаються в перші дні водопілля.

Внесення азотних добрив під зяблеву оранку супроводжується зростанням концентрації азоту у водах поверхневого стоку в період весняного водопілля у 2-3 рази. Особливо різке підвищення вмісту азоту у водах у період

водопілля спостерігається при внесенні добрив на поверхню снігу чи сильно промерзлий ґрунт.

Під час дощових паводків концентрація азоту у стічних водах з удобрених масивів у 2-8 разів вища, ніж у неудобрених.

У період весняного водопілля стік азоту коливається від 0,01 до кількох кілограмів з 1 га.

Найбільша кількість азоту стікає з полів, зайнятих озимими культурами, – до 6% внесених добрив, найменша – з луків і полів багаторічних трав – до 2,5%.

Фосфор втрачається з водами поверхневого стоку в незначних кількостях (до 0,1 кг з 1 га під час водопілля).

Концентрація пестицидів у водах поверхневого стоку залежить як від властивостей пестицидів, так і від умов навколишнього середовища.

У період весняного водопілля у поверхневому стоку виявляються лише високоперсистентні пестициди (наприклад, хлорорганічні), які застосовувались у минулий вегетаційний період.

Під час дощових паводків концентрація пестицидів у водах поверхневого стоку зумовлюється швидкістю їх зникнення з ґрунтів, об'ємом водного стоку і тривалістю часу, який пройшов між обробкою полів препаратом і початком стоку.

У період весняного водопілля стік хлорорганічних пестицидів досягає 80% річного. У степовій зоні він коливається в межах від 0,1 до 4 г/га.

Фосфорорганічні пестициди втрачаються переважно у період дощових паводків. Максимальний стік пестицидів, як правило, спостерігається після перших опадів, які утворюють водний стік.

Україна має високий показник розорюваності ґрунтів (до 70% загальної площі) порівняно з європейськими країнами (близько 30%). Вносились велика кількість добрив, хоча в даний час вона значно скоротилась. Так, у 2008 р. загалом було внесено 1,06 млн т мінеральних добрив у діючій речовині, а в 2009 – лише 0,89 млн т і близько кількох десятків тисяч тонн пестицидів (понад 150 видів препаратів).

У республіці під удобрювані угіддя зайнято 45% площі, яка розташована над зонами поширення водоносних горизонтів. Доза добрив становить в середньому 100 кг/га і залежить від вирощуваних культур. Сумарна міграція азоту вниз з ґрунтового шару може досягати 10-30%, калію – 30%, фосфору – 6% від внесеного, причому втрати добрив на легких піщаних ґрунтах у 8-12 разів вищі, ніж на глинистих.

За даними УкрНДІагропроєкту, в Україні діє понад кілька тисяч ферм і тваринницьких комплексів. Кількість відходів становить 300 млн м³, в яких вміст азоту сягає 1,5 млн т. Не менше 10% цього азоту в процесі зберігання, транспортування й утилізації змивається чи фільтрується в поверхневі і підземні води. В перерахунку на нітратне забруднення в навколишнє середовище щорічно надходить 450 тис. т азотних сполук.

Головним джерелом нітратів у поверхневих водах є ґрунтовий покрив,

в якому вони накопичуються як за рахунок природних процесів, так і за рахунок внесення азотних добрив.

Підземні води як складова гідросфери також сприйнятливі до впливу пестицидів. У них виявляється до 15% асортименту хімічних засобів захисту рослин, які використовуються в країні. Дослідження свідчать, що в підземних водах різних регіонів виявляються стійкі хлорорганічні речовини (ДДТ і його метаболіти, ГХЦГ, гептахлор), симетричні триазини (симазин, атразин, пропазин), похідні тіо- та дитіофосфорних кислот (хлорофос, метафос, фозалос). Рівні вмісту коливаються в межах 10^{-3} - 10^{-7} мг/дм³.

Найчастіше пестициди містяться в ґрунтових водах, незахищених або слабозахищених, на більшій частині країни. Наявність пестицидів у підземних водах, які надійно захищені від вертикального проникнення забруднювальних речовин, свідчить про суттєву роль горизонтального переміщення пестицидів у підземній гідросфері від зон живлення.

12.5. Самоочищення водойм

Сукупність усіх процесів, спрямованих на відновлення початкового хімічного складу води відповідно до існуючої раніше рівноваги називається *самоочищенням водойми*. Це поняття стосується не лише складу води, а й мікрофлори, водної рослинності, тваринного світу водойми, тобто всього біоценозу, який склався в природних умовах і дуже тісно пов'язаний з хімічним складом води.

Нестійкість більшості компонентів забруднень, які з часом виводяться з розчину під впливом різних процесів, сприяє самоочищенню. Нестійкі органічні речовини, внесені у водойму зі стічними водами, є чужими для тих умов, які властиві водоймі, і не можуть існувати через присутність великої кількості мікроорганізмів. Таке саме явище спостерігається й у разі бактеріального складу, що вноситься зі стічними водами у водойму, умови якої не відповідають умовам їх розвитку. З часом більша частина їх відмирає, чому сприяє також антагонізм між внесеною із забрудненнями мікрофлорою, що містилась у водоймі в природних умовах.

Сильно забруднена річка за сприятливих обставин і відсутності постійного поповнення забруднювальними речовинами може послідовно шляхом самоочищення перейти від стану сапробної зони у мезосапробну і навіть в олігосапробну. Це трапляється внаслідок покращання фізичних властивостей під впливом адсорбції завислими частинками органічних речовин, важких металів, мікроорганізмів, коагуляції та седиментації завислих неорганічних і органічних речовин, мінералізації нестійкої органічної речовини, зростання концентрації кисню за рахунок аерації та водної рослинності, різкого зниження вмісту сапрофітних мікроорганізмів і відмирання патогенних бактерій.

За великої кількості завислих частинок, які надходять із стічними водами, самоочищення уповільнюється. Хоча вони, з одного боку, сприяють

адсорбції багатьох речовин, з іншого – осідаючи, утворюють осади, часто великої потужності, в яких розвиваються бактеріальні анаеробні процеси, що зумовлюють тривале надходження у воду продуктів анаеробного розпаду.

Завдяки самоочищенню невелике забруднення не може змінити природного стану водойми. Але кожна водойма має певну межу самоочисної здатності від забруднень, після якої різко погіршуються всі характеристики санітарного стану водойми.

Процеси самоочищення відбуваються сприятливіше у річках, ніж в озерах і водосховищах завдяки проточності.

Під час вивчення процесів самоочищення важливе значення мають співвідношення кількості забруднювальних речовин і об'єму водної маси, швидкість течії, глибини, умов вітрового перемішування, температурний режим тощо. У багатьох випадках, особливо при забрудненні господарсько-побутовими водами, провідним процесом у самоочищенні є розкладання органічної речовини, кінцевим продуктом якого є мінеральні сполуки. В анаеробних умовах цей процес спричиняє посилене споживання кисню і корелюється з величиною БСК, і тому величина БСК характеризує ступінь розкладання нестійкої органічної речовини.

Кількість кисню, необхідна для окиснення органічної речовини за проміжок часу t , пропорційна кількості нерозкладеної органічної речовини. Для обчислення біохімічного споживання кисню необхідно знайти його повну величину БСК_{пов}, яку можна визначити, знаючи БСК₅, за номограмами. Кількість кисню, необхідна для окиснення за час t (БСК _{t}), пов'язана з БСК_{пов} залежністю

$$\text{БСК}_t = \text{БСК}_{\text{пов}} (1 - 10)^{-rt} \quad (12.3)$$

Константа швидкості реакції r може бути визначена експериментально, якщо зробити послідовно два визначення БСК з таким розрахунком, щоб друге визначення r за часом було вдвоє більше першого. Тоді розрахунок ведеться за формулою

$$\text{БСК}_t = 1/t \lg [\text{БСК}_t / (\text{БСК}_{2t} - \text{БСК}_t)]. \quad (12.4)$$

Константа K залежно від складу забруднень має різні значення, для господарсько-побутових вод – близько 0,1. Приблизно таке саме K і при розкладанні фітопланктону. Промислові забруднення дають більші коливання константи. Швидкості розпаду органічних речовин донних відкладів у 20-50 разів нижчі, ніж в разі господарсько-побутових стічних вод.

Для характеристики самоочищення велике значення має швидкість змінення кількості бактерій. Протягом перших 15 год відмирає 70% початкової величини бактеріального зараження, а на п'яту добу їх залишається лише частки відсотка.

12.6. Оцінка забрудненості водних об'єктів

Фізичними показниками забруднення є запах, каламутність, наявність завислих частинок, нафтові плівки. *Хімічними* – вміст нестійкої органічної речовини, яка характеризується перманганатною окиснюваністю, вміст кисню, величина концентрації амонію і нітратів, а також певною мірою й увесь комплекс розчинених речовин. *Бактеріологічними* – кишкові палички (*Escherichia coli*), які містяться у кишечнику людини і тварин. Імовірно, що вони є прямою вказівкою на наявність у воді фекалій і можливість проникнення патогенних мікробів.

Крім колі-індексу, іноді ступінь забруднення води вимірюється зворотною величиною – колі-титром, тобто найменшим об'ємом води, який припадає на одну кишкову паличку. Залежність між ними така: колі-індекс = $1000/\text{колі-титр}$. Якщо, наприклад, колі-титр дорівнює 0,4, то колі-індекс дорівнює 2500. Сильно забруднена вода має колі-індекс понад 10 000, а та, що задовольняє вимоги, – менше 3 з колі-титром відповідно близько 333.

Іншим показником бактеріологічного забруднення є *кількість сапрофітних бактерій*. Сапрофітні організми не створюють органічну речовину з неорганічних сполук, вони живуть за рахунок вже готової органічної речовини. Кількість сапрофітних бактерій корелюється з вмістом органічної речовини. Всі хвороботворні бактерії належать до сапрофітних.

Показником забруднення вважають і *склад простіших водних організмів* (інфузорії, джгутикові, мшанки та ін.), який якісно і кількісно змінюється залежно від ступеня забруднення водойми.

Якщо не зважати на забруднювальні речовини специфічного характеру (нафтопродукти, феноли, солі важких металів), то загальне забруднення характеризується зміною фізичних властивостей водойми, складу води і водної біоти. Всі процеси – як фізичні і хімічні, так і мікробіологічні і біологічні у водоймі тісно пов'язані один з одним. Це дає змогу характеризувати ступінь забруднення водойми на основі екологічного взаємозв'язку організмів з навколишнім середовищем за так званою *сапробністю водойми*, тобто комплексу фізіологічних властивостей даного організму і здатності його розвиватися залежно від вмісту органічних речовин і ступеня забруднення. Розроблена Кольквітцем і Марсоном характеристика водойм за сапробністю передбачає виділення трьох характерних зон сапробності на основі 102 видів найтипівіших простіших одноклітинних організмів.

1. *Полісапробна зона* – найбільш забруднена, формується при великій кількості органічних речовин, які надходять із забрудненнями, в результаті чого в цій зоні спостерігаються лише перші фази мінералізації органічних речовин з утворенням білків та інших початкових продуктів розкладу. Майже повна відсутність рослин, які продукують кисень, і сильне його споживання на окиснення органічної речовини призводять до повного зникнення кисню. У воді створюється відновне середовище, міститься багато діоксиду вуглецю, з'являється сірководень, метан. Нітрати за таких умов відновлюються

до амонію. Зона розвитку характеризується сапрофітною мікрофлорою, кількість бактерій досягає 1 млн. Вища водна рослинність розвинута слабо, і навпаки, у мулах багато бентосних форм, які здатні існувати в анаеробних умовах.

2. *Мезосапробна зона* – середнього забруднення, порівняно з полісапробною містить менше нестійкої органічної речовини. Зона поділяється на дві підзони (α і β), які відрізняються за глибиною процесу мінералізації органічної речовини. В α -підзоні з азотовмісних сполук містяться переважно продукти розпаду білка: поліпептиди, амінокислоти, солі амонію, а в β -підзоні (окисні умови) – нітрити і нітрати. У мезосапробній зоні знижується кількість сапрофітних бактерій, хоча частина їх залишається все ж значною: сотні тисяч у α -підзоні та десятки тисяч у β -підзоні. В мезосапробній зоні присутні продукуючі кисень рослини, зокрема, в α -підзоні синьо-зелені та зелені водорості, і крім того, діатомові у β -підзоні.

3. *Олігосапробна зона* – найменш забруднена і характеризується великою різноманітністю видів рослин і тварин. Вода добре аерована завдяки багатьом автотрофним організмам, які продукують кисень. Нестійкої органічної речовини мало, її походження пов'язане переважно з внутрішнім кругообігом, що знижує кількість бактерій (10 000-1000 в 1 см³). У результаті мінералізації водних організмів амоній і нітрити присутні нечасто і в дуже малих кількостях. Нітрати містяться також у невеликих кількостях і переважно у невегетативний період.

Ця схема має якісний характер. Для виявлення належності водойми до тієї чи іншої зони слід виконувати трудомісткі визначення форм простіших. Це змусило розробити й інші класифікації ступеня забрудненості водойм на основі показників хімічного складу, фізичних властивостей, мікрофлори води. Слід зазначити розроблену раніше класифікацію О.О.Билінкиної, С.М.Драчова та А.І.Іцкової, побудовану на порівнянні хімічних, бактеріологічних, біологічних величин і фізичних показників забруднення. Класифікація має детально аргументовані кількісні показники з усіх характеристик. Перші два ступеня забруднення вод за цією класифікацією відповідають стану забруднення в олігосапробній зоні, наступні дві – мезосапробній зоні й останні дві – полісапробній зоні (табл. 12.6).

Додавання числових значень коефіцієнтів за головними показниками з наступним діленням їх суми на число цих показників (у даному випадку на 5) дає загальний показник забруднення (СПЗ), який відповідним кольором наноситься на карту.

12.7. Комплексні критерії якості води

Оцінка якості води є досить трудомістким завданням, оскільки базується на порівнянні середніх концентрацій, які спостерігаються в пункті контролю якості вод, з установленими нормами (ГДК – гранично допустимими

Таблиця 12.6. Числові значення коефіцієнтів головних показників забруднення за класифікацією О.О.Билинкіної, С.М.Драчова та А.І.Іцкової

Ступінь забруднення	Кишкова паличка		Запах		Зовнішній вигляд		Азот амонійний		БСК		СПЗ	Колір
	колі-індекс	коефіцієнт	бал	коефіцієнт	бал	коефіцієнт	мг/дм ³	коефіцієнт	мг/дм ³ щодо О	коефіцієнт		
Дуже чисті	10-100	0	0	0	0	0	0,05	0	1	0	0-1	Блакитний
Чисті	100-1000	2	1	1	1	1	0,06-0,15	1	2	1	2	Зелений
Помірно забруднені	10 ³ -5·10 ⁵	4	2	2	2	2	0,16-0,29	3	3	5	3-4	Жовтий
Забруднені	5·10 ⁵ -5·10 ⁶	10	3	8	3	6	0,3-0,59	5	4-5	8	6-7	Помаранчевий
Брудні	5·10 ⁶ -1·10 ⁷	15	4	10	4	8	0,6-1	8	6-10	12	8-10	Фіолетовий
Дуже брудні	>1·10 ⁷	30	5	20	5	10	1	10	10	15	>10	Чорний

концентраціями) для кожного інгредієнта. Особливі труднощі виникають, якщо необхідно показати тенденцію якості води за кілька років. Якщо на ділянці водного об'єкта концентрації одних інгредієнтів знижуються, а інших підвищуються, то комплексно оцінити якість води і виявити тенденцію дуже важко. Це приводить до необхідності розробки методики комплексної оцінки якості вод.

Останнім часом розроблено багато відповідних методик, проте більшість з них надзвичайно громіздкі, потребують дані вмісту у воді таких компонентів, які нечасто визначаються контролюючими органами, або ж використовують складний математичний апарат. Тому в оперативній роботі надається перевага визначенню ІЗВ (індексів забруднення вод). Оцінювання за показником ІЗВ дає змогу виконати порівняння якості вод різних водних об'єктів між собою, незалежно від наявності різних забруднювальних речовин, виявити тенденцію якості вод в часі.

Індекс забруднення вод (ІЗВ). Індекс забруднення для поверхневих вод розраховується лише за певною кількістю показників. За результатами аналізів кожного з показників виводиться середньоарифметичне значення. Кількість аналізів для визначення середнього значення має бути не меншою за 4. Якщо при розрахунку середньоарифметичного використовувались значення, які виходять за межі звичайного ряду спостережень (у результаті аварійного скиду забруднювальних речовин), у тексті повинна бути відповідна примітка. Розрахунок ІЗВ виконується за формулою

$$ІЗВ = \sum \frac{C}{ГДК} / n. \quad (12.5)$$

де ГДК – гранично допустима концентрація (значення) показника; C – фактична концентрація (значення) показника; n – кількість показників. Для поверхневих вод кількість показників, які беруться для розрахунку ІЗВ, повинна бути не меншою 5, незалежно від того, перевищують води ГДК чи ні, але обов'язково включати розчинений кисень та БСК₅. Для морських вод кількість показників повинна бути не меншою 4 і включати обов'язково розчинений кисень. Загалом показники вибираються незалежно від лімітувальної ознаки шкідливості, при рівних концентраціях показників перевага надається речовинам, які мають токсикологічну ознаку шкідливості.

З урахуванням того, що величина біохімічного споживання кисню (БСК₅) є інтегральним показником наявності легкоокиснюваних органічних речовин (ГДК для повного БСК становить 3 мг/дм³ щодо О₂), а також того, що зі зростанням вмісту легко окиснюваних органічних речовин і зменшенням вмісту розчиненого кисню якість вод знижується непропорційно різко, нормативи для цих показників при розрахунках ІЗВ беруться дещо інші, ніж ГДК (табл. 12.7 і 12.8).

Таблиця 12.7. Нормативи для розчиненого кисню при розрахунках ІЗВ

Розчинений кисень, мг/дм ³	Норматив, мг/дм ³
> 6	6
5-6	12
4-5	20
4-3	30
3-2	40
2-1	50
1-0	60

Таблиця 12.8. Нормативи для БСК₅ при розрахунках ІЗВ

Біохімічне споживання кисню (БСК ₅), мг/дм ³ щодо О ₂	Норматив, мг/дм ³
6	3
3-15	2
> 15	1

Причому на відміну від інших показників для розчиненого кисню при розрахунках ІЗВ береться співвідношення норматив/реальна концентрація. Приклад розрахунку ІЗВ р. Віта поблизу селища Хотів (південно-західна околиця Києва) наведено в табл. 12.9.

Розрахунок співвідношення, наприклад, для БСК₅ виконується у такий спосіб. При значеннях БСК₅ у 1992 р. – 4 мг/дм³ щодо О₂, 1993 р. – 7 мг/дм³

Таблиця 12.9. Приклад розрахунку середньорічних ІЗВ для р. Віта поблизу селища Хотів (південно-західна околиця Києва) за кілька років

Показник	Співвідношення С/ГДК (для БСК ₅ і розчиненого кисню норматив /концентрація)		
	1992 р.	1993 р.	1994 р.
Азот амонійний	1,1	0,8	13,0
Азот нітритний	2,0	2,2	7,0
Нафтопродукти	3	5	2,5
Феноли	4	3	3
БСК ₅	2	3,5	6
Розчинений кисень	0,75	2,19	4,44
Σ С/ГДК	12,85	16,69	35,94
ІЗВ (Σ С/ГДК)/6	2,14	2,78	5,99
Клас якості	III	IV	V

щодо O₂, 1994 р. – 12 мг/дм³ щодо O₂ з табл. 12.7 береться відповідний норматив 2, на які потім ділять середньорічні величини БСК₅. Було отримано співвідношення 2; 3,5; 6.

Розрахунок співвідношень для розчиненого кисню виконувався таким чином. При концентраціях O₂ у 1992 р. – 8 мг/дм³; у 1993 р. – 5,5 мг/дм³; у 1994 р. – 4,5 мг/дм³ з табл. 12.7 беруться відповідні нормативи – 6, 12 і 20. Потім величини цих нормативів ділились на середньорічні концентрації розчиненого кисню. Були отримані співвідношення: 0,75; 2,19; 4,44 (табл. 12.9).

Для інших показників співвідношення визначені як С/ГДК.

ІЗВ розраховувалися: 1992 р. – 12,85/6 = 2,14; 1993 р. – 16,69/6 = 2,78; 1994 р. – 35,94/6 = 5,99.

При визначенні ІЗВ можна враховувати і водність. Для цього треба спочатку визначити коефіцієнт водності річки (*k*), який дорівнює відношенню фактичної середньорічної (сезонної) витрати Q_{ϕ} і середньобагаторічної Q_c :

$$k = \frac{Q_{\phi}}{Q_c}. \quad (12.6)$$

Потім отриману величину ІЗВ множимо на коефіцієнт водності. Наприклад, фактична витрата в 1992 р. становила 3,5 м³/с, 1993 р. – 3,0 м/с, 1994 р. – 2,5 м³/с, середньобагаторічна – 2,0 м³/с. Відповідно до років коефіцієнт водності становить 1,75; 1,50; 1,25. Дістанемо ІЗВ з урахуванням водності: 1992 р. – 2,14·1,75 = 3,74; 1993 р. – 2,78·1,50 = 4,17; 1994 р. – 5,99·1,25 = 7,49.

Для того щоб порівняти якість вод у різних створах, визначити їх динаміку, використовують як критерії класи якості води (табл. 12.10).

Зміни ІЗВ ($I_{\text{ІЗВ}}$) за роками, наприклад, за 1993 і 1994 рр., розраховують за формулою

Таблиця 12.10. Критерії оцінки якості вод за ІЗВ (без урахування водності)

Клас якості вод	Текстовий опис	Величина ІЗВ	Клас якості вод	Текстовий опис	Величина ІЗВ
Для поверхневих вод			Для морських вод		
I	Дуже чиста	< 0,3	I	Дуже чиста	< 0,25
II	Чиста	> 0,3-1	II	Чиста	> 0,25-0,75
III	Помірно забруднена	> 1-2,5	III	Помірно забруднена	> 0,75-1,25
IV	Забруднена	> 2,5-4	IV	Забруднена	> 1,25-1,75
V	Брудна	>4-6	V	Брудна	> 1,75-3
VI	Дуже брудна	> 6-10	VI	Дуже брудна	>3-5
VII	Надзвичайно брудна	> 10	VII	Надзвичайно брудна	> 5

$$I_{\text{ІЗВ}} = \frac{\text{ІЗВ}_{1994} - \text{ІЗВ}_{1993}}{\text{ІЗВ}_{1993}}. \quad (12.7)$$

Екологічна оцінка якості поверхневих вод суші та естуаріїв України за відповідними категоріями. На теперішній час в Україні діє міжвідомчий керівний нормативний документ – методика екологічної оцінки якості поверхневих вод суші та естуаріїв України за відповідними категоріями. Методика розроблена робочою групою фахівців трьох інститутів за консультативною допомогою відповідальних спеціалістів зацікавлених міністерств і відомств. У ній викладена система екологічної класифікації якості поверхневих вод, описаний порядок виконання екологічної оцінки, в тому числі його математична формалізація, а також засоби подання одержаних результатів.

Система екологічної класифікації якості поверхневих вод суші включає три групи показників:

1. Показники сольового складу.
2. Трофо-сапробіологічні (еколоґо-санітарні): рН; концентрація азоту амонійного; азоту нітритного; азоту нітратного; фосфатів; розчиненого кисню; біохімічне споживання кисню (БСК); хімічне споживання кисню (ХСК).

3. Речовини токсичної дії: синтетично поверхнево-активні речовини (СПАР), важкі метали, феноли.

Комплексний екологічний індекс I_e розраховується за формулою

$$I_e = (I_a + I_b + I_c)/3, \quad (12.8)$$

де I_a , I_b , I_c – факторні індекси, зумовлені максимальним перевищенням однієї з характеристик у кожній групі показників.

Відповідно до значень екологічного індексу виділяють класи і категорії якості вод за ступенем їхньої чистоти (забруднення) (табл. 12.11).

Таблиця 12.11. Значення комплексного екологічного індексу для визначення класу і категорії забруднення вод

I клас	II клас		III клас		IV клас	V клас
1-ша категорія	2-га категорія	3-тя категорія	4-та категорія	5-та категорія	6-та категорія	7-ма категорія
дуже чисті	чисті	помірно забруднені	забруднені	брудні	дуже брудні	надзвичайно брудні
$I_e = 0,2$	$I_e = 0,3-1$	$I_e = 1,1-2,0$	$I_e = 2,1-4,0$	$I_e = 4,1-6,0$	$I_e = 6,1-10$	$I_e > 10$

12.8. Охорона вод від забруднення

В усьому світі розробляються заходи з охорони водних об'єктів. У результаті цього концентрація деяких забруднювальних речовин або стабілізувалась, або знизилася. Прикладом може бути р. Рейн, вода якої була оздоровлена завдяки цілеспрямованій водоохоронній політиці. Проблема охорони вод від забруднення комплексна і дуже складна.

За А.М.Ніканоровим, охорона вод включає такі основні напрями: правову основу проведення комплексних заходів і організаційні аспекти охорони водних ресурсів; технологічні; економічні; наукові; соціальні аспекти.

Правовою основою проведення комплексних заходів, спрямованих на охорону вод від антропогенного впливу в Україні, є Закон Української Радянської Соціалістичної Республіки «Про охорону навколишнього природного середовища» (1991), Водний кодекс України (1995), Правила охорони поверхневих вод (1991), Санітарні правила та норми (1988), а також урядові постанови, які стосуються конкретних питань з охорони водних ресурсів: запобігання забрудненню басейнів Чорного й Азовського морів (1976), посилення охорони басейнів малих річок від забруднення (1989), державний контроль за охороною підземних вод (1982) та ін.

Організаційні аспекти охорони водних ресурсів — це комплекс заходів, спрямованих на охорону водних ресурсів від забруднення, в нашій країні здійснюється шляхом створення схем комплексного використання й охорони вод басейнів річок.

Заходи, які передбачено в схемах, забезпечують збереження якості води згідно з вимогами Правил охорони поверхневих вод від забруднення стічними водами, Правил санітарної охорони прибережних вод морів і Положення про порядок використання й охорони підземних вод.

Ці документи визначають рівень придатності хімічного складу і фізичних властивостей природних вод для господарсько-питного водопостачання і культурно-побутових потреб населення, а також рибогосподарських цілей. Розроблені і діють спеціальні норми: «Граничнодопустимі концентрації шкідливих речовин у воді водойм санітарно-побутового призначення», «Граничнодопустимі концентрації радіоактивних речовин у воді водойм і джерел водопостачання», «Граничнодопустимі концентрації деяких шкідливих речовин у

воді рибогосподарських водойм», а також державні стандарти: «Вода питна. Гігієнічні вимоги та контроль за якістю» (ГОСТ 2874–82), «Гідросфера. Використання і охорона вод» (ДСТ України 3041–91).

Визначення розташування підприємств, які впливають на стан природних вод, узгоджуються органами регулювання з використання і охорони вод, місцевими управліннями і органами нагляду за станом водних об'єктів. Проекти будівництва великих підприємств проходять спеціальну екологічну експертизу.

Названі установи за участю органів санітарного нагляду слідкують, чи відповідають вимогам нормативів умови скидання стічних вод.

Постійний контроль здійснюють Гідрометслужба, Міністерство охорони здоров'я, Держводагентство, Держгеонадра України.

Технологічні аспекти охорони природних вод включають такі напрями:

- зменшення об'єму стічних вод за рахунок удосконалення технології виробництва;

- очищення стічних вод;

- вилучення з стічних вод і утилізація цінних речовин;

- впровадження оборотного водопостачання (чи повторного);

- заміна водяного охолодження повітряним.

Зниження загального об'єму стічних вод, які скидаються підприємствами, досягається шляхом нормування води на одиницю продукції, а також використанням у системі оборотного водопостачання очищених раніше стічних вод.

Зниження концентрації забруднювальних речовин, які містяться у стічних водах, можна досягти не тільки суворим дотриманням технологічного режиму, а й підвищенням ступеня очистки стічних вод, вилученням з них і утилізацією піщаних продуктів.

Наприклад, на Байкальському ЦПК працює унікальна триступінчаста система очисних споруд, яка включає механічне і хімічне очищення з подальшим 24-годинним відстоюванням у ставку-аераторі. Ця система дає змогу досягти 97-99% ступеня очистки. Вже через 100 м від місця випускання таких вод концентрації речовин не перевищують фонові.

Інший приклад – експериментальна система для очищення вод на американському високогірному озері Тахо. Ця водойма, відома глибиною і красивим кольором води, у свій час почала інтенсивно забруднюватись у зв'язку з розвитком туризму. Встановлена очисна система щоденно очищує 7,5 млн т озерної води. Вода після вилучення звичайних забруднювальних речовин і мулу пропускається крізь вапно для вилучення фосфору і очищається від азоту. Потім вода проходить крізь фільтри, після цього – крізь активоване вугілля, яке адсорбує більшу частину хімічних сполук, що залишилися. Ефективність очищення становить 95%, проте вартість її також на 25-30% вища, ніж на інших очисних спорудах.

Іде боротьба з забрудненням води морським транспортом. У замика-

ючих створах великих судноплавних річок останнім часом знизився вміст нафтопродуктів.

У ряді місць, особливо густонаселених промислових районів, спостерігається забруднення підземних вод. Оскільки підземні води зони активного водообміну (грунтові, верховодка) часто прямо пов'язані гідравлічно з поверхневими, якість підземних вод визначається забрудненістю поверхневих вод. Крім того, забруднювальні речовини потрапляють у підземні водоносні горизонти при фільтрації стічних вод з накопичувачів, при їх закачуванні у глибокі підземні горизонти для захоронення. Важливу роль в охороні підземних вод від забруднення відіграє будівництво нефільтрувальних накопичувачів стічних вод, екранування поверхні з метою упередження вимивання атмосферними опадами токсичних компонентів.

Економічні аспекти охорони водних ресурсів. Основними елементами економічного обґрунтування водоохоронних заходів є вибір критерію їх ефективності та оптимізація, оцінка збитків від забруднення вод, вибір економічного стимулювання водоохоронних заходів.

Головним критерієм ефективності водоохоронних заходів для джерел питної води, середовища існування риб, тварин і птахів є досягнення необхідних стандартів якості природних вод у місцях водокористування.

Максимальна віддача від водоохоронних заходів має бути на всіх стадіях: від їх проектування і до експлуатації. При проектуванні слід закласти такі параметри системи, щоб при мінімальних витратах можна було забезпечити потрібні показники якості природних вод. Для цього враховують найнесприятливіші умови прийому стічних вод: 95%-ва забезпеченість витрати водотоку, найвищі концентрації домішок та мінеральне самоочищення.

Під час експлуатації водоохоронних споруд треба шляхом регулювання витрати водотоку за допомогою попусків, спостерігаючи за температурою вод, які скидаються ТЕС і АЕС, використовуючи аераційні пристрої, чітко дотримуватись норм якості природних вод. Важливо правильно оцінити збитки, які можуть бути нанесені забрудненням природних вод. Це необхідно для визначення витрат на впровадження водоохоронних заходів.

Також необхідно раціонально планувати розміщення промислових підприємств, враховуючи не лише наявність сировини і кваліфікованих кадрів, а й достатню забезпеченість району водними ресурсами.

Наукові аспекти проблеми захисту природних вод від забруднення базуються на проведенні наукових досліджень, теоретичних або прикладних. В Україні цим займаються установи Мінекобезпеки – Український науковий центр охорони вод (м. Харків), Український науковий центр екології моря (м. Одеса); Держкомгідромет – Український науково-дослідний гідрометеорологічний інститут, Севастопольське морське відділення УкрНДГМІ, Республіканський центр спостережень за станом природного середовища; Держводгосп – Інститут Укрводпроект (м. Київ); Українська аграрна академія – Український науково-дослідний інститут гідротехніки і меліорації (м. Київ); Національна академія наук України – Інститут гідробіології, Інститут колоїдної хімії та

хімії води (м. Київ), Інститут біології південних морів (м. Севастополь), Рада з вивчення виробничих сил (м. Київ), Інститут геологічних наук (м. Київ); Український науково-дослідний інститут водогосподарсько-екологічних проблем, Київський національний університет імені Тараса Шевченка (кафедра гідрології та гідроекології).

Теоретичні дослідження в галузі охорони природних вод від забруднення ведуться за такими основними напрямками: розробка науково-технічних основ і комплексу заходів з метою покращання використання водних ресурсів; охорони вод; розробка комплексу науково-технічних заходів з максимального упередження негативного впливу господарської діяльності на навколишнє середовище; розробка методів прогнозування наслідків впливу антропогенних факторів на якість природних вод та ін.

Прикладні дослідження спрямовані: на вдосконалення існуючих методів очищення стічних вод, створення і вдосконалення газоочисних пристроїв для існуючих технологічних процесів; на розробку технологічних процесів, які забезпечують максимальне використання і знезараження промислових відходів підприємств; на розробку рекомендацій з підвищення імунітету важливих сільськогосподарських культур до шкідників і хвороб, що дає змогу зменшити застосування пестицидів; на розробку заходів щодо зниження впливу радіаційного забруднення територій на водні ресурси.

Соціальні аспекти охорони вод. Охорона водних ресурсів від забруднення є частиною проблеми охорони навколишнього середовища, вирішення якої спрямоване на створення сприятливих умов для життя, здоров'я і відпочинку.

В Україні прийнята і реалізується національна програма з оздоровлення водних ресурсів Дніпра, діє і громадський комітет з цієї проблеми. У рамках міждержавних угод утворено комісії, які займаються проблемами Дніпра (разом із Російською Федерацією і Республікою Білорусь), Десни (разом із Російською Федерацією), Прип'яті (разом із Республікою Білорусь). Україна входить до складу комісії придунайських країн і країн причорноморського регіону.

Певну роль у вихованні бережливого ставлення до природи в цілому відіграє громадська організація «Зелений світ», шкільні екологічні центри.

Відчутні результати водоохоронної політики багато в чому залежать від виховання і підготовки кадрів у цій галузі. Таких спеціалістів готують вищі і середні навчальні заклади: Київський університет імені Тараса Шевченка (кафедра гідрології та гідрохімії географічного факультету), Одеський гідрометеорологічний інститут, Українська академія водного господарства (м. Рівне), Харківський та Херсонський гідрометеорологічні коледжі.

12.9. Удосконалення моніторингу якості поверхневих вод суші

Моніторингом називається система спостережень за антропогенними змінами навколишнього природного середовища, оцінки та прогнозу її стану на фоні природних змін. Моніторинг вирішує такі завдання: 1) спостереження за змінами стану біосфери, визначення змін, зумовлених діяльністю людини, і узагальнення результатів спостережень; 2) виявлення тенденцій та прогноз можливих змін стану біосфери шляхом порівняння з критеріями (гранично допустима концентрація – ГДК і гранично допустиме навантаження – ГДН), які встановлюють межі можливого екологічного збитку.

І.П.Герасимов виділяє три ступеня моніторингу: 1) біоекологічний (санітарно-гігієнічний), який включає спостереження за станом природного середовища з погляду його впливу на здоров'я людини. Цей ступінь спирається на систему спостережень постів і роботу санітарно-гігієнічних служб. Використовуються показники, які відображають реакцію людини, захворюваність, смертність, народжуваність, тривалість життя тощо; 2) гео-екологічний, геосистемний, чи природно-господарський, який включає спостереження за зміненням природно-господарських систем, перетворенням їх на природно-технічні. Спирається на систему географічних стаціонарних, спеціальних зональних чи регіональних і фонових спостережень. Використовуються показники масоенергообміну, гранично допустимі концентрації речовин; 3) біосферний, який охоплює спостереження за параметрами біосфери в глобальному масштабі: запилення атмосфери, світовий водний баланс, забруднення Світового океану, зміна біопродуктивності суші й океану. Основою є система біосферних полігонів, що включає як заповідники, так і зони господарської діяльності людини. Мета спостережень – оцінка наслідків цих змін для здоров'я і діяльності людини.

Найнебезпечнішим наслідком антропогенного впливу на природне середовище є забруднення складових середовищ – атмосферного повітря, поверхневих вод суші, морів, ґрунтів. Організація системи моніторингу забруднення навколишнього середовища є важливим елементом сучасної стратегії регулювання якості цього середовища і управління нею.

Національна система моніторингу забруднення природного середовища включає моніторинги: забруднення морів, джерел забруднення; забруднення поверхневих вод суші; забруднення атмосферного повітря; забруднення ґрунтів; фоновий.

Система моніторингу забруднення природного середовища, крім того, поділяється за видами спостережень і контролю на базовий, біологічний, дистанційний, фоновий та ін.

Моніторинг забруднення морів. Це система спостережень, оцінки і прогнозу стану морів і океанів для отримання інформації про якість води, необхідної для раціонального використання морських водних ресурсів і вживання заходів з їх охорони від забруднення.

Моніторинг забруднення морів має низку особливостей і призначається:

- для спостереження і контролю рівня забрудненості води і донних відкладів за фізичними, хімічними та гідробіологічними показниками, особливо в курортно-оздоровчих і рибогосподарських зонах, а також на ділянках морів, які піддаються інтенсивному впливу (гирлові зони, морські нафтопромисли, порти тощо);
- для вивчення балансу забруднювальних речовин у морях та їх окремих частинах (затоках) з урахуванням процесів на границі розподілу атмосфери – вода, розкладання і трансформації забруднювальних речовин і накопичення їх у донних відкладах;
- для вивчення закономірностей просторових і часових змін концентрації забруднювальних речовин, встановлення зв'язку цих змін з природними циркуляційними процесами, з гідрометеорологічним режимом і особливостями господарської діяльності.

Комплексність моніторингу забруднення морів потребує визначення ряду гідрометеорологічних параметрів: температури води, швидкості і напрямку течії, швидкості і напрямку вітру, кількості і якості атмосферних опадів, атмосферного тиску тощо.

Система спостереження і контролю ґрунтується на утворенні мережі локальних пунктів (станцій), розміщення яких дає змогу визначати поля забруднень. Важливою особливістю морської станції моніторингу є проведення синхронних спостережень на всіх стандартних океанографічних горизонтах (0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50 та ін.), включаючи придонний шар, а також шари стрибка властивостей (густини, солоності, кисню тощо).

На морських станціях моніторингу забруднення води роботи виконуються за двома програмами – скороченій і повній.

Наукові основи моніторингу забруднення морів мають такі головні принципи організації: 1) комплексність проведення хімічного аналізу (води, завислих речовин, донних відкладів) і метеорологічні спостереження, особливо на станціях I категорії – в місцях скиду забруднювальних речовин, і II категорії – в забруднених районах морів і океанів; 2) визначення динаміки забруднення морської води шляхом проведення довготривалих систематичних спостережень за фоновими концентраціями забруднювальних речовин у найбільш віддалених від джерел забруднення районах на базових станціях III категорії; 3) аналіз процесів переносу забруднювальних речовин шляхом спостережень на океанографічних розрізах і основних циркуляційних системах Світового океану; 4) узгодженість моніторингу забрудненості океану як підсистеми моніторингу навколишнього природного середовища з моніторингом впливу забруднювальних речовин на морські організми.

Моніторинг джерел забруднення. Це система спостережень, оцінки і прогнозу об'єму і рівня забрудненості стічних вод, які скидаються джерелом забруднення у водні об'єкти. Система спостережень може бути стаціонарною і рухомою. Добута інформація про склад і об'єм стічних вод, дальший розвиток

джерела забруднення дає змогу прогнозувати зміни внаслідок впливу джерела забруднення на водний об'єкт і встановити гранично допустимі викиди (ГДВ), які обмежують об'єм і кількість шкідливих речовин, що скидаються у водні об'єкти. Це є реальним технічним засобом регулювання якості природних вод, завдяки чому моніторинг джерел забруднень стає системою контролю дотримання ГДВ.

Моніторинг забруднення поверхневих вод суші. Це система спостережень, оцінки і прогнозу стану поверхневих вод суші для отримання інформації про їх якість, яка необхідна для раціонального використання водних ресурсів і здійснення заходів з їх охорони від забруднення і виснаження.

У зв'язку з цим моніторинг забруднення поверхневих вод суші вирішує такі основні проблеми:

- спостереження і контроль рівня забрудненості поверхневих вод суші за фізичними, хімічними і гідробіологічними показниками;
- вивчення динаміки забруднювальних речовин і виявлення умов, за яких спостерігаються різкі коливання рівня забрудненості, для забезпечення прогнозів рівня забрудненості водних об'єктів;
- вивчення закономірностей процесів самоочищення і накопичення забруднювальних речовин у донних відкладах;
- вивчення закономірностей надходження і винесення речовин крізь гирлові створи річок для складання балансу хімічних речовин водних об'єктів.

Систематичні спостереження і контроль рівня забруднення поверхневих вод як у місцях, які піддаються впливу господарської діяльності людини, так і в районах мінімального забруднення (фоновий створ) виконуються при організації:

- стаціонарної мережі пунктів спостережень за природним станом і забрудненням поверхневих вод за фізичними, хімічними і гідробіологічними показниками;
- спеціалізованої мережі та пунктів спостереження і контролю на забруднених водних об'єктах для вирішення ряду науково-дослідних завдань;
- тимчасової експедиційної мережі пунктів спостереження і контролю на водних об'єктах, не охоплених вказаними вище спостереженнями.

На пунктах стаціонарної мережі перелік компонентів якості води визначається переважно складом і об'ємом стічних вод, які скидаються у водний об'єкт, їх токсичністю і вимогами з боку споживачів води. До них належать: температура води, завислі речовини, мінералізація, кольоровість, рН, розчинений кисень, ХСК і БСК, запах, головні іони, біогенні речовини, а також дуже поширені забруднювальні речовини, такі як нафтопродукти, СПАР, леткі феноли, біогенні речовини, важкі метали.

Підхід до організації системи спостережень за біологічними показниками в цілому такий, як і за фізичними і хімічними, тобто передбачає проведення спостережень і контроль у встановлених пунктах у погоджені

терміни і за єдиною уніфікованою методикою. Для визначення програми гідробіологічних спостережень необхідно протягом деякого періоду накопичувати гідробіологічну інформацію за різними видами: макрофітами, фіто-, бактеріо- і зоопланктоном, зообентосом, нейстоном, перифітоном.

До системи моніторингу забруднення поверхневих вод суші входять спостереження і контроль рівня забрудненості донних відкладів водного об'єкта. При існуючих темпах забруднення водних об'єктів багато шкідливих забруднювальних речовин накопичується в значних кількостях у донних відкладах, які є джерелом вторинного забруднення.

Пункти спостережень і контролю обов'язково суміщаються з гідрологічними постами чи ділянками, які забезпечені гідрологічними даними.

Удосконалення системи спостережень і контролю поверхневих вод суші розвивається за такими головними напрямками:

- 1) оптимізація системи спостережень (зокрема, розміщення пунктів контролю), уточнення програм спостережень (терміни, частота тощо);
- 2) удосконалення хіміко-аналітичного і біологічного забезпечення системи контролю (нові методи аналізу вод, їх уніфікація);
- 3) розробка і широке впровадження автоматизованих і дистанційних методів здобуття, обробки і передання гідрохімічної інформації;
- 4) створення електронних банків гідрохімічної інформації;
- 5) створення нових і вдосконалення існуючих методів прогнозування якості вод.

У цілому ж автоматизація методів аналізу, поряд із утворенням нових високочутливих методів, є найважливішими напрямками в гідрохімії.

У низці країн утворено автоматичні станції контролю якості води, які визначають такі показники, як температуру, розчинений кисень, питому електропровідність, рН, вміст натрію, хлору – усього до 20 показників. Декілька станцій, розташованих на водних об'єктах за певною схемою, за наявності центру обробки інформації та каналів зв'язку створюють систему. Перевагою таких систем є безперервність спостережень. Автоматизовані системи доцільно створювати в районах з напруженим водним балансом, де вони у майбутньому стануть частиною управління якістю води. Такі автоматизовані системи контролю якості води (АНКОС-В) було створено у Гідрохімічному інституті та впроваджено у Москві і Санкт-Петербурзі. Пізніше досконаліші системи (АНКОС-ВГ) було споруджено на річках Дон і Кура. В Україні на теперішній час автоматичні станції контролю якості води широко використовуються в Закарпатській області в басейні р. Чорна Тиса.

Автоматизовані системи включають: центр обробки інформації, який складається з диспетчерського пункту, обчислювального комплексу і стаціонарних гідрохімічних та гідробіологічних лабораторій; автоматичні станції контролю забруднення вод (АСКЗВ), які визначають показники хімічного складу води; пересувних гідрохімічних і гідробіологічних лабораторій (ПГХБЛ).

Перспективними методами спостережень і контролю за станом водних

об'єктів є дистанційні, в тому числі аерокосмічні, методи, які надзвичайно ефективні при вивченні великих акваторій і потребують подальшої їх розробки.

Проведені дослідження виявили зв'язок між параметрами електромагнітного випромінювання і деякими показниками водних об'єктів: концентрацією хлорофілу фітопланктону, мінеральних завислих і розчинених органічних речовин, мінералізації та температури води, інтенсивності хвильових процесів.

Створюються перші системи дистанційного моніторингу водних об'єктів. Вони включають: космічний апарат, центри прийому й обробки даних, повітряні станції спостереження, автоматичні буйкові станції.

Верхній рівень системи оперативного моніторингу – космічний апарат з апаратурою дистанційного зондування. Багатозональна відеоінформація передається в центри прийому і обробки даних. Тут обробляють інформацію і створюють карти оптично активних інгредієнтів, за якими визначають мінливість у часі та просторі гідрохімічних і гідробіологічних полів, а також виявляють різкі зміни стану водних екосистем. Ця інформація передається в територіальні гідрометеорологічні управління. Якщо на картах за космічними даними виявлено аномалії, які свідчать про зміни води в екосистемі, до моніторингу підключається його середня ланка – повітряна станція спостережень. На цих станціях (наприклад, літаках) розміщують дистанційні засоби вимірювань електромагнітних випромінювань у видимому, інфрачервоному і надвисокочастотному діапазонах хвиль.

Отримана на повітряній станції спостереження інформація надходить до бортового інформаційно-вимірювального комплексу, за допомогою якого робиться візуалізація цих даних, їх попередня обробка.

Ланка дистанційного моніторингу може включати пересувну гідрохімічну і гідробіологічну лабораторію, яку розміщують на борту судна чи на автомобілі, та автоматичні буйкові станції. На автоматичних буйкових станціях розміщують засоби для екстрених вимірювань концентрацій деяких інгредієнтів. Отримана з буйків інформація передається на повітряну станцію спостережень, а з неї через космічний апарат – до центру прийому й обробки даних.

У системі моніторингу Держкомгідромету України регулярні спостереження за забрудненням поверхневих вод на початку 1990-х років здійснюються на 140 річках, 15 водосховищах, 8 озерах і лиманах у 255 пунктах і 406 створах. Визначають 53 показники якості води. Найбільше пунктів спостережень розташовано в басейні Дніпра – понад 90 (1995).

Спостереження проводять за фізичними, хімічними і біологічними показниками якості води. Пункти контролю якості води суміщені з гідрологічними постами і ділянками, які забезпечені гідрологічними даними. До інгредієнтів, які визначаються, належать: іонний склад, мінералізація, завислі речовини, розчинений кисень, біогенні сполуки, нафтопродукти, феноли, пестициди, важкі метали тощо.

Радіаційний моніторинг поверхневих вод у зв'язку з аварією на Чорнобильській АЕС проводиться в басейні Дніпра – на водосховищах, основних притоках (Прип'ять, Уж, Тетерів, Десна) і деяких малих річках.

Протягом останніх років оптимізують мережі спостережень, розширюючи перелік інгредієнтів, що визначаються, та уточнюють розміщення пунктів спостережень.

Лабораторії хімічного аналізу поверхневих вод діють в структурних підрозділах Державної гідрометеорологічної служби МНС України. Мережа спостережень гідрометслужби налічує 231 стаціонарний пункт (2009), які розміщені на 134 річках, 15 водосховищах та 1 лимані й охоплюють такі основні річкові басейни України: Дніпра, Дунаю, Дністра, Південного Бугу, Західного Бугу, Сіверського Дінця, річок Приазов'я та водних об'єктів Криму. Вибір пунктів спостережень зумовлений фізико-географічними умовами регіону, а для проведення досліджень на забруднених об'єктах розміщення пунктів спостережень має забезпечувати якнайповнішу характеристику масштабів і видів забруднення.

Як правило, більшість пунктів включає кілька створів (вище і нижче від місця скидання стічних вод), вертикалей (на стрижні й на відстані 3-5 м від берега) та горизонталей (поверхнева, глибинна) відбирання проб. Усього з урахуванням створів, вертикалей і горизонталей проби відбирають майже у 500 точках. Найбільша щільність пунктів спостережень у промислових районах, особливо на Дніпрі та його водосховищах, а також у Криму у зв'язку зі значною кількістю річок невеликої довжини. В середньому на кожен річку, крім Дніпра, припадає 1-2 пункти спостережень, що забезпечує досить повну інформацію про їх екологічний стан. Особливу увагу приділено контролю якості води Дніпра та його водосховищ, середній водний стік якого становить 60% загального водного стоку річок України.

У системі моніторингу Держводгоспу України для прогнозування водо-забезпечення галузей економіки і населення водою відповідної якості спостереження проводять на 125 річках, 34 водосховищах, 6 каналах, 32 зрошувальних системах, води яких використовуються для інтенсивного технічного і питного водопостачання (1995).

Постійні гідрохімічні та радіологічні спостереження проводяться у 223 створах, експедиційні спостереження за радіологічним станом водних ресурсів – у 619 створах. Радіологічний моніторинг здійснюється згідно з Законом України «Про статус території, що зазнала радіоактивного забруднення внаслідок Чорнобильської катастрофи» (1991).

Держводгосп проводить також роботи з відомчого еколого-меліоративного моніторингу. Матеріали спостережень про існуюче положення та динаміку показників меліоративного стану зрошуваних та осушуваних земель використовуються для інформування сільськогосподарських і водогосподарських організацій. Ці матеріали включають дані про хімічний склад ґрунтових вод, які впливають на водосольовий режим ґрунтів та їх родючість.

Контрольні питання до глави 12

1. Що називають забрудненням природних вод.
2. Що називають забруднювальною речовиною?
3. Що називають забруднювачем природних вод?
4. Які види забруднення природних вод є найпоширенішими?
5. Що таке теплове забруднення?
6. Що називають господарсько-побутовими стічними водами?
7. Назвіть основні методи очищення господарсько-побутових стічних вод?
8. Що називають біологічним очищенням стічних вод?
9. Назвіть основні методи очищення стічних вод промислових об'єктів.
10. Що таке самоочищення водою?

Глава 13

МЕТОДИ ХІМІЧНОГО АНАЛІЗУ ПРИРОДНИХ ВОД

Розвиток аналітичної хімії природних вод А.М. Ніканоров у загальних рисах характеризує трьома періодами.

До початку 50-х років у гідрохімії переважали неінструментальні (вагові, об'ємні, колориметричні, органолептичні) методи. В їх основу було покладено класичні методи напівмікроаналізу. Призначалися вони для визначення досить обмеженого класу компонентів: рН, розчинених кисню і вуглекислого газу, головних іонів, декількох форм азоту, фосфору, силіцію, заліза, ряду металів, окиснюваності, біохімічного споживання кисню.

До середини 60-х років у результаті розвитку нових галузей народного господарства і підвищення вимог до якості води, а також під впливом досягнень суміжних наук почали розвиватись інструментальні методи: потенціометричні, кондуктометричні, фото- і спектрофотометричні, полярографічні, спектрографічні. Поширилось застосування хроматографії: колонкової, паперової, тонкошарової, пізніше – газорідинної. Значно зросли чутливість і точність методів, перелік компонентів, які визначаються, особливо забруднювальних речовин.

Для сучасного періоду (з середини 60-х років) характерний інтенсивний розвиток досить складних, високоефективних методів. До них належать газорідинна і рідинна хроматографія, сполучення хроматографії з мас-спектрометрією, ІК-спектрофотометрія. Удосконалюються атомно-абсорбційні, рентгенівські, ядерно-фізичні та інші методи визначення елементів, а також лазерна техніка. Актуальним напрямом стає автоматизація методів аналізу й обробки результатів вимірювань. Створюються високоефективні аналітичні системи, які включають, крім аналітичних блоків, електронно-обчислювальну техніку, яка дає змогу швидко виконувати операції з ідентифікації та визначення малих кількостей речовини.

Сучасні методи хімічного аналізу природних вод поділяються на: 1) хімічні (ваговий, об'ємний аналіз); 2) електрохімічні (потенціометричний, кондуктометричний, полярографічний); 3) оптичні (фотометричні та спектрофотометричні, люмінесцентний, спектральний аналіз); 4) фотохімічні; 5) хроматографічні (рідинна колонкова хроматографія, тонкошарова хроматографія, газова хроматографія); 6) радіохімічні методи аналізу.

13.1. Хімічні методи

До них належать методи, які передбачають проведення хімічної реакції і кількісне визначення її продуктів.

Вагові методи. Розроблені на основі виділення досліджуваного компонента в осад, з подальшим його відокремленням від розчину і зважуванням. Чутливість вагових методів – $10^{-4}\%$ (масова частка), похибка визначення – 0,5-1%.

Протягом довгого часу метод використовувався у гідрохімії при визначенні головних іонів. Втім його тривалість, велика трудомісткість призвели до заміни на інші методи, зокрема об'ємні. Зараз ваговий метод використовують для визначення сухого залишку, а також як арбітражний в аналізі сульфатів у тих випадках, коли виникає суперечність у даних за іншими методами аналізу.

Об'ємний аналіз. Цей метод передбачає взаємодію досліджуваного компонента з реактивом, що додається у вигляді розчину певної концентрації (титрований розчин) до того моменту, коли кількість реактиву не стає еквівалентною кількості компонента, який визначається у розчині. Цей процес називається *титруванням*, а момент закінчення титрування – *точкою еквівалентності*. Закінчення титрування визначають за зміною кольору індикатора, тобто речовини, яка змінює своє забарвлення при концентраціях реагуючих речовин, близьких до точки еквівалентності. Індикатор і умови титрування обирають так, щоб точка титрування індикатора збігалася з точкою еквівалентності чи була якомога ближче до останньої.

Для проведення титрування в конічну колбу (200-250 мл) поміщають досліджувану пробу води, розчин індикатора, потім краплями додають з бюретки титрувальний розчин, безперервно перемішуючи пробу. Титрування продовжується до зміни забарвлення у колбі. Звичайно для визначення кінцевої точки титрування використовують «свідок» – пробу, яку раніше відтитрували до еквівалентної точки. Забарвлення порівнюють на білому фоні. Після закінчення титрування на бюретці відмічають кількість витраченого на титрування розчину. Результати обчислюються за формулою

$$C = E_n M 1000 / V, \quad (13.1)$$

де C – концентрація досліджуваного компонента, мг/дм³; n – кількість розчину для титрування, мл; M – молярність розчину для титрування; V – об'єм води, взятий для визначення; E – кількість речовини еквівалента досліджуваного компонента.

Чутливість методів об'ємного аналізу – 10^{-5} - $10^{-4}\%$ (масова частка), похибка визначення – 0,5-1,5%. Методи об'ємного аналізу є основними при визначенні макрокомпонентів природних вод. Залежно від типу реакцій методи об'ємного аналізу поділяються на чотири групи: 1) кислотно-основне титрування; 2) титрування окисниками і відновниками; 3) методи осадження; 4) методи, які ґрунтуються на утворенні комплексів.

Для *кисотно-основного титрування* як розчин звичайно застосовують кислоти і луги. Цим методом можна визначити кислоти, луги, солі слабких

кислот і основ; зокрема, у гідрохімії визначають діоксид вуглецю і гідрокарбонати.

Титрування окисниками і відновниками застосовується переважно при визначенні кисню й окиснюваності.

Методи осадження використовуються при визначенні сульфатів і хлоридів.

Прикладами *титрування з утворенням комплексів* можуть бути реакції взаємодії іонів кальцію та магнію з трилоном Б, який застосовують для їх кількісного визначення.

13.2. Електрохімічні методи

Ця група методів ґрунтується на вимірюванні електрохімічних властивостей компонентів: окисного потенціалу, електропровідності, сили потенціографічного струму тощо. Чутливість методу – 10^{-15} - $10^{-7}\%$ (масові частки), похибка – 0,5-5%. Методи прості у виконанні визначень, легко автоматизуються, мають високу чутливість.

Потенціометричний метод. ґрунтується на *вимірюванні* потенціалу електрода, зануреного у розчин, який аналізується. Потенціал електрода змінюється в результаті хімічних реакцій і залежить від температури і концентрації розчину.

Використання іонселективних електродів дало змогу значно розширити можливості практичного застосування методу в гідрохімії (рН, іони натрію, кальцію, магнію, амонію, фториди, хлориди, нітрати тощо).

Метод титрування, при якому точку еквівалентності визначають за різким стрибком потенціалу електрода, зануреного у розчин, що аналізується, називають *потенціометричним титруванням*.

Кількісний зв'язок між концентрацією (активністю) компонентів оберненої окисно-відновної редокс-системи і значенням потенціалу виражається рівнянням E

$$E = E_{\text{окисн/віднов}}^0 + \frac{V}{n} \lg \frac{\alpha_{\text{окисн}}}{\alpha_{\text{віднов}}}, \quad (13.2)$$

де $V = \frac{RT}{F} \cdot 2,303 = 0,0001983$; $T = 0,0591 + 0,002 (t - 25^\circ\text{C})$ (значення V для різних температур беруть з відповідних довідкових таблиць).

Крім іонів окисника і відновника редокс-системи, у реакціях беруть участь іони водню (H^+), молекули тих чи інших речовин (наприклад, H_2O). Рівняння набирає вигляду

$$E = E_{\phi} + \frac{V}{n} \lg \frac{[\text{ОКИСН}]}{[\text{ВІДНОВ}]}. \quad (13.3)$$

При загальній концентрації $[\text{окисн}] = [\text{віднов}] = 1$ для редокс-системи $E = E_{\phi}$. Формальні потенціали E_{ϕ} легко піддаються експериментальному

визначенню і дають змогу робити висновки про електрохімічну та хімічну поведінку редокс-систем у заданих умовах.

З приладів, які випускаються у країнах СНД, дуже поширені для аналізу вод рН-метри «рН-340», «рН-155» та іономіри «ЕР-74», «І-135», «І-140».

Кондуктометричний метод ґрунтується на вимірюванні електропровідності розчинів, що аналізуються, завдяки її зміненню в результаті хімічних реакцій і залежно від природи електроліту, його температури і концентрації розчину.

Електропровідність розчинів електролітів зумовлюється рухом іонів під дією електричного поля, які переносять струм. Як і всі провідники, розчини електролітів характеризуються певним опором. Величина, обернена цьому опору, називається електропровідністю. Розрізняють питому та еквівалентну електропровідність.

Кондуктометричний метод ґрунтується на вимірюванні питомої електропровідності розчину і може бути використаний для аналізу води.

Полярографічний метод ґрунтується на вимірюванні сили струму, яка змінюється залежно від напруги у процесі електролізу, в умовах, коли один з електродів (катод) має дуже малу поверхню (електрод, який поляризується), а інший (анод) – велику (електрод, який не поляризується). Катодом, який поляризується, у класичному варіанті є краплі ртуті, що витікають з тонкого отвору капілярної трубки. Зараз поширені платиновий, графітовий, срібний, скловуглецевий тощо. Анодом, який не поляризується, є «донна» ртуть чи стандартні електроди порівняння з великою поверхнею. Силу струму, при якій досягається повний розряд усіх іонів досліджуваної речовини, що надходять у приелектродний простір внаслідок дифузії, називають *граничним дифузійним струмом*. Він пропорційний початковій концентрації досліджуваної речовини (іонів) у розчині:

$$I = kC, \quad (13.4)$$

де k – емпіричний коефіцієнт. У цілому ця залежність є основою кількісного полярографічного аналізу: вимірявши силу струму, можна визначити концентрацію іона, що відновлюється.

Використовується метод переважно для визначення вмісту важких металів у природних водах за допомогою універсального полярографа ПУ-1. Він має низькі межі визначень (10^{-6} - 10^{-7} моль/дм³).

13.3. Оптичні методи

В основу методів покладено здатність всіх речовин поглинати променисту енергію у вигляді квантів, які відповідають певним довжинам хвиль. Лінії чи смуги поглинання при цьому розташовуються в ультрафіолетовій, видимій або інфрачервоній ділянках спектра, використовуються для кількісної оцінки.

Спектрофотометричний і фотометричний методи. В основі даних методів лежить закон Бугера–Ламберта–Бера, який визначає залежність між вбир-

ною здатністю досліджуваної речовини D , концентрацією і товщиною шару, якому підпорядковуються всі хімічні речовини,

$$D = \lg(I_0/I) = \varepsilon C l, \quad (13.5)$$

де I – інтенсивність світла, яке пройшло крізь розчин; I_0 – інтенсивність світла, що падає на розчин; ε – молярний коефіцієнт поглинання; C – концентрація поглинальної речовини, моль/дм³; l – товщина світлопоглинального розчину, см.

Спектрофотометричний метод включає визначення спектра поглинання чи вимірювання світлопоглинання (як в ультрафіолетовій, так і у видимій чи інфрачервоній ділянках спектра) при чітко визначеній довжині хвилі (монохроматичне випромінювання), яка відповідає максимуму кривої поглинання досліджуваної речовини.

Фотометричний метод ґрунтується на визначенні спектра поглинання або на випарюванні світлопоглинання у видимій частині спектра. На відміну від спектрофотометричного методу, у фотометричному використовують світлове випромінювання, пропущене крізь широкосмугові світлофільтри. Фотометричний метод є одним із найпоширеніших і порівняно простих методів аналізу, які використовуються в сучасній гідрохімії. Він включає дві основні операції: перетворення досліджуваного компонента на сполуку, яка поглинає світло, та вимірювання його концентрації шляхом визначення світлопоглинання розчину.

Концентрацію розчину вимірюють: 1) візуально, шляхом порівняння кольору та інтенсивності забарвлення досліджуваного розчину з кольором та інтенсивністю забарвлення стандартного розчину. Цей *спосіб* називається *колориметричним* і через свою малу точність зараз використовується нечасто; 2) за допомогою приладу, обладнаного фотоелементами (фотоелектроколориметри – ФЕК), які перетворюють світлову енергію на електричну, та світлофільтрами для відсікання певної вузької ділянки спектра. Спосіб має суттєві переваги перед колориметричним, оскільки є об'єктивним і не залежить від особливостей спостерігача; 3) спектрофотометричне, за допомогою приладу, коли вимірювання проводять за оптимальної довжини хвилі. У цьому випадку значно підвищується чутливість визначення.

Концентрацію досліджуваного компонента при фотометричному і спектрофотометричному способах визначають за градувальним графіком. Для цього шляхом послідовного розбавлення готують серію з п'яти-семи стандартних розчинів досліджуваного компонента і вимірюють їх оптичні характеристики. Будують градувальний графік, відкладаючи на осі абсцис концентрації стандартних розчинів досліджуваних компонентів, на осі ординат – оптичну густину розчинів.

Метод має високу чутливість – 10⁻⁵-10⁻⁸% (масова частка), похибка становить 15-20%. Використовується метод для визначення великої кількості компонентів, переважно сполук біогенних елементів, важких металів, основних груп забруднювальних речовин: фенолів, детергентів, нафтопродуктів,

специфічних забруднювальних речовин – ксантогенатів, ціанідів, метилового спирту, фторидів та ін.

Люмінесцентний метод ґрунтується на здатності деяких речовин за певних умов поглинати енергію і при переході зі збудженого стану в нормальний віддавати частину її у вигляді променистої енергії. Для збудження люмінесценції в гідрохімії використовують ультрафіолетову чи фіолетову частину спектра.

Молекули не всіх речовин люмінесціюють. Деякі молекули здатні акумулювати потенціальну чи світлову енергію і віддавати її поступово; цей вид люмінесценції називають *фосфоресценцією*. На відміну від цього, люмінесценцію під час збудження називають *флюоресценцією*. Вона найчастіше використовується для аналізів.

Інтенсивність чи яскравість є важливою характеристикою люмінесценції, на якій ґрунтується визначення концентрації досліджуваних речовин. Яскравість найчастіше оцінюється візуально, інтенсивність – за допомогою реєструвальних приладів. У певному інтервалі концентрацій спостерігається пропорціональність між концентрацією речовини та інтенсивністю її люмінесценції.

Метод має дуже високу чутливість – $10^{-15}\%$ (масова частка). В аналізі природних вод він використовується для визначення нафтопродуктів і смолистих компонентів нафти. Досить перспективним є його застосування при визначенні поліциклічних канцерогенних сполук, фенолів, органічних кислот, гумусових та інших речовин.

Спектральний аналіз. Фізичний метод, який ґрунтується на вивченні емісійних спектрів парів досліджуваної речовини (спектрів емісії або випромінювання), які виникають під впливом сильних джерел збуджень (електричної дуги, високовольтної іскри); цей метод дає змогу визначати елементний склад речовини, тобто робити висновки щодо хімічних елементів, які входять до складу даної суміші. З відомих у гідрохімії методів найбільшого поширення дістали методи емісійної, в тому числі полум'яної фотометрії та атомно-абсорбційної спектрометрії для визначення важких металів; перші ґрунтуються на фотографічній реєстрації спектрів випромінювання, другі – на фотоелектричній реєстрації спектрів поглинання. В обох випадках концентрацію досліджуваних металів оцінюють за зміненням інтенсивності світлового потоку на спектральних лініях металів.

Групове визначення важких металів у водах найчастіше виконують за допомогою *емісійного спектрального аналізу*. Метод оснований на концентрації та вилученні металів хлороформом у вигляді їх комплексів з діетилдитіокарбаматом і 8-оксихіноліном і подальшим спектрографічним визначенням. Спалювання проводять в електричній дузі спектрографа, наступне розшифровування спектрів – на мікрофотометрі.

Для визначення натрію і калію у воді найчастіше використовують *метод полум'яної фотометрії*. Досліджувана проба за допомогою розпилювача вводиться у вигляді дрібних бризок у полум'я горілки, яка працює на суміші горючих газів. У полум'ї атоми металів, що містяться в пробі, збуджуються,

а потім, вертаючись зі збудженого етану до нормального, випромінюють світлові хвилі певної довжини. Кожному металу відповідають певні так звані аналітичні лінії, за інтенсивністю яких роблять висновки про концентрації досліджуваних металів.

Атомно-абсорбційний метод є додатковим до емісійного спектрографічного. Точність і чутливість цього методу переважає багато інших (10^{-3} - $10^{-7}\%$ – масова частка), він досить простий і селективний відносно металів, які визначаються. На результати аналізу практично не впливають сторонні речовини, тому зникає необхідність трудомісткої підготовки проби і застосування методів попереднього відділення складових.

13.4. Фотохімічні методи

Використання фотохімічних реакцій в аналізі природних вод засноване на властивості ультрафіолетового випромінювання повністю розкласти органічні сполуки, що містяться у воді. Тому опромінення ультрафіолетовим світлом є ефективним способом мінералізації органічних сполук.

Під дією ультрафіолетового світла в мінеральні форми переходять усі елементи, що містяться в складі органічних сполук. Вуглець переходить у діоксид вуглецю, фосфор – у фосфати, азот – у суміш нітритів і нітратів. Мінеральні форми, що утворюються, можна легко визначити кількісно існуючими методами. Це дає змогу виконувати аналіз елементного складу органічних речовин, не відділяючи їх одна від одної.

13.5. Хроматографічні методи

Ці методи розділення рідких і газоподібних сумішей базуються на відмінностях у розподілі компонентів суміші між двома фазами – рухомою і нерухомою.

Загальна схема хроматографічної системи складається із сорбенту (нерухомого, або який містить нерухому фазу), крізь який пропускається рухома фаза. На вершині хроматографічної системи розміщується досліджувана проба. В міру пропускання рухомої фази більш розчинні компоненти суміші захоплюються і рухаються швидше, інші, які відділяються в нерухомій фазі, запізнюються. Так компоненти суміші розділяються на окремі хроматографічні зони.

Окремі варіанти хроматографії розрізняють за способом розміщення нерухомої фази в апараті. Найпоширенішим є колонковий варіант. Рухома фаза і проба, що аналізується, рухаються вздовж шару сорбенту, який заповнює колонку зверху донизу. Фаза рухається, як правило, внаслідок перепаду тиску на вході та виході з колонки. Компоненти суміші, що відділяються, усуваються з колонки для наступного аналізу.

Залежно від реалізації хроматографічного процесу розрізняють рідинну колонкову, високоефективну рідинну та газову хроматографії.

Іншим варіантом є тонкошарова хроматографія, де твердий сорбент наносять тонким шаром на пластинку, а рідка рухома фаза рухається вздовж цього шару. У тонкому шарі компоненти суміші, що аналізуються, розділяються в площині, що призводить до зниження тривалості аналізу і більшої ефективності розділення порівняно з колонковим варіантом.

Рідинна колонкова хроматографія. Суть методу полягає у відділенні компонентів суміші на основі різної адсорбції з розчину твердим сорбентом при проходженні потоку рухомої фази крізь колонку. Найчастіше як сорбенти використовують силікагель, оксид алюмінію, активоване вугілля, кізельгур тощо. Згідно з цим методом компоненти відділяються внаслідок різного розподілу їх молекул між двома рідкими фазами – нерухомою і рухомою. Колонка складається з інертного сорбенту, що відіграє роль носія, на якому сорбується нерухома фаза. Рухома фаза протікає крізь колонку. При цьому спостерігається перерозподіл компонентів суміші між нерухомою і рухомою фазами внаслідок їх різної спорідненості з ними. Звичайно нерухомою фазою є полярні сполуки (вода, мінеральні кислоти), рухомою – значно менш полярні (органічні розчинники). Рухома і нерухома фази не повинні змішуватись між собою. Цей вид хроматографії найбільш поширений в гідрохімії, зокрема при відділенні органічних кислот, яке здійснюють у колонці, наповненій силікагелем, з сірчаною кислотою як нерухомою фазою. Рухомою фазою беруть суміш хлороформу з бутиловим спиртом. Визначення окремих кислот, які виходять з колонки у вигляді хроматографічних зон, виконують об'ємним способом.

В іонообмінній рідинній хроматографії застосовуються спеціальні іонообмінні сорбенти – іоніти. Вони здатні обмінювати в еквівалентних кількостях рухомі іони зі свого складу на інші іони, які містяться в розчині. Іонообмінна хроматографія застосовується при відокремленні амінокислот, цукрів та органічних кислот від інших сполук, які містяться у водах.

Порівняно новим методом хроматографії є *гель-хроматографія*, згідно з якою розділення ґрунтоване на різних значеннях проникності молекул відокремлюваних речовин у гель (нерухома фаза), а також зумовлене розмірами цих молекул. При розділенні невеликі молекули потрапляють у сітку полімеру й утримуються в ній, а великі – вимиваються з колонки. Носіями в гель-хроматографії є сефадекси, біогелі, інші полімери та макропористе скло, здатне набухати у воді або ж в органічних розчинниках. Гель-хроматографія застосовується в основному для відокремлення високомолекулярних сполук з низькою відносною молекулярною масою, зокрема, для відділення гумінових і фульвокислот від інших компонентів, які містяться у водах.

Тонкошарова хроматографія. На відміну від рідинної колонкової хроматографії за цим методом речовини відділяються у тонкому шарі сорбенту, нанесеного на пластину. Цей вид хроматографії ще називають площинною.

Звичайно тонкошарова хроматографія становить варіант рідинної адсорбційної. Сорбенти, рухома і нерухома фази аналогічні досліджуванам у рідинній колонковій хроматографії. Рухома фаза переміщується в результаті

дії капілярних сил. У гідрохімії метод тонкошарової хроматографії застосовується для визначення нафтопродуктів, жирів, органічних кислот, пестицидів, фенолів.

Визначення нафтопродуктів і жирів ґрунтується на їх екстракції з води чотирихлористим вуглецем, розподілі на фракції, які містять вуглеводи, смоли, асфальтени, жири, і кількісному визначенні їх люмінесцентним, ультрафіолетовим або інфрачервоним спектрометричними методами.

Визначення хлороорганічних пестицидів (ДДТ, гептахлору, гекса-хлорциклогексану) ґрунтується на їх екстракції чотирихлористим вуглецем і розділенні в тонкому шарі оксиду алюмінію з використанням як рухомої фази *Н*-гексану. Плями виявляються при оббризкуванні пластинки аміачним розчином азотнокислого срібла.

Газова хроматографія. Цей метод використовується для відділення летких фенолів і ґрунтується на розподілі речовини між двома фазами, одна з яких нерухома, а друга – газ, який протікає крізь нерухома фазу. Якщо нерухома фазою є тверда речовина (силікагель, активоване вугілля тощо), такий вид хроматографії називається *газосорбованою хроматографією*. Якщо ж нерухома фаза – рідина, нанесена тонкою плівкою на поверхню сорбенту, варіант хроматографії називається *газорідинною*. Суть методу газової хроматографії полягає в тому, що компоненти суміші наносяться на колонку, де вони селективно утримуються нерухома фазою, утворюючи окремі зони в газі-носії, які потім реєструються детектором у вигляді сигналів.

Газова хроматографія є високочутливим методом аналізу (10^{-9} - 10^{-12} мг/дм³) і використовується при визначенні пестицидів, органічних кислот, амінів тощо.

Контрольні питання до глави 13

1. Назвіть основні способи хімічного аналізу природних вод.
2. Що таке титрування?
3. Що таке точка еквівалентності?
4. Назвіть основні способи електрохімічного аналізу природних вод.
5. У чому полягає сутність кондуктометричного методу аналізу?
6. Назвіть основні способи оптичного аналізу природних вод.
7. У чому полягає сутність фотохімічних методів аналізу?
8. У чому полягає суть хроматографічних методів аналізу?
9. Що таке газова хроматографія?
10. Назвіть основні види рідинної хроматографії.

Глава 14

ГІДРОХІМІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ НА ВОДНИХ ОБ'ЄКТАХ

Для здійснення постійного контролю за антропогенним впливом на навколишнє середовище різними установами і відомствами облаштовуються системи спостереження і контроль за рівнями забруднення атмосфери, ґрунту і водних об'єктів, а також забезпечення певних установ систематичною та екстреною інформацією про зміну рівнів забруднення та їх прогноз.

14.1. Організація спостережень і контролю за якістю поверхневих вод суші

Гідрохімічні дослідження поділяються на стаціонарні, експедиційні та спеціальні. Основні принципи організації системи моніторингових спостережень за якістю води водних об'єктів можна використовувати також при проведенні будь-яких (не регулярних) гідрохімічних спостережень на водних об'єктах. Це підтверджують дослідження кафедри гідрології та гідрохімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка, які було проведено на річках Дніпро, Південний Буг, Прип'ять, Горинь, Стир, на Шацьких озерах, водосховищах Дніпровського каскаду, водоймах-охолоджувачах АЕС (Чорнобильської, Хмельницької, Рівненської, Запорізької, Південноукраїнської, Смоленської), на осушувальних системах Полісся і зрошувальних системах півдня України, а також під час міжнародних експедицій по Дунаю.

Стаціонарні дослідження проводяться для отримання систематичної інформації про рівень забруднення водних об'єктів за фізичними, хімічними і гідробіологічними показниками. Розрізняють чотири категорії пунктів стаціонарної мережі, які розміщують поблизу зони скидання (табл. 14.1) стічних вод усіх видів з території міст; стічних вод окремих великих промислових підприємств; підігрітих вод від ТЕЦ, ДРЕС, АЕС; колекторно-дренажних вод із зрошуваних і осушуваних земель.

А також у таких місцях: поблизу гребель, що важливо для рибного господарства; великих нерестилищ і зимівлі цінних порід риб; замикаючих створів великих і середніх річок, які впадають у моря і великі озера; замикаючих створів основних приток великих річок; прикордонних річок, які витікають за межі країни чи втікають на територію країни з-за кордону.

Таблиця 14.1. Розташування пунктів контролю якості води на водоймах і водотоках та категорії пунктів стаціонарних спостережень

Категорія пункту	Народногосподарське значення і розміри водойми чи водотоку	Стан води водойми
I	Райони міст з населенням понад 1 млн жителів; місце нересту та зимівлі особливо цінних видів промислових організмів	Район періодичних аварійних скидів забруднювальних речовин і заморних явищ водних організмів; райони організованого скидання стічних вод, у результаті чого спостерігається висока забрудненість води (перевищення 100 ГДК з одного чи кількох показників якості води)
II	Райони міст з населенням від 1 до 0,5 млн жителів; район важливого рибогосподарського значення (місце нересту і зимівлі цінних видів промислових організмів, передгребельні ділянки річок); при перехрещенні річок з державними кордонами	Райони організованого скидання стічних вод, у результаті чого спостерігається систематична середня забрудненість води (перевищення від 10 до 100 ГДК з одного чи кількох показників якості води)
III	Райони міст населення менш ніж 0,5 млн жителів; замикаючі створи великих і середніх річок*; гирла забруднених приток великих річок і водойм*	Райони організованого скидання стічних вод, у результаті чого спостерігається систематична низька забрудненість води (перевищення до 10 ГДК з одного чи кількох показників якості води)
IV	Райони території державних заповідників і національних парків; водойми і водотоки, які є унікальними природними утвореннями	Незабруднені ділянки водойм і водотоків

* До великих річок належать річки з площею водозбору понад 50 000 км² і витратою води більш ніж 100 м³/с, до середніх – від 2000 до 50 000 км² і від 5 до 100 м³/с, до великих водойм – водойми з площею поверхні від 101 до 1000 км² об'ємом від 1,1 до 10,0 км³.

Пункти контролю можуть складатися з одного чи кількох створів (табл. 14.2).

На пунктах фонового спостереження (в районах з мінімальним забрудненням чи відсутністю його) досить одного створу спостережень.

Проби в створах відбираються за *вертикалями* з одного чи кількох горизонтів. Кількість вертикалей зумовлюється низкою факторів:

1) шириною зони забруднення водного об'єкта (перша вертикаль розміщується на відстані не більш ніж 500 м від берега чи від джерела забруднення, остання – безпосередньо за межами зони забруднення);

2) шириною водотоку та умовами змішування стічних вод з річковими. При ширині водотоку більш ніж 15-20 м і неоднорідності хімічного складу в створі розміщується не менше трьох вертикалей: на стрижні і на відстані 3-5 м від берегів. При меншій ширині або однорідності хімічного складу води розміщується одна вертикаль на стрижні (табл. 14.3).

Таблиця 14.2. Розташування створів у пункті контролю якості води

Тип водного об'єкта	Характеристика джерела забруднення	Кількість створів	Розташування створів
Водойма	Відсутність організованого скидання стічних вод або забрудненості водоїми	≤3 у водоїмі в цілому	За можливості рівномірне – по акваторії з урахуванням геоморфології берегової лінії та інших факторів
	Організоване скидання стічних вод	≤3 у водоїмі з інтенсивним водообміном	Вище джерела забруднення приблизно на 1 км (поза впливу стічних вод); нижче джерела забруднення: не менше двох на відстані 0,5 км від місця скидання стічних вод і безпосередньо за межею зони забруднення
	Те саме	≤6 у водоїмі з помірним і уповільненим водообміном	На тій частині водоїми, яка не забруднюється; крізь місце скидання і безпосередньо за межею зони забруднення
Водотік	Відсутність організованого скидання стічних вод	1	З урахуванням гідрометеорологічних і морфологічних особливостей водотоку та мети водокористувачів
	Організоване скидання стічних вод	≤2	Вище джерела забруднення приблизно на 1 км (поза впливу стічних вод); нижче джерела забруднення: в створі досить повного (≤ 80%) змішування стічних вод з водою водотоку, в створі з урахуванням мети водокористувачів (залежно від умов змішування, але не більш ніж 0,5 км від місця скидання стічних вод); на водотоках, що використовуються для рибного господарства

Таблиця 14.3. Розташування вертикалей у пункті контролю якості води

Тип водного об'єкта	Фактори, які зумовлюють кількість вертикалей	Кількість вертикалей	Розташування вертикалей
Водойма	Ширина зони забрудненості водоїми	≤2	Перша не далі, ніж 0,5 км від місця скидання стічних вод; остання – безпосередньо за межею зони забрудненості
Водотік	Неоднорідність хімічного складу води у створі	≤3	На відстані 3-5 м від берега (дві), на стрижні водотоку
	Однорідність хімічного складу води у створі	≤1	На стрижні водотоку

Кількість горизонтів на вертикалі зумовлюється глибиною водотоку чи водойми у місці розташування вертикалі (табл. 14.4).

Таблиця 14.4. Розташування горизонтів у пункті контролю якості води

Тип водного об'єкта	Глибина в місці вимірювання, м	Кількість горизонтів	Розташування горизонту
Водойма	<5	1	Поблизу поверхні
	10	2	Поблизу поверхні, поблизу дна
	20	3	Поблизу поверхні, поблизу дна, 10м
	50	4	Поблизу поверхні, 10, 20 м, поблизу дна
	100	5	Поблизу поверхні, 10, 20, 50 м, поблизу дна
	>100	6	Поблизу поверхні, 10, 20, 50,100 м, поблизу дна
Водотік	<5	1	Поблизу поверхні
	5-10	2	Поблизу поверхні, поблизу дна
	>10	3	Поблизу поверхні, на половині глибини, поблизу дна

Примітка. У стратифікованій водоймі призначається додатковий горизонт, розташований у шарі стрибка густини.

На стаціонарній мережі спостереження за якістю води проводяться за обов'язковою, повною і скороченою програмами. *Обов'язкова програма* включає такі розділи:

– візуальні спостереження (стосовно наявності плівки на поверхні води, появи підвищеної каламутності, забарвлення, піни, загибелі риби, рослин тощо);

– вимірювання витрат чи рівнів води;

– вимірювання температури, кольоровості, прозорості, запаху, рН і Eh, концентрації кисню і діоксиду вуглецю, завислих речовин, головних іонів та їх суми, органічних речовин (за ХСК; БСК), біогенних елементів і основних забруднювальних речовин (нафтопродукти, синтетичні поверхнево-активні речовини, феноли, пестициди, важкі метали);

– визначення гідробіологічних показників: фітопланктон, зоопланктон, зообентос, сапрофіти, макрофіти.

Повна програма спостережень передбачає визначення показників обов'язкової програми і характерних для даного пункту забруднювальних речовин.

Скорочені програми передбачають різний ступінь скорочення обсягу спостережень залежно від мети досліджень:

програма 1 – візуальні спостереження, витрата води (або рівень), розчинений кисень, електропровідність;

програма 2 – візуальні спостереження, витрата води (або рівень), температура, електропровідність, ХСК, БСК₅ – завислі речовини, розчинений кисень, 2-3 основні забруднювальні речовини, характерні для даного пункту;

програма 3 – візуальні спостереження, витрата води (або рівень), температура, розчинений кисень, рН, ХСК, ЕСК₅, завислі речовини, всі забруднювальні речовини, характерні для даного пункту.

Програма робіт на пунктах різної категорії відрізняється як за обсягом, так і за термінами спостережень (табл. 14.5).

Таблиця 14.5. Періодичність проведення контролю і види програм контролю за гідрохімічними показниками

Періодичність проведення контролю	Категорії пункту контролю			
	I	II	III	IV
Щоденно	Скорочена програма 1	Візуальні спостереження	–	–
Щоденно	Скорочена програма 2	Скорочена програма 1	–	–
Щомісячно	Скорочена програма 3	Скорочена програма 3	Скорочена програма 3	–
В основні фази	Обов'язкова програма	Обов'язкова програма	Обов'язкова програма	Обов'язкова програма

Спостереження за обов'язковою програмою для водойм відрізняються від програми для водотоків. Відбір проб у більшості водотоків виконується сім разів на рік: під час водопілля – на підйомі, піку і спаді; під час літньої межени – при найменшій витраті і дощовому паводку, восени – перед льодоставом і під час зимової межени.

Кількість проб води для аналізу за обов'язковою програмою може змінюватися залежно від особливостей водного режиму окремих водотоків:

– на водотоках з тривалим водопіллям (понад місяць) кількість проб досягає 8 на рік;

– на водотоках зі стійкою літньою межінню – знижується до 5-6 на рік;

– на тимчасових водотоках знижується до 3-4 на рік;

– на водотоках з паводковим режимом протягом року – не менш ніж 8 проб на рік.

На водоймах спостереження за обов'язковою програмою виконуються при таких гідрологічних ситуаціях:

– взимку, при найнижчому рівні водойми і найбільшій товщині льоду;

– на початку весняного наповнення водойми;

– в період максимального наповнення (при найбільшому рівні);

-- при найнижчому рівні в літньо-осінній період.

Крім гідрологічних і гідрохімічних показників, для водних об'єктів визначається ряд *гідробіологічних* характеристик якості води: фітопланктон, зоопланктон, зообентос, перифітон, мікробіологічні показники, інтенсивність фотосинтезу, макрофіти (за повною програмою). Діє також скорочена програма.

В пунктах I, II і III категорій контроль за гідробіологічними показниками рекомендується проводити щомісяця за скороченою програмою і щоквартально — за повною. В пунктах III категорії контроль проводиться у вегетаційний період. У пунктах IV категорії контроль за гідробіологічними показниками рекомендується проводити щоквартально за повною програмою.

Необхідність проведення **експедиційних спостережень** виникає звичайно при надходженні у водний об'єкт забруднювальних речовин шляхом залпових скидів. У такому випадку повинен бути організований оперативний виїзд на місце і виконання там необхідного комплексу робіт, спрямованих на виявлення причин виникнення надзвичайної ситуації.

Експедиційні спостереження проводяться також як попередній етап організації стаціонарного пункту контролю.

Спеціальним спостереженням відповідають пункти контролю, які організовуються на водоймах і водотоках згідно з цільовим призначенням, особливо для науково-дослідних робіт.

На спеціальних пунктах контролю вивчають процеси самоочищення, які досліджуються в зоні забруднення річки, чи водойми, де у зв'язку з надходженням забруднювальних речовин порушуються природні біохімічні процеси і концентрація забруднювальних речовин за санітарними чи іншими показниками перевищує встановлені норми.

Вивчаючи процеси самоочищення, слід вибрати не менше трьох створів спостережень: фоновий, головний контрольний і замикаючий. Принципи вибору перших двох створів такі самі, як і при вивченні забрудненості водотоків: фоновий має бути розташований вище джерела забруднення, головний контрольний — у створі гарантованого перемішування стічних вод з річковими.

Замикаючий створ розташовують на нижній межі ділянки спостережень, яка визначається конкретно місцевими умовами водотоку і стабільністю вмісту у воді забруднювальних речовин. Цей створ характеризується повним самоочищенням води від забруднювальних речовин, оскільки концентрації цих речовин не перевищують гранично допустимих. Між головним контрольним і замикаючим створами передбачають ще кілька створів, які визначаються залежно від завдання спостережень, місцевих умов і складу забруднювальних речовин і розміщуються нижче місця випуску стічних вод з послідовним збільшенням відстані між ними (6–9 створів).

За наявності на досліджуваній ділянці приток з боків встановлюються додаткові створи вище і нижче притоки і в її гірлі.

Крім специфічних забруднювальних речовин, наявність яких встановлюється у воді під час рекогносцирувальних спостережень, визначення

самоочисної здатності водних об'єктів ведеться і за такими показниками забрудненості води, як хімічне споживання кисню (ХСК) і біохімічне споживання кисню за п'ять діб (БСК₅). Обов'язковим є також визначення температури, рН, вмісту розчиненого кисню. Ці показники характеризують умови і перебіг процесів самоочищення.

Спостереження за забрудненістю водних об'єктів з урахуванням процесів самоочищення проводиться кілька разів на рік у характерні фази гідрологічного і гідробіологічного режиму.

Тривалість спостережень зумовлюється необхідністю визначити надійні характеристики самоочисної здатності водотоків у роки з різним ступенем водності (багатоводні, маловодні, середні).

Проби води відбираються у створах з урахуванням тривалості проходження води від верхнього створу до кожного наступного, розташованого нижче.

На основі результатів виконаних спостережень обчислюють кількісні оцінки, які характеризують інтенсивність процесів самоочищення. Сумарний коефіцієнт швидкості самоочищення K (год⁻¹, діб⁻¹) для окремих речовин, які скидаються зі стічними водами, орієнтовно можна обчислити за формулою В.Г.Стрітера

$$K = \frac{2,3}{\tau} \lg \frac{C_0}{C_\tau}, \quad (14.1)$$

де τ – період часу між вимірюванням концентрації речовини чи часу протікання води між створами, год, доба; C_0 – початкова концентрація речовини в початковому створі ділянки, мг/дм³; C_τ – концентрація речовини в кінцевому створі ділянки через деякий час τ , мг/дм³.

Самоочисну здатність (СЗ) води на ділянці обчислюють за рівнянням

$$СЗ = [(C_0 - C_\tau)/C_0] \cdot 100\%. \quad (14.2)$$

Переробну здатність (ПЗ) води на ділянці водного об'єкта за одиницю часу обчислюють за формулою

$$ПЗ = (P_0 - P_\tau)/\tau \text{ [кг/год, т/год]}, \quad (14.3)$$

де P_0 і P_τ – годинне навантаження речовини відповідно в початковому і кінцевому створі, кг, т.

На спеціальних пунктах контролю вивчається також баланс хімічних речовин водних об'єктів, процеси евтрофування тощо.

14.2. Гідрохімічні роботи біля водного об'єкта

Порядок виконання гідрохімічних робіт поблизу водного об'єкта викладено у спеціальних настановах і методичних вказівках з хімічного аналізу природних вод. Тому розглянемо лише деякі особливості цих робіт.

При проведенні гідрохімічних робіт безпосередньо поблизу водного об'єкта (річки, озера, водосховища) дотримуються певної послідовності:

- 1) визначають прозорість і колір води;
- 2) температуру води;
- 3) відбирають пробу води об'ємом приблизно 5 дм³;
- 4) визначають рН, вміст діоксиду вуглецю (СО₂), карбонатних іонів (СО₃²⁻) і фіксують кисень;
- 5) наповнюють водою спеціальний посуд відповідно до програми спостережень; проби для визначення нафтопродуктів, пестицидів, СПАР, важких металів та інших інгредієнтів відбирають в окремі склянки;
- 6) відібрані проби консервують для визначення головних іонів і біогенних елементів, роблять примітку, чим законсервована проба, і щільно закривають пробкою;
- 7) визначають смак і запах води;
- 8) усі результати записують у талон (етикетку).

Відбір проб та їх консервація. Проба повинна представляти водойму чи її частину і характеризувати стан води за певний проміжок часу. Не слід брати проби води на хімічний аналіз у пунктах, на які безпосередньо впливають притоки, поблизу населених пунктів, поблизу підприємств, а також на ділянках слабого водообміну.

Спосіб відбору проб вод залежить від глибини, з якої треба взяти пробу. Пробу води з поверхні обережно набирають чистим емальованим відром, при цьому глибина занурення має не перевищувати 0,2-0,5 м. Для взяття проб з глибин використовують батометри різних систем.

Для зберігання компонентів складу води та її властивостей у тому стані, в якому вони перебували в момент відбору проби, застосовується консервування (табл. 14.6).

Визначення фізичних властивостей води. Температура води – дуже важлива характеристика, яка визначає швидкість, а іноді і напрям змінення її якості. Для визначення температури поверхневого шару води використовують поверхневий термометр з поділками через 0,2°C. Термометр опускають на шнурі так, щоб резервуар з ртуттю був розміщений на глибині 0,2 м. Після витримування протягом 10 хв його виймають і беруть відлік з точністю до 0,1°C. Температуру води глибших шарів вимірюють глибоководним перекидним термометром або звичайним ртутним, який закріплюється у пробовідбірнику.

Прозорість води зумовлена її кольором і каламутністю, тобто вмістом у ній різних забарвлених і завислих органічних і мінеральних речовин. Для кількісної оцінки прозорості використовують білий диск, який опускається у воду на шнурі з тіньового боку судна чи човна. Результатом визначення є глибина, на якій диск перестає бути видимим.

Колір води зумовлюється переважно гумусовими речовинами і сполуками тривалентного заліза. Колір води визначають порівнянням з кольором пробірок стандартної шкали. Шкала – набір з 21 пробірки, які заповнені

Таблиця 14.6. Способи консервації і зберігання проб поверхневих вод, призначених для аналізу

Досліджуваній компонент	Підготовка проби, консервація	Терміни та умови зберігання	Посуд
Кольоровість	Фільтрування через мембранний фільтр 0,45 мкм	Не більше 2-3 год після відбору, визначення одразу після відбору	Поліетиленовий
Водневий показник рН	Лише у свіжих пробах	Зберігання не підлягає	Поліетиленовий або скляний
Розчинений кисень	Фіксація розчинами хлористого марганцю і суміші йодистого калію одразу після відбору	Не більше доби після відбору і фіксації	Скляний
Сірководень і сульфід	Фіксація розчином диметилпарафенилендіаміну і хлорного заліза одразу після відбору	Не більше 2-3 діб після відбору і фіксації	Те саме
Твердість, кальцій, магній, натрій і калій, хлориди	Фільтрування крізь мембранний фільтр 0,45 мкм	Проби можуть зберігатися протягом тривалого часу	Скляний або поліетиленовий
Сульфати	Фільтрування крізь мембранний фільтр 0,45 мкм; консервація 2-3 мл хлороформу на 1 л води	Проби можуть зберігатися після консервації протягом тривалого часу	Те саме
Гідрокарбонати	Фільтрування крізь мембранний фільтр 0,45 мкм	Не більше доби	Поліетиленовий
Іони амонію, нітриди, нітрати, азот загальний, фосфати	Фільтрування крізь мембранний фільтр 0,45 мкм; консервація 2-4 мл хлороформу на 1 л води	Аналіз після відбору, після консервації не більше 1-3 діб при температурі 3-5°C	Скляний або поліетиленовий
Кремнекислота	Фільтрування крізь мембранний фільтр 0,45 мкм; консервація 1 мл розчину H ₂ SO ₄ (1:3) на 1 л води	Аналіз після відбору проби, при консервації можливе зберігання 2-3 доби при 0-3°C	Поліетиленовий
Органічний вуглець	Фільтрування крізь мембранний фільтр 0,45 мкм; консервація: 2 мл 3%-го розчину хлорної ртуті на 1 л води	Аналіз одразу після відбору, при консервації допустиме зберігання не більше 3-5 днів при температурі 3-5°C	Скляний з притертими пробками
Хімічне споживання кисню	Фільтрування крізь мембранний фільтр 0,45 мкм; консервація: 1 мл розчину сірчаної кислоти (1:3) на 1 л води	Аналіз одразу після відбору, при консервації допустиме зберігання не більше доби при температурі 3-5°C	Скляний

Досліджуваний компонент	Підготовка проби, консервація	Терміни та умови зберігання	Посуд
Нафтопродукти, жири	Екстракція на місці відбору чи консервація проб: 2-4 мл чотирихлористого вуглецю на 1 л води	Аналіз після відбору, при консервації можливе зберігання не більше 2 тижнів у прохолодному темному місці	Скляний з притертими пробками (або обгорнутими фольгою)
Синтетичні поверхнево-активні речовини (СПАР)	Консервація: 2-4 мл хлороформу на 1 л води	Аналіз після відбору, при консервації можливе зберігання 2-3 доби при температурі 3-5°C	Скляний
Феноли	Консервація: 4 г їдкого натру на 1 л води	Аналіз не пізніше 4 год після відбору, при консервації можливе зберігання протягом 3-4 діб при температурі 2-4°C	Те саме
Пестициди	Екстракція на місці відбору чотирихлористим вуглецем	Не пізніше 2 діб після відбору	Скляний (недопустиме застосування гумових пробок)
Важкі метали	Фільтрування крізь мембранний фільтр 0,45 мкм; консервація соляною кислотою (20 мл очищеної HCl 1:1 на 1 л води)	Після консервації проби можуть зберігатися протягом тривалого часу	Скляний
Ціаніди	Консервація гідроксидом натрію до рН = 11	Аналіз після відбору, температура 3-4°C	Те саме
Аміни	Фільтрування крізь мембранний фільтр 0,45 мкм; консервація розчином соляної кислоти до рН = 1-2	При консервації можливе зберігання протягом 3-5 діб, у випареному стані солі амінів зберігаються протягом тривалого часу над силікатами	Те саме
Органічні кислоти	Фільтрування крізь мембранний фільтр 0,45 мкм	Аналіз не пізніше доби після відбору, температура 2-4°C	Те саме
Гумінові кислоти	Фільтрування крізь мембранний фільтр 0,45 мкм	Проби зберігаються протягом тривалого часу (до 2 місяців), при температурі 3-5°C	Скляний або поліетиленовий
Вуглеводи	Фільтрування крізь мембранний фільтр 0,45 мкм, температура 3-5°C	Аналіз не пізніше доби після відбору, температура 3-5°C	Те саме

забарвленими рідинами різних відтінків: від синьо-жовтого (№ 1-11) до жовто-коричневого (№ 12-21).

Смак води визначають при впевненості щодо її незабрудненості токсичними речовинами. Воду підігрівають до 20-25 °С, набирають у рот 15-20 мл і тримають кілька секунд (ковтати воду не треба). Розрізняють солоний, гіркий, кислий і солодкий смак. Інші види смакових відтінків називають присмаками (хлорний, рибний, металевий тощо).

Запах води зумовлюють пахучі леткі речовини, які надходять до неї в процесі життєдіяльності водних організмів, при біохімічному розкладанні органічних речовин, а також зі стічними водами. Запах води визначається після аналізу смаку і характеризується як болотний, затхлий, гнилісний тощо. У спеціальних настановах наводиться значно більша кількість запахів води (понад 20).

14.3. Техніка безпеки при виконанні гідрохімічних робіт

При проведенні гідрохімічних робіт необхідно ретельно дотримуватися правил техніки безпеки, детальний опис яких наведено у відповідних посібниках. Навіть при найобережнішій роботі можливі порізи рук склом, опіки гарячими предметами, кислотами, лугами, попадання їдких реактивів у рот. Тому кожний гідрохімік повинен знати і дотримуватися правил техніки безпеки, вміло використовувати нагрівальні прилади, скляний посуд, реактиви та розчини, бути уважним і акуратним під час роботи. Кожний працівник у гідрохімічній лабораторії має бути одягнутим у халат і мати два рушники – один для рук, другий для посуду. Одним рушником не можна витирати руки і посуд, особливо при роботі зі шкідливими речовинами. Треба стежити за чистотою рук і мити їх кожного разу, коли на них потрапляє будь-яка речовина.

Необхідно стежити за вентиляцією лабораторії і у витяжній шафі, не допускати роботи при поганій вентиляції.

В лабораторії в доступному місці встановлюють аптечку, в якій повинні бути індивідуальні пакети, вата, борна кислота кристалічна і в розчині (2%-й), йодна настойка, клей БФ-6, марганцевокислий калій, розчин оцтової кислоти (2%-й), лейкопластир, мазь від опіків, розчин двовуглекислої соди (5%-й), нашатирний спирт, пінцет, ножиці, склянка для промивання очей тощо.

Робота зі склом. Хімічний посуд здебільшого тонкостінний, тому потребує уважного ставлення для запобігання можливому пораненню. Хімічний посуд треба тримати в руках, не стискаючи сильно пальцями. Треба обережно мити посуд йоржами чи скляними паличками, щоб не пробити дно або стінки.

При розрізанні скляних трубок, паличок, відкриванні ампул руки треба захищати рушником. У випадку невеликого порізу склом треба вилучити осколки скла, змити кров навколо рани ватним тампоном, змоченим роз-

чином марганцевокислого калію, змазати йодом і зав'язати бинтом або заклеїти лейкопластиром. При невеликих порізах ранку покривають клеєм БФ-6 (для обробки мікротравм).

При глибоких артеріальних ранах після вилучення скла треба міцно перев'язати руку вище порізу джгутом, витерти кров навколо рани, накласти кілька шарів стерильної марлі, потім товстий шар гігроскопічної вати і викликати лікаря.

Робота з електроприладами. Під час роботи з електроприладами (електроплитка, освітлювальні прилади, рН-метри) не допускати іскріння контактів, ретельно ізолювати дроти, не допускати потрапляння на них води. Під електроплитку підкладають азбест чи керамічну пластинку. Всі несправності усувають, лише попередньо виключивши прилади з мережі. Якщо зникає електричне живлення, в лабораторії слід вимкнути всі електроприлади. Залишають включеною лише одну контрольну лампочку.

Робота з реактивами. Дуже важливо знати особливості хімічних сполук, з якими гідрохіміку доводиться мати справу.

Під час роботи з рідкими кислотами треба пам'ятати, що вони можуть спричинювати важкі, такі, що погано заживають, хімічні опіки. Особливо обережним треба бути при переливанні кислот з великих бугелів. Великі пляшки з кислотами й іншими рідинами мають зберігатися в плетених корзинах і на спеціальних стояках. При переливанні та розведенні великих кількостей димильних кислот (соляна, азотна) слід одягати респіратор або ж обв'язувати ніс і рот марлевою пов'язкою, змоченою розчином соди, при цьому обов'язково використовувати запобіжні окуляри. Переливання малих кількостей кислот роблять лише у витяжній шафі.

Розбавляти кислоти потрібно лише певним чином – *лити кислоту у воду*, а не навпаки.

При попаданні сильних кислот (азотна, соляна, сірчана, хромові суміші) на тіло слід обмити місце спочатку великою кількістю води, а потім 5%-м розчином двовуглекислої соди. В разі опіків плавиковою кислотою пошкоджене місце промивають водою протягом 4-6 год, доки побілела поверхня опіку не почервоніє. Потім на обпечене місце прикладають свіжоприготовану пасту окису магнію в гліцерині.

При опіці лугами також треба обмити вражене місце великою кількістю води, а потім 2%-м розчином оцтової кислоти.

При розчиненні лугів у воді спостерігається сильне розігрівання, тому луги треба розчиняти в фарфоровому посуді – спочатку концентровані розчини, а після охолодження розбавити до потрібної концентрації.

При попаданні в рот лужного розчину йодистого калію порожнину рота промивають спочатку водою, а потім 2%-м розчином борної кислоти до усунення мильного присмаку в роті і знову водою. Потім порожнину рота змазують харчовим жиром.

Якщо в порожнину рота попав розчин азотнокислого срібла, необхідно промити рот великою кількістю розчину хлористого натрію.

Випадки отруєння реактивами в лабораторії, де передбачені всі заходи з техніки безпеки, надзвичайно рідкісні, але вони не виключені, і тому необхідно знати прийоми надання першої допомоги до прибуття лікаря. При отруєнні необхідно ввести потерпілому в шлунок відповідні речовини.

При отруєнні кислотами (соляною, сірчаною, оцтовою, шавлевою) вводяться мильна вода, магнезія, сода, вапнякова вода, молоко, рідке мучне тісто, слизисті відвари.

При отруєнні лугами (їдкі луги, поташ, аміак, сода) вводяться лимонна кислота, 5%-ва оцтова.

При отруєнні солями (азотнокисле срібло, нітрати, мідна сіль, ртутна, свинцева) вводиться яечний білок, велика кількість молока.

При отруєнні йодом вводиться крохмаль з водою, в'яжучі настої, міцний чай або кофе.

Під час роботи з реактивами і розчинами треба завжди пам'ятати, що піпетку наповнюють розчинами кислот, лугів та інших речовин лише за допомогою груші або використовують піпетки з кулькою.

Всю роботу зі шкідливими та отруйними речовинами необхідно проводити лише під тягою, дотримуючись усіх заходів безпеки.

Робота з нагрівальними приладами. Всі нагрівальні прилади встановлюють на теплоізоляційній підставці. При необережній роботі можливі опіки приладом, нагрітим скляним посудом, тиглями тощо, тому не можна брати гарячий посуд голими руками. Звичайно нагріті предмети беруть щипцями, колботримачами, джгутом з рушника, але зручніше користуватись спеціальними короткими гумовими трубками з поздовжніми розрізами для захисту пальців від опіку.

Необхідно уважно стежити за роботою нагрівальних приладів, не залишаючи їх без нагляду.

В приміщенні лабораторії завжди повинні бути наготові протипожежні засоби: вогнегасники, азбест, кошма, пісок та пожежний водопровідний кран. Треба пам'ятати, що гасити водою можна лише такі речовини чи матеріали, які розчиняються у воді чи важчі за неї. Зовсім недопустимо гасити водою масло, керосин, бензин тощо.

У випадку опіків першого ступеня (почервоніння) обпечене місце треба занурити в розчин марганцевокислого калію, концентрація якого тим більша, чим сильніший опік. Можна скористатися мазями від опіків.

При опіках другого ступеня (пузирі) обпечене місце обробляють марганцевокислим калієм чи 5%-м розчином таніну.

При опіках третього ступеня (руйнування тканин) рану покривають стерильною пов'язкою і викликають лікаря.

Контрольні питання до глави 14

1. Назвіть основні рівні гіdroхімічних досліджень.
2. Чим зумовлена кількість горизонталей і вертикалей при відборі проб на хімічний аналіз води?
3. У чому полягає різниця між обов'язковою і скороченою програмою контролю за якістю води?
4. Які параметри гіdroхімічних характеристик визначають безпосередньо на водному об'єкті?
5. Назвіть основні способи консервації проб природних вод призначених для хімічного аналізу?

РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

Основна

1. Алекин О.А. Основы гидрохимии: Учеб. пособие. – Л.: Гидрометеиздат, 1970. – 442 с.
2. Гідрохімічний довідник / В.І. Осадчий, Б.Й. Набиванець, Н.М. Осадча, Ю.Б. Набиванець. – К.: Ніка-Центр, 2008. – 655 с.
3. Глинка Н.Л. Общая химия: Учеб. пособие. – 23-е изд. – Л.: Химия, 1983. – 702 с.
4. Горєв Л.М., Пелешенко В.І., Хільчевський В.К. Гідрохімія України: Підручник. – К.: Вища школа, 1995. – 307 с.
5. Крайнов С.Р., Швец В.М. Гидрогеохимия: Учебник. – М.: Недра, 1992. – 463 с.
6. Никаноров А.М. Гидрохимия: Учебник. – 2-е изд., перераб. и доп. – СПб.: Гидрометеиздат, 2001. – 444 с.
7. Пелешенко В.І., Хільчевський В.К. Загальна гідрохімія: Підручник. – К.: Либідь, 1997. – 384 с.
8. Посохов Е.В., Толстихин Н.И. Минеральные воды (лечебные, промышленные, энергетические). – Л.: Недра, 1977. – 204 с.
9. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши / Под ред. А.Д. Семенова. – Л.: Гидрометеиздат, 1977. – 542 с.
10. Хільчевський В.К. Хімічний аналіз вод: Навч. посібник. – К.: ВПЦ «Київський університет», 2004. – 62 с.
11. Хільчевський В.К. Гідрохімія океанів і морів: Навч. посібник. – К.: ВПЦ «Київський університет», 2003. – 114 с.

Додаткова

1. Аксьом С.Д., Хільчевський В.К. Вплив сульфатного карсту на хімічний склад природних вод у басейні Дністра. – К.: Ніка-Центр, 2002. – 204 с.
2. Алекин О.А., Бражникова Л.В. Сток растворенных веществ с территории СССР. – М.: Наука, 1964. – 143 с.
3. Алмазов А.М. Гидрохимия устьевых областей рек. – К.: Изд-во АН УССР, 1962. – 255 с.
4. Аналітична хімія поверхневих вод / Б.Й. Набиванець, В.І. Осадчий, Н.М. Осадча, Ю.Б. Набиванець. – К.: Наукова думка, 2007. – 455 с.
5. Будник С.В., Хильчевский В.К. Гидродинамика и гидрохимия склоновых водотоков. – К.: Обрії, 2005. – 368 с.
6. Водна рамкова директива Європейського Союзу. 2000/60/ ЄС. Основні терміни та їх визначення: Офіційний переклад Державного департаменту

- з питань адаптації законодавства Міністерства юстиції України. – К., 2006. – 240 с.
7. Водні ресурси та якість річкових вод басейну Південного Бугу / В.К. Хільчевський, О.В. Чунар'ов, М.І. Ромась та ін. – К.: Ніка-Центр, 2009. – 184 с.
 8. Гідроекологічний стан басейну Горині в районі Хмельницької АЕС / В.К. Хільчевський, М.І. Ромась, О.В. Чунар'ов та ін. – К.: Ніка-Центр, 2011. – 176 с.
 9. Гідроекологічний стан басейну річки Рось / В.К. Хільчевський, С.М. Курило, С.С. Дубняк та ін. – К.: Ніка-Центр, 2009. – 116 с.
 10. Гидрология и гидрохимия Днепра и его водохранилищ / А.И. Денисова, В.М. Тимченко, Е.П. Нахшина и др. – К.: Наукова думка, 1989. – 216 с.
 11. Гідролого-гідрохімічна характеристика мінімального стоку річок басейну Дніпра / В.К. Хільчевський, І.М. Ромась, М.І. Ромась та ін. – К.: Ніка-Центр, 2007. – 184 с.
 12. Гидрохимический атлас СССР. – М.: ГУГК, 1990. – 110 с.
 13. Горєв Л.М., Пелешенко В.І., Хільчевський В.К. Радіоактивність природних вод: Навч. посібник. – К.: Вища школа, 1993. – 174 с.
 14. Гребінь В.В. Сучасний водний режим річок України (ландшафтно-гідрологічний аналіз). – К.: Ніка-Центр, 2010. – 316 с.
 15. Денисова А.И. Формирование гидрохимического режима водохранилищ Днепра и методы его прогнозирования. – К.: Наукова думка, 1979. – 290 с.
 16. Журавлева Л.А. Гидрохимия устьевой области Днепра и Южного Буга в условиях зарегулированного речного стока. – К.: Наукова думка, 1988. – 175 с.
 17. Забокрицька М.Р., Хільчевський В.К., Манченко А.П. Гідроекологічний стан басейну Західного Бугу на території України. – К.: Ніка-Центр, 2006. – 184 с.
 18. Загальна гідрологія: Підручник / За ред. В.К.Хільчевського і О.Г.Ободовського. – К.: ВПЦ «Київський університет», 2008. – 399 с.
 19. Закревський Д.В., Хільчевський В.К. Гідрохімічні дослідження в Київському національному університеті імені Тараса Шевченка // Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія. – 2001. – Т.2. – С. 39-60.
 20. Зенин А.А., Белоусова Н.В. Гидрохимический словарь. – Л.: Гидрометеиздат, 1988. – 239 с.
 21. Линник П.Н., Набиванец Б.И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. – Л.: Гидрометеиздат, 1986. – 270 с.
 22. Методика екологічної оцінки якості поверхневих вод за відповідними категоріями / В.Д. Романенко, В.М. Жукинський, О.П. Оксіюк, А.В. Яцик та ін. – К., 1998. – 28 с.
 23. Національний атлас України / За ред. Л.Г. Руденка. – К.: ДНВП «Картографія», 2008. – 440 с.
 24. Огняник М.С. Мінеральні води України: Підручник. – К.: ВПЦ «Київський університет», 2000. – 220 с.

25. Осадча Н.М., Білецька С.В., Саливон-Пескова В.Я., Литвин М.Ю. Особливості виносу гумусових речовин з поверхні водозбору // Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія. – 2010. – Т.18. – С.212-219.
26. Осадчий В.І. Основні тенденції формування хімічного складу поверхневих вод України у 1995 – 1999 рр. // Наукові праці УкрНДГМІ. – 2000. – Вип.248. – С.138-153.
27. Пелешенко В.И. Оценка взаимосвязи химического состава различных типов природных вод (на примере равнинной части Украины). – К.: Вища школа, 1975. – 168 с.
28. Польові та лабораторні дослідження хімічного складу води р. Рось: Навч. посібник / В.К. Хільчевський, В.М. Савицький, Л.А. Красова, О.М. Гончар. – К.: ВПЦ «Київський університет», 2012. – 150 с.
29. Романенко В.Д. Гідроекологія: Підручник. – К.: Обереги, 2001. – 728 с.
30. Ромась М.І. Гідрохімія водних об'єктів атомної і теплової енергетики. – К.: ВПЦ «Київський університет», 2002. – 532 с.
31. Сніжко С.І. Інженерна гідрохімія: Навч. посібник. – К.: ВПЦ «Київський університет», 2001.–105 с.
32. Сніжко С.І. Оцінка та прогнозування якості природних вод: Підручник. – К.: Ніка-Центр, 2001. – 264 с.
33. Справочник по гидрохимии / Под ред. А.М. Никанорова. – Л.: Гидрометеоиздат, 1989. – 392 с.
34. Формування мінеральних вод України / За ред. В.М. Шестопалова. – К.: Наукова думка, 2009. – 310 с.
35. Хільчевський В.К. Агрогідрохімія: Навч. посібник. – К.: ВПЦ «Київський університет», 1995. – 162 с.
36. Хільчевський В.К. Водопостачання і водовідведення: гідроекологічні аспекти: Підручник. – К.: ВПЦ «Київський університет», 1999. – 319 с.
37. Хільчевський В.К., Кравчинський Р.Л., Чунарьов О.В. Гідрохімічний режим та якість води Інгульця в умовах техногенезу. –К.: Ніка-Центр, 2012. – 180 с.
38. Хільчевський В.К. Роль агрохімічних засобів у формуванні якості вод басейну Дніпра. – К.: ВПЦ «Київський університет», 1996. – 222 с.
39. Хільчевський В.К., Дубняк С.С. Основи океанології: Підручник. – 2-ге вид., доп. і перероб. – К.: ВПЦ «Київський університет», 2008. – 255 с.
40. Химия окружающей среды / Под ред. Дж. Бокриса. – М.: Химия, 1982. – 672 с.
41. Чернобыль: радиоактивные загрязнения природных сред / Под ред. Ю.А. Израэля. – Л.: Гидрометеоиздат, 1987. – 296 с.
42. Шерстюк Н.П., Хільчевський В.К. Особливості гідрохімічних процесів у техногенних та природних водних об'єктах Кривбасу. – Дніпропетровськ: Акцент ПП, 2012. – 263 с.
43. Яцик А.В. Водогосподарська екологія: У 4 т., 7 кн. – К.: Генеза, 2004. – Т. 4, кн. 6-7. – 680 с.

ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА	3
ВСТУП	4
ГЛАВА 1. БУДОВА РЕЧОВИНИ. ПРИРОДНІ ВОДИ ЯК РОЗЧИНИ	11
1.1. Будова атомів і молекул речовини	11
1.2. Будова молекули води	15
1.3. Вода як розчинник	18
1.4. Процеси розчинення	19
1.5. Розбавлення	23
1.6. Адсорбція	25
<i>Контрольні питання до глави 1</i>	27
ГЛАВА 2. МОВИ ФОРМУВАННЯ ХІМІЧНОГО СКЛАДУ ПРИРОДНИХ ВОД	28
2.1. Фізико-географічні фактори	28
2.2. Геологічні фактори	30
2.3. Фізико-хімічні фактори	31
2.4. Біологічні фактори	36
2.5. Антропогенні фактори	38
2.6. Гідрохімічна зональність	39
<i>Контрольні питання до глави 2</i>	41
ГЛАВА 3. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ХІМІЧНОГО СКЛАДУ ПРИРОДНИХ ВОД	43
3.1. Основні групи хімічних елементів у природних водах	43
3.2. Розчинені гази	44
3.3. Іони водню і окисно-відновний потенціал	49
3.4. Головні іони	52
3.5. Генезис іонного складу природних вод	59
3.6. Біогенні речовини	62
3.7. Органічна речовина	67
3.8. Мікроелементи	73
3.9. Специфічні забруднювальні речовини	80
<i>Контрольні питання до глави 3</i>	84
ГЛАВА 4. РАДІОАКТИВНІСТЬ ПРИРОДНИХ ВОД	85
4.1. Поняття про радіоактивність хімічних елементів	85
4.2. Природна радіоактивність гідросфери	88

4.3. Штучна радіоактивність природних вод	92
<i>Контрольні питання до глави 4</i>	<i>97</i>
ГЛАВА 5. СИСТЕМАТИЗАЦІЯ ДАНИХ ПРО ХІМІЧНИЙ СКЛАД ПРИРОДНИХ ВОД	98
5.1. Способи вираження концентрації розчинів	98
5.2. Класифікація вод за хімічним складом і мінералізацією	99
5.3. Обробка результатів хімічного аналізу природних вод	104
5.4. Графічне зображення даних про хімічний склад води	106
<i>Контрольні питання до глави 5</i>	<i>108</i>
ГЛАВА 6. ГІДРОХІМІЯ АТМОСФЕРНИХ ОПАДІВ	109
6.1. Аерозолі	109
6.2. Джерела утворення аерозолів в атмосферних опадах	110
6.3. Формування хімічного складу води в атмосфері	113
6.4. Хімічний склад атмосферних опадів різних регіонів	116
<i>Контрольні питання до глави 6</i>	<i>122</i>
ГЛАВА 7. ГІДРОХІМІЯ РІЧОК	123
7.1. Умови формування хімічного складу вод на водозборі	123
7.2. Закономірності хімічного складу річкових вод	125
7.3. Гідрохімічний режим головних іонів	132
7.4. Біогенні компоненти та органічна речовина	136
7.5. Розчинені гази та іони водню	137
7.6. Мікроелементи	140
7.7. Стік розчинених речовин	140
<i>Контрольні питання до глави 7</i>	<i>150</i>
ГЛАВА 8. ГІДРОХІМІЯ ОЗЕР І ВОДОСХОВИЩ	151
8.1. Умови формування хімічного складу вод озер	151
8.2. Хімічний склад вод прісних озер	155
8.3. Хімічний склад вод солонуватих і соляних озер	165
8.4. Хімічний склад вод водосховищ	172
<i>Контрольні питання до глави 8</i>	<i>181</i>
ГЛАВА 9. ОСОБЛИВОСТІ ХІМІЧНОГО СКЛАДУ ПІДЗЕМНИХ ВОД	182
9.1. Умови формування хімічного складу підземних вод	182
9.2. Води зони аерації та ґрунтові води	184
9.2. Міжпластові (напірні) води	189
9.3. Мінеральні води	193
9.5. Промислові води	204
9.6. Термальні води	205
<i>Контрольні питання до глави 9</i>	<i>207</i>
ГЛАВА 10. ГІДРОХІМІЯ МОРІВ І ОКЕАНІВ	208
10.1. Походження солей в океані	208
10.2. Головні іони та солоність	211

10.3. Розчинені гази	217
10.4. Концентрації водневих іонів та карбонатна система	223
10.5. Біогенні речовини	226
10.6. Органічна речовина.	228
10.7. Мікроелементи.	229
<i>Контрольні питання до глави 10</i>	231
ГЛАВА 11. ВИМОГИ ДО СКЛАДУ ВОДИ ПРИ ЇЇ ВИКОРИСТАННІ	232
11.1. Вода для господарсько-питних потреб	232
11.2. Вода для технічних потреб.	234
11.3. Вода для зрошення	236
11.4. Опріснення води	240
11.5. Агресивна дія води на бетон	244
<i>Контрольні питання до глави 11</i>	246
ГЛАВА 12. ЗАБРУДНЕННЯ ПРИРОДНИХ ВОД ТА ЗАПОБІГАННЯ ЦЬОМУ.	247
12.1. Джерела забруднення природних вод	247
12.2. Господарсько-побутові стічні води і методи їх очищення	250
12.3. Стічні води промислових об'єктів і методи їх очищення	254
12.4. Стічні води сільськогосподарських об'єктів.	257
12.5. Самоочищення водойм.	263
12.6. Оцінка забрудненості водних об'єктів.	265
12.7. Комплексні критерії якості води	266
12.8. Охорона вод від забруднення	271
12.9. Удосконалення моніторингу якості поверхневих вод суші	275
<i>Контрольні питання до глави 12</i>	281
ГЛАВА 13. МЕТОДИ ХІМІЧНОГО АНАЛІЗУ ПРИРОДНИХ ВОД	282
13.1. Хімічні методи	283
13.2. Електрохімічні методи	284
13.3. Оптичні методи	285
13.4. Фотохімічні методи	288
13.5. Хроматографічні методи.	288
<i>Контрольні питання до глави 13</i>	290
ГЛАВА 14. ГІДРОХІМІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ НА ВОДНИХ ОБ'ЄКТАХ	291
14.1. Організація спостережень і контролю за якістю поверхневих вод суші	291
14.2. Гідрохімічні роботи біля водного об'єкта.	297
14.3. Техніка безпеки при виконанні гідрохімічних робіт.	301
<i>Контрольні питання до глави 14</i>	304
РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА.	305
<i>Основна</i>	305
<i>Додаткова</i>	305

Хільчевський В.К.

X45 Основи гідрохімії : підручник / В.К. Хільчевський, В.І. Осадчий, С.М. Курило. – К. : Ніка-Центр, 2012. – 312 с., 24 с. кольор. вкл.
ISBN 978-966-521-559-2

У підручнику викладено теоретичні основи гідрохімії, а також особливості регіональних і прикладних гідрохімічних досліджень з елементами гідроекології. Показано особливості хімічного складу різних типів природних вод, а також висвітлено питання радіоактивності гідросфери. Наведено характеристику методів аналітичних досліджень і узагальнення гідрохімічної інформації, оцінки якості води та заходів щодо охорони водних об'єктів від забруднення.

Для студентів географічних та гідрометеорологічних факультетів університетів, фахівців у галузі використання і охорони водних ресурсів.

УДК 556.114(075.8)

ББК 26.22я73

НАВЧАЛЬНЕ ВИДАННЯ

ХІЛЬЧЕВСЬКИЙ Валентин Кирилович,
ОСАДЧИЙ Володимир Іванович,
КУРИЛО Святослав Михайлович

ОСНОВИ ГІДРОХІМІЇ

Підручник

Коректори *В. Білаш, М. Бродська*
Оригінал-макет, обкладинка *О. Гашенко*

Підписано до друку 25.06.2012. Формат 70x100/16. Папір офсетний.
Друк офсетний. Обл.-вид. арк. 29,56. Умовн. друк. арк. 25,16+1,94(вкл.).
Тираж 200 пр. Зам. № 98.

ТОВ «НВП «Ніка-Центр». 01135, Київ-135, а/с 192;
т./ф. (044) 39-011-39; e-mail:psyhea@i.com.ua; psyhea9@gmail.com;
www.nika-centre.kiev.ua

Свідоцтво про внесення до Державного реєстру суб'єктів
видавничої справи ДК №1399 від 18.06.2003

Віддруковано ТОВ «ДІА»
03022, Київ, вул.Васильківська, 45.
Свідоцтво про внесення до Державного реєстру суб'єктів
видавничої справи ДК №1149 від 12.12.2002