

Физико-химические методы очистки воды. Управление водными ресурсами

Этот учебник — результат совместной работы партнеров из восьми университетов, участвующих в международном проекте «Водная Гармония». Учебник содержит как теоретическую, так и практическую информацию, а также национальные, региональные и международные научные и статистические данные. Учебник будет полезен студентам и аспирантам, а также специалистам и профессионалам в области водоподготовки и очистки сточных вод.



Проект «Водная Гармония»
www.waterh.net

Цель проекта: Гармонизация учебной подготовки специалистов по водной тематике.

В написании учебника основное участие приняли следующие университеты:

- Национальный технический университет Украины
«Киевский Политехнический Институт»
Киев, Украина
- Норвежский университет естественных наук
Ос, Норвегия
- Белорусский государственный технологический университет
Минск, Беларусь
- Горно-металлургический институт Таджикистана
Чкаловск, Таджикистан
- Национальный университет водного хозяйства и природопользования
Ровно, Украина
- Украинский государственный химико-технологический университет
Днепропетровск, Украина
- Черкасский государственный технологический университет
Черкассы, Украина
- Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова
Шымкент, Казахстан



Физико-химические методы очистки воды.
Управление водными ресурсами

Проект
«Водная Гармония»

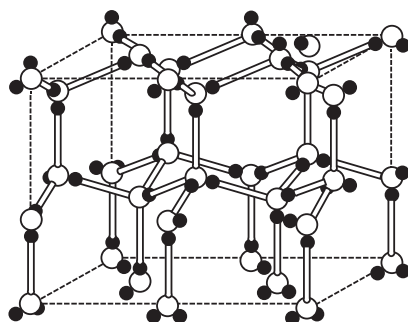
Физико-химические методы очистки воды. Управление водными ресурсами

Под редакцией И.М. Астрелина и Х. Ратнавиры
Проект «Водная Гармония», 2015



ФИЗИКО- ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ВОДЫ

УПРАВЛЕНИЕ ВОДНЫМИ РЕСУРСАМИ



Проект «Water Harmony»
2015

Авторы:

И. Астрелин, Е. Герасимов, А. Гириль, Н. Гириль, Л. Ещенко, М. Жекеев, И. Косогина, А. Лихачева, З. Малецкий, В. Марицун, Т. Митченко, Э. Оролбаев, И. Потравный, З. Разыков, Х. Ратнавира, О. Сангинова, Р. Смотраев, Г. Столяренко, Н. Толстопалова, И. Тромбицкий, Н. Фомина

Рецензенты:

Александр Пивоваров, д.т.н., профессор, ректор Украинского государственного химико-технологического университета, Днепропетровск

Олег Дормешкин, д.т.н., профессор, проректор Белорусского государственного технологического университета

Рустам Азизов, д.т.н., профессор, Вице-президент Академии Наук Республики Таджикистан

Этот учебник – результат совместной работы партнеров из восьми университетов, участвующих в международном проекте «Гармония Воды». Учебник содержит как теоретическую, так и практическую информацию, а также национальные, региональные и международные научные и статистические данные.

Учебник будет полезен студентам и аспирантам, а также специалистам и профессионалам в области водоподготовки и очистки сточных вод.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	XIII
ВЫРАЖЕНИЕ ПРИЗНАТЕЛЬНОСТИ.....	XV
ВСТУПЛЕНИЕ	XVII

Глава 1. ВОДА В БИОСФЕРЕ И ЖИЗНИ ЧЕЛОВЕКА..... 1

1.1. ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДЫ	2
Литература к разделу 1.1	14
1.2. ВОДА В ПРИРОДЕ.....	15
1.2.1. Водные ресурсы	15
1.2.1.1. Водные ресурсы в мире	15
1.2.1.2. Водные ресурсы в Европе	17
1.2.1.3. Водные ресурсы в Норвегии	20
1.2.1.4. Водные ресурсы Украины.....	22
1.2.1.5. Водные ресурсы Республики Беларусь.....	24
1.2.1.6. Водные ресурсы Республики Казахстан.....	25
1.2.1.7. Водные ресурсы Республики Таджикистан.....	32
1.2.1.8. Водные ресурсы Кыргызской Республики.....	38
1.2.1.9. Водные ресурсы Российской Федерации.....	41
1.2.1.10. Водные ресурсы Республики Молдова.....	43
Литература к разделу 1.2.1.....	46
1.2.2. Круговорот воды в природе	47
Литература к разделу 1.2.2.....	51
1.2.3. Химия гидросферы	52
1.2.3.1. Характеристика процессов, протекающих в природных водах	52
1.2.3.2. Кисотно-основное равновесие в природных водах	61
1.2.3.3. Окислительно-восстановительные процессы в гидросфере.....	68
1.2.3.4. Свободные радикалы в природных водах	80
1.2.3.5. Тяжелые металлы в природных водах	89
1.2.3.6. Процессы самоочищения в природных водах ..	99
Литература к разделам 1.2.3.1–1.2.3.6.....	107

1.2.3.7. Общее состояние природных вод	108
1.2.3.7.1. Общее состояние природных вод в мире.	108
1.2.3.7.2. Общее состояние природных вод в Европе.	108
1.2.3.7.3. Общее состояние природных вод в Норвегии	110
1.2.3.7.4. Общее состояние природных вод в Украине	112
1.2.3.7.5. Общее состояние природных вод Республики Беларусь	115
1.2.3.7.6. Общее состояние природных вод Республики Казахстан	117
1.2.3.7.7. Общее состояние природных вод Республики Таджикистан	118
1.2.3.7.8. Общее состояние природных вод Кыргызской Республики	120
1.2.3.7.9. Общее состояние природных вод Российской Федерации	122
1.2.3.7.10. Общее состояние природных вод Республики Молдовы	126
Литература к разделу 1.2.3.7.	131
1.3. РОЛЬ ВОДЫ В ЖИЗНИ ЧЕЛОВЕКА.	132
1.4. РОЛЬ ВОДЫ В ПРОИЗВОДСТВЕННОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ.	136
1.5. ВОДНЫЕ ПРОБЛЕМЫ.	140
1.5.1. Водные проблемы в мире	140
1.5.2. Водные проблемы в Европе	144
1.5.3. Водные проблемы в Норвегии	148
1.5.4. Водные проблемы Украины	150
1.5.5. Водные проблемы Республики Беларусь.	150
1.5.6. Водные проблемы Республики Казахстан	151
1.5.7. Водные проблемы Республики Таджикистан.	152
1.5.8. Водные проблемы Кыргызской Республики.	155
1.5.9. Водные проблемы Российской Федерации.	157
1.5.10. Водные проблемы Республики Молдова	158
Литература к разделу 1.5	159
ВОПРОСЫ К ГЛАВЕ 1	160
ПРИМЕРЫ	163
ЗАДАЧИ	168

Глава 2.

**ОСНОВЫ УПРАВЛЕНИЯ
ВОДНЫМИ РЕСУРСАМИ 169****2.1. ПОНЯТИЕ О ВОДНОМ ХОЗЯЙСТВЕ 171**

Литература к разделу 2.1 174

**2.2. ВОДНЫЕ РЕСУРСЫ (ВОДНОЕ ХОЗЯЙСТВО)
КАК ОБЪЕКТ УПРАВЛЕНИЯ. 175**

Литература к разделу 2.2 178

**2.2.1. Регламентирующая и законодательная база
контроля и управления водными ресурсами. 179**

Литература к разделу 2.2.1 184

**2.2.2. Принципиальные положения европейской
и национальных систем мониторинга
природных вод. 184****2.2.2.1. Принципиальные положения европейской
системы мониторинга природных вод. 184****2.2.2.2. Принципиальные положения норвежской
системы мониторинга природных вод. 186****2.2.2.3. Основные положения системы
мониторинга природных вод в некоторых
странах Содружества Независимых
Государств (СНГ). 187****2.2.2.4. Мониторинг качества природных вод
для купания (рекреации) 189****2.2.2.5. Правовое регулирование охраны
и использования водных ресурсов 190****2.2.2.6. Понятие о мониторинге и о контроле
водопотребления и водоотведения. 191****2.2.2.7. Экологический учет и контроль
за водопотреблением и водоотведением ... 192****2.2.2.7.1. Экологический учет и контроль
за водопотреблением
и водоотведением в мире 192****2.2.2.7.2. Экологический учет и контроль
за водопотреблением
и водоотведением ЕС 193****2.2.2.7.3. Экологический учет и контроль
за водопотреблением
и водоотведением в Норвегии 194****2.2.2.7.4. Общие сведения о контроле
водоотведения (сброса сточных
вод) в странах СНГ 196**

Литература к разделу 2.2.2. 197

2.2.3. Нормирование водопотребления и водоотведения . .	197
2.2.3.1. Принципиальные положения общей системы гигиенического нормирования экологических факторов	198
Литература к разделу 2.2.3.1.	202
2.2.3.2. Гигиеническое регламентирование качественных и количественных показателей питьевой воды	203
2.2.3.3. Гигиеническое регламентирование химических веществ в природных водах. . . .	212
Литература к разделу 2.2.3.	218
2.3. НОРМИРОВАНИЕ СБРОСОВ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ВОДНЫЕ ОБЪЕКТЫ	219
Литература к разделу 2.3	228
2.4. ПОКАЗАТЕЛИ ВЗАИМНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ТЕХНОГЕННЫХ ФАКТОРОВ НА ОБЪЕКТЫ ВОДНОГО ХОЗЯЙСТВА	229
Литература к разделу 2.4	236
2.5. ОСНОВЫ ПРОЕКТИРОВАНИЯ СИСТЕМ ВОДОСНАБЖЕНИЯ И ВОДООТВЕДЕНИЯ	237
2.5.1. Системы и схемы водоснабжения	237
2.5.2. Удельное водопотребление	239
2.5.3. Режим водопотребления, определение расчетных расходов воды и необходимых напоров в населенном пункте	240
2.5.4. Источники водоснабжения	242
2.5.5. Водозаборные сооружения	244
2.5.6. Насосы и насосные станции.	246
2.5.7. Наружные сети и сооружения систем водоотведения . .	247
Литература к разделу 2.5	254
2.6. БАССЕЙНОВОЕ УПРАВЛЕНИЕ ВОДНЫМИ РЕСУРСАМИ. ОПЫТ ВНЕДРЕНИЯ БАССЕЙНОВОГО УПРАВЛЕНИЯ В МИРЕ	255
2.7. ИНТЕГРИРОВАННОЕ УПРАВЛЕНИЕ ВОДНЫМИ РЕСУРСАМИ (ИУВР)	261
Литература к разделам 2.6 и 2.7	268
2.8. ОХРАНА ВОДНЫХ РЕСУРСОВ	269
Литература к разделу 2.8	273
2.9. ТЕХНИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ И ПРАКТИЧЕСКАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ УПРАВЛЕНИЯ ВОДНЫМИ РЕСУРСАМИ . . .	274
Литература к разделу 2.9	275

ВОПРОСЫ К ГЛАВЕ 2	276
ПРИМЕРЫ	279
ЗАДАЧИ	282

Глава 3. ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ ПОДГОТОВКИ И ОЧИСТКИ ВОДЫ287

3.1. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРИМЕСЕЙ ВОДЫ И ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ИХ УДАЛЕНИЯ.....	289
Литература к разделу 3.1	293
3.2. КЛАССИФИКАЦИЯ И КОНСТРУКЦИИ РЕШЕТОК И ПЕСКОЛОВОК.....	294
3.3. ОСАЖДЕНИЕ	299
3.3.1. Теоретические основы процесса осаждения	299
3.3.2. Классификация и конструкции отстойников	302
3.3.3. Осаждение под действием центробежной силы	307
3.3.4. Обобщенный метод расчета первичных отстойников ..	310
3.3.5. Интенсификация процесса осветления сточных вод ..	312
Литература к разделу 3.3	316
3.4. ФИЛЬТРОВАНИЕ.....	317
Литература к разделу 3.4	328
3.5. ФЛОТАЦИЯ.....	329
3.5.1. Область применения метода	329
3.5.2. Физико-химические основы флотации.....	329
3.5.3. Основные виды технологических схем и аппаратное оформление флотации	332
Литература к разделу 3.5	336
3.6. ХИМИЧЕСКАЯ КОАГУЛЯЦИЯ	337
3.6.1. Введение.....	337
3.6.2. Определения и ключевые термины.....	338
3.6.3. Устойчивость коллоидных систем	338
3.6.4. Механизм коагуляции	341
3.6.4.1. Механизмы удаления частиц.....	341
3.6.4.2. Механизмы удаления фосфатов.....	342
3.6.4.3. Природные органические вещества	344
3.6.5. Коагулянты и флокулянты. Неорганические коагулянты ..	345
3.6.6. Влияние различных факторов на процессы гетерокоагуляционной очистки	350
3.6.7. Доза коагулянта	351
3.6.8. Органические коагулянты.....	352

3.6.9. Флокулянты	353
3.6.10. Практическое применение процессов коагуляции	353
Литература к разделу 3.6	354
3.7. АДСОРБЦИЯ	355
3.7.1. Основные понятия и определения	355
3.7.2. Область применимости метода	357
3.7.3. Виды и основные характеристики сорбентов и адсорбционных процессов	358
3.7.4. Схемы адсорбционных установок	363
3.7.5. Регенерация сорбентов	366
Литература к разделу 3.7	366
3.8. ИОННЫЙ ОБМЕН	367
3.8.1. Введение	367
3.8.2. Иониты	368
3.8.3. Физико-химические основы ионного обмена	375
3.8.3.1. Ионообменное равновесие	375
3.8.3.2. Кинетика ионного обмена	377
3.8.3.3. Динамика ионного обмена	379
3.8.4. Основные ионообменные процессы и технологии ...	381
3.8.4.1. Умягчение	383
3.8.4.2. Деминерализация	384
3.8.4.3. Специальные ионообменные процессы и технологии	385
Литература к разделу 3.8	388
3.9. МЕМБРАННЫЕ ПРОЦЕССЫ	389
3.9.1. Мембраны и мембранные элементы	390
3.9.2. Микро- и ультрафильтрация	395
3.9.3. Обратный осмос и нанофильтрация	401
3.9.4. Загрязнение мембран и методы борьбы с ним	410
3.9.4.1. Загрязнение МФ/УФ-мембран	410
3.9.4.2. Загрязнение мембран нанофильтрации и обратного осмоса	411
3.9.5. Применение мембранных технологий	414
Литература к разделу 3.9	416
3.10. ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ МЕТОДЫ	418
3.10.1. Окисление кислородом воздуха	419
3.10.2. Хлор и его соединения	420
3.10.3. Озонирование	423
3.10.4. Соединения марганца	427

3.10.5. Пероксид водорода	429
3.10.6. Фотокаталитические методы	430
3.10.7. Каталитическое сжигание сточных вод	431
Литература к разделу 3.10	432
ПРИЛОЖЕНИЕ	433
ВОПРОСЫ К ГЛАВЕ 3	434
ПРИМЕРЫ	439
ЗАДАЧИ	442

Глава 4.

ТИПОВЫЕ ПРИЕМЫ И МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ВОДЫ443

4.1. ТИПОВЫЕ ПРИЕМЫ И МЕТОДЫ ПОДГОТОВКИ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ	445
4.1.1. Основные подходы к выбору приемов и методов очистки вод	445
4.1.2. Источники воды для водоснабжения	447
4.1.3. Методы очистки в водоснабжении	450
4.1.3.1. Процессы дезинфекции	450
4.1.3.2. Процессы общей очистки	451
4.1.3.3. Аппаратурное оформление и технологические схемы очистки сточных вод от загрязнителей	453
Литература к разделу 4.1	456
4.2. ТИПОВЫЕ ПРИЕМЫ И МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ И БЫТОВЫХ СТОЧНЫХ ВОД	457
4.2.1. Основные подходы к выбору приемов и методов очистки сточных вод	457
4.2.1.1. Организация отведения сточных вод	457
4.2.2. Состав сточных вод	460
4.2.2.1. Выбор методов и способов очистки	460
4.2.2.2. Состав бытовых сточных вод	460
4.2.2.3. Состав промышленных сточных вод	462
4.2.2.4. Поверхностные сточные воды	462
4.2.3. Типовые приемы и методы очистки промышленных и бытовых сточных вод	463
4.2.4. Механическая очистка	464
4.2.5. Химическая и физико-химическая очистка	466
4.2.6. Биологическая очистка	471
4.2.6. Заключение	476
4.3. НОРМИРОВАНИЕ СБРОСОВ СТОЧНЫХ ВОД	477

4.4. АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ (ПОЛЛЮТАНТОВ)	480
4.4.1. Общие подходы к построению (выбору) схем и аппаратурному оформлению очистки сточных вод ..	480
4.4.2. Аппаратурное оформление и технологические схемы очистки бытовых и коммунальных сточных вод ..	484
4.4.2.1. Сооружения малой канализации	486
4.4.2.2. Технологические схемы очистки бытовых и коммунальных сточных вод	488
4.4.3. Технологические схемы очистки промышленных сточных вод	492
Литература к разделу 4.4	496
4.5. ХАРАКТЕРНЫЕ (ТИПОВЫЕ) НЕПОЛАДКИ В РАБОТЕ СХЕМ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД И МЕТОДЫ ИХ УСТРАНЕНИЯ	497
4.5.1. Первичные отстойники	497
4.5.2. Отстойники	498
4.5.3. Механические фильтры	499
4.5.4. Флотационные системы	499
4.5.5. Коагуляция	500
4.5.6. Ионообменные фильтры	501
4.5.7. Обратноосмотическое оборудование	502
4.5.8. Мембранные системы	502
4.5.9. Сорбционные фильтры	504
4.6. ОБРАБОТКА, ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ, УДАЛЕНИЕ, УТИЛИЗАЦИЯ ОСАДКОВ СТОЧНЫХ ВОД	505
4.6.1. Введение	505
4.6.2. Состав и свойства осадков	507
4.6.3. Обработка осадков	512
4.6.3.1. Кондиционирование осадков	512
4.6.3.2. Уплотнение и обезвоживание осадков	514
4.6.3.3. Стабилизация осадков	526
4.6.4. Использование, утилизация, захоронение осадков ..	529
4.6.4.1. Использование осадков	529
4.6.4.2. Захоронение осадков	535
4.6.4.3. Сжигание осадков	537
4.6.4.4. Использование в качестве вторичного сырья	537
Литература к разделу 4.6	538
ВОПРОСЫ К ГЛАВЕ 4	539

Глава 5.

НОВЫЕ ТЕНДЕНЦИИ И РАЗРАБОТКИ В ТЕХНОЛОГИЯХ ВОДОПОДГОТОВКИ И ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД	543
5.1. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ РАЗВИТИЕ	545
5.1.1. Политические и финансовые факторы	545
5.1.2. Социальные и экономические факторы	546
5.1.3. Экологические факторы	547
5.2. РАЗДЕЛИТЕЛЬНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ	549
5.2.1. Фильтрация через зернистую загрузку	549
5.2.2. Фильтрация на микроситах и тканях	551
5.2.3. Флотация	553
5.2.4. Фильтрация и флотация в циркуляционной системе	553
5.2.5. Осаждение взвесей	555
5.3. НОВЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ В ИОННОМ ОБМЕНЕ	558
5.3.1. Электродеионизация	558
5.3.2. Гибридные сорбенты на основе ионитов	559
5.3.3. Комплексные фильтрующие загрузки	562
5.4. МЕМБРАННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ	564
5.4.1. Прямой осмос	564
5.4.2. Синтез мембран	565
5.4.3. Мембранный биореактор	567
5.4.4. Борьба с отложениями	568
5.5. ПРОЦЕСС КОАГУЛЯЦИИ	570
5.5.1. Основные тенденции и направления в коагуляции	570
5.5.2. Контроль за технологическими процессами	571
5.6. ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД	573
5.6.1. Фотокаталитическое окисление	573
5.6.2. Комбинированное электрохимическое окисление	574
5.6.3. Сверхкритическое водное окисление	575
5.7. ЭЖЕКЦИОННО-ЦИКЛОННАЯ ФЛОТАЦИЯ	577
5.8. ТЕНДЕНЦИИ – ВЫВОДЫ	579
ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ 5	580
ВОПРОСЫ К ГЛАВЕ 5	582

Глава 6.

**НАБЛЮДЕНИЕ, КОНТРОЛЬ, МОДЕЛИРОВАНИЕ
И ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ВОДО-
ПОДГОТОВКИ И ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД....585**

6.1. НАБЛЮДЕНИЕ ЗА ПРОЦЕССАМИ.....	586
6.2. ИЗМЕРЕНИЯ КАЧЕСТВА ВОДЫ В РЕЖИМЕ РЕАЛЬНОГО ВРЕМЕНИ	587
6.2.1. Преимущества мониторинга качества воды в режиме реального времени	587
6.2.2. Основные принципы измерения в режиме реального времени	588
6.2.2.1. Автоанализаторы на основе колориметрических методов	589
6.2.2.2. Прямое измерение без химических реактивов	589
6.2.2.3. Ионселективные электроды (ИСЭ)	590
6.2.2.4. Другие методы измерения	591
6.2.2.5. Виртуальные датчики	591
6.3. МОДЕЛИРОВАНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ВОДОСНАБЖЕНИЯ И ВОДООТВЕДЕНИЯ.....	593
6.3.1. WEAP – программа моделирования для управления водными ресурсами.	599
6.3.1.1. Возможности системы WEAP	599
6.3.1.2. Подход в системе WEAP.....	600
6.3.1.3. Примеры анализа сценариев с помощью WEAP	601
6.3.1.4. Доступ к программе моделирования WEAP ..	602
6.3.2. SimEau – Программа моделирования для процессов водоподготовки	602
6.3.2.1. Возможности системы SimEau.....	603
6.3.2.2. Доступ к программе моделирования SimEau ..	604
6.3.3. STOAT – Программа моделирования процессов очистки сточных вод	604
6.3.3.1. Возможности системы STOAT.....	604
6.3.3.2. Возможности использования STOAT.....	605
6.3.3.3. Доступ к программе моделирования STOAT ..	605
6.4. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ И УПРАВЛЕНИЕ ПРОЦЕССАМИ ВОДОСНАБЖЕНИЯ И ВОДООТВЕДЕНИЯ	606
ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ 6	610
ВОПРОСЫ К ГЛАВЕ 6.....	611

ПРЕДИСЛОВИЕ

Изобилие воды на планете обманчиво – менее 0,003% доступно для наших бытовых, промышленных и прочих нужд. Это ограниченное количество неравномерно и несправедливо распределено среди нынешнего населения, равного примерно 7 миллиардам людей. Кроме того, вода тратится впустую, загрязняется, используется нерационально и не ценится во многих частях мира. Таким образом, будет правильно сказать, что будущее человечества и всей планеты зависит от того, как мы сможем позаботиться об этом ценном и дефицитном ресурсе.

Инженерам и экологам принадлежит ключевая роль в управлении водными ресурсами. Мы должны многому научиться друг у друга, не тратить время и ресурсы впустую, и начать совместно действовать для нашего общего будущего. Группа профессионалов по водной тематике из восьми университетов разных стран: Украины, Беларуси, Казахстана, Таджикистана и Норвегии, в 2011 году решила начать совместную работу по обмену знаниями об управлении водными ресурсами и технологиям очистки воды, для улучшения качества обучения студентов профильных специальностей. Уникальный проект – Водная Гармония – родился с целью согласования учебных программ по водным специальностям в этих университетах.

Этот учебник является одним из результатов деятельности проекта Водная Гармония. Профессора из восьми университетов работали вместе для создания учебника, который может быть использован не только студентами, аспирантами, преподавателями, учеными, специалистами-практиками стран-участниц, но и на международном уровне. Мы полагаем, что эта книга – ценное дополнение к уже существующей специальной, учебной и справочной литературе в этой области. В ней так же представлена информация о некоторых специфических аспектах регионов и стран, что делает книгу ценной для политиков и профессионалов, ориентированных на решение национальных и международных проблем водных ресурсов. Этот учебник будет доступен на пяти языках. Большая часть книги так же будет доступна в электронном варианте для обеспечения более широкого распространения.

Учебник охватывает темы, связанные с управлением водными ресурсами, а также с физико-химическими методами удаления загрязнителей, использующимися в водоснабжении и в процессах очистки сточных вод. Нашей целью является создание более комплексного учебника в будущем – добавление описания всех методов очистки воды.

Данный учебник создан усердным трудом многих специалистов из восьми университетов. Огромная финансовая поддержка оказана правительством Норвегии посредством Норвежского Центра Международного

Сотрудничества в Образовании, что позволило воплотить этот проект в жизнь.

Студент Вы или профессионал, мы рассчитываем, что эта книга усовершенствует Ваши знания и усилит любовь к водной профессии. Мы надеемся на постоянное улучшение качества этого учебника и ценим Ваши комментарии и предложения по этому поводу.

Игорь Михайлович Астрелин

Профессор, д.т.н.,
Декан, Химико-технологический
факультет
Национальный технический
университет Украины
“Киевский политехнический
институт”, заслуженный деятель
науки и техники Украины,
Украина

Харша Ратнавира

Профессор, dr.ing.
Председатель
научного совета
Институт математических
наук и технологий
Норвежский университет
естественных наук,
Норвегия

post@waterh.net
Март 2015

ВЫРАЖЕНИЕ ПРИЗНАТЕЛЬНОСТИ

Учебник подготовлен интернациональным авторским коллективом специалистов в управлении водными ресурсами, водоподготовке и очистке сточных вод.

Наталия Толстопалова, Ольга Сангинова и Ирина Косогина проводили оперативную редакцию текстов, и анализ всех материалов, предоставленных командой основных авторов. Игорь Астрелин и Харша Ратнавира являются редакторами этой книги.

Сергей Шийка и Стиан Сессион отформатировали рисунки в учебнике, в то время как Наталия Сивченко, Кая Бинг и Лелум Манамперума содействовали в исправлении ошибок и логистике. Издательство “Ника-Центр” подготовило учебник к окончательному варианту, который Вы сейчас держите в руках.

Грид-Арэндал-ЮНЕП, Европейское экологическое агентство (ЕЕА), некоторые национальные агентства и агентства ООН, а также многие другие организации любезно позволили нам использовать их рисунки и другие материалы в этом учебнике. Сергей Шийка подготовил дизайн обложки по фотографиям Юрия Калашникова.

Борд Хеклан и коллеги из Норвежского Центра Международного Сотрудничества в Образовании (SIU) организовали программу Евразия и оказали щедрую финансовую поддержку всего проекта при поддержке правительства Норвегии.

Алмагуль Кадирбаева, Владимир Куликович, Далержон Ходжибаев, Джамшед Шерматов, Лаура Айкозова, Наталия Фомина, Раъно Турсунбоева и Роман Смотряев содействовали в переводе книги с русского на украинский, белорусский, казахский и таджикский языки.

Некоторые материалы, включенные в этот учебник, были предоставлены студентами, магистрами и аспирантами, которые проводили исследования по водной тематике.

Многие специалисты внесли ценный вклад в воплощение этого учебника в реальность, и мы сожалеем, что не имеем возможности упомянуть их всех лично. Мы ценим вклад наших коллег в этот проект из следующих университетов:

- Национальный технический университет Украины “Киевский Политехнический Институт”, Киев, Украина;
- Норвежский университет естественных наук, Ос, Норвегия;
- Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь;
- Горно-металлургический институт Таджикистана, Чкаловск, Таджикистан;

- Национальный университет водного хозяйства и природопользования, Ровно, Украина;
- Украинский государственный химико-технологический университет, Днепропетровск, Украина;
- Черкасский государственный технологический университет, Черкасы, Украина;
- Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан;

Реализация этого учебника стала возможной благодаря Проекту Водная Гармония, который был инициирован профессорами Харшой Ратнавира и Игорем Астрелиным. Роман Смотраев координировал Евразийское сотрудничество проекта при непрерывной поддержке Михаила Бурмистра, ректора Украинского государственного химико-технологического университета, Днепропетровск.

Мы также благодарим всех коллег проекта Водная Гармония, которые внесли свой вклад в успех этого учебника, в том числе Андрей Громыко, Арве Хейстад, Виктор Гевод, Людмила Ещенко и Музафар Юнусов.

Авторы признательны рецензентам за просмотр рукописи и сделанные при этом ценные замечания и рекомендации, которые были с благодарностью приняты. Авторы выражают благодарность Т.Е. Митченко, А.К. Запольскому за помощь в подборе материалов и их обсуждении.

Всем Вам, кто способствовал этому изданию различными способами, огромная благодарность за Ваше участие в подготовке учебника. Надеемся, что проведенная авторским коллективом работа будет оценена всеми читателями!

Авторский коллектив

ВСТУПЛЕНИЕ

Вода – вот первооснова всего сущего. Из воды вещи зарождаются в самом начале и в нее превращаются при окончательном уничтожении, причем первооснова остается неизменной, а меняются только ее состояния.

Фалес Милетский
(VII–VI век до новой эры)

Во всей вселенной сложно найти более уникальный феномен, нежели вода. Принимая различные формы и обладая бесконечным множеством свойств, она тем или иным образом влияет на нашу жизнь, первоисточником которой является. Вода способна создавать, равно как и разрушать; быть источником как крепкого здоровья, так и опасных болезней; очищать тело, разум и дух, но в то же время нести смерть.

Неудивительно, что еще предки многих народов почитали воду как божество, передавая традиции глубокого уважения к ней из поколения в поколение. С самого рождения люди приучались ценить воду, не говорить вблизи нее бранных слов, не осквернять ее. Чтобы напиться, мужчины снимали в знак почтения, как и перед хлебом, головной убор, а женщины надевали чистое платье, собираясь по воду. Эти действия были так же естественны, как вдох и выдох.

Сегодня же мы все больше воспринимаем воду как должное, зная, что она всегда рядом. Кажется, что так будет всегда, ведь всем известно, что более двух третей поверхности Земли занимает вода. Вот только пригодной для питья – всего около одного процента, да и эта цифра неуклонно уменьшается.

Водам драгоценный, а вернее – бесценный, дар природы, обеспечивающий существование всего живого и самой жизни на Земле. Действительно, значение воды для существования жизни на Земле переоценить невозможно. Ученые считают, что именно Мировой океан является колыбелью жизни. Не случайно Антуан де Сент-Экзюпери написал о воде: “Нельзя сказать, что ты необходима для жизни: ты – сама жизнь... Ты самое большое богатство в мире!”

Вода на протяжении тысячелетий поила и кормила человечество. Она позволяет осваивать новые земли и заставляет цвести пустыни. Цивилизации Египта, Средней Азии, Индии и многих других регионов Земли развивались благодаря совершенным для того времени системам водоснабжения. Водные пути объединяли народы и материки, давали и дают возможность совершать великие географические открытия. Вода принадлежит к тем великим стихиям природы, которые с древних вре-

мен поражали воображение людей. Они видели в ней первооснову всего существующего на Земле, ей поклонялись как всемогущему божеству, дарующему жизнь, ее боялись, как неведомую и опасную силу, ей приписывали магические свойства. У отважных мореходов древности – греков бог моря Посейдон считался в то же время колебателем Земли. В преданиях о гибели легендарной Атлантиды эллинская мифология связывала могучие силы Земли и моря, ополчившиеся на человека по воле разгневанных богов. Землетрясения, сопровождающиеся катастрофическими наводнениями, стирали с лица Земли древние цивилизации. И тем не менее они снова и снова возникали на морских побережьях или в долинах рек.

С давних времен вода служила для защиты от врагов. Реки служили естественными рубежами между государствами и отдельными владениями.

Мы не просто не можем прожить без воды, но и сами состоим из воды. Тело взрослого человека содержит ~65% воды, а организм новорожденного – до 75%. Это же можно сказать и про животный и растительный мир. Наша зависимость от воды определяется прежде всего необходимостью постоянно поддерживать и обновлять ее запасы в организме, потребляя в сутки не менее 2–3 литров. Для поддержания нормальной жизнедеятельности человеческому телу требуется воды приблизительно в 2 раза больше по весу, чем пищи. Обезвоживание организма на 10% уже опасно, а 25% – смертельно для человека; не удивительно, что без пищи человек может жить несколько недель, тогда как без воды он погибает через 2–3 дня.

Вода сопутствует человеку всю его жизнь, от первого до последнего дня. Она кормит и поит, греет и охлаждает. Без нее не обходится ни одна область жизнедеятельности: в повседневной жизни человека вода используется для питья, приготовления пищи, удовлетворения санитарно-гигиенических потребностей. Вода необходима для реализации бесчисленного множества технологических процессов, выращивания сельскохозяйственной продукции и для переработки ее в продукты потребления, а также для различных областей промышленности, где она используется как сырье, реагент, растворитель, дисперсионная среда, теплоноситель, промывочное средство и др.

Потребление воды непрерывно растет. Неудивительно, что проблема водообеспечения быстрорастущего населения планеты стала одной из основных мировых проблем. Если раньше вода считалась бесплатным и неистощимым даром природы, то сейчас человечество серьезно задумывается над явственной исчерпаемостью запасов пресной воды. Наличие не просто воды, как таковой, а именно качественной питьевой воды для современного человека – одна из основных наиболее острых проблем нашей цивилизации. Запасы пресной воды на планете чрезвычайно ограничены, и уже сегодня во многих районах земного шара ощущается ее дефицит. Эксперты прогнозируют, что до 2025 года нехватка пресной воды питьевых кондиций в странах с высокими темпами развития увеличится на 50%, в развитых странах – на 18%. В 2030 году от недостатка пресной воды будет страдать 47%, а к 2050 году – 2/3 населения планеты.

Как утверждают авторитетные политики, если в будущем и будут межгосударственные войны, то это будут войны за источники пресной воды. В связи с постоянно ухудшающейся ситуацией с пресной водой в мире Совет ООН по правам человека принял резолюцию, в соответствии с которой право на пресную воду и санитарии признано основным правом человека.

Положение осложняется тем, что все больше растет потребность в пресной воде и все больше ее расходуется. И хотя основная масса пресной воды не исчезает, а так или иначе возвращается в ее круговорот, но возвращается она, как правило, загрязненной и для повторного использования нуждается в дорогостоящей очистке. Для разбавления 1 м³ неочищенных сточных вод до сравнительно безопасной концентрации требуется 20–30 м³ природной чистой воды, а для стоков некоторых производств – на 3–4 порядка больше. Только после такого разбавления вода может стать пригодной для вторичного использования, да и то, как правило, с большими ограничениями. Чуть ли не половина всех сточных вод в мире сбрасываются в реки неочищенными. Очистка сточных вод – сложный и дорогостоящий процесс, к тому же самые совершенные водоочистные сооружения еще не решают проблемы защиты биосферы от загрязнения. Методы очистки сточных вод позволяют удалить от 80 до 95% загрязнений, но 5–20% все же поступают в природные воды. Вот почему комплексный подход к рациональному решению такой важной проблемы, как повсеместная экономия воды, обязательный переход на замкнутые циклы водоснабжения, разработка менее водоемких технологий, охрана вод от загрязнений и безусловная очистка всех бытовых и промышленных сточных вод, должны воспрепятствовать дальнейшему антропогенному загрязнению водных ресурсов.

Для обретения природной гармонии человечеству необходимо вернуться к истокам своего возникновения, заново воспитать в себе культуру обращения с водой, воззвать к духовному опыту предков. Ведь, в конце концов, каждый из нас и есть во многом вода, стало быть – наше отношение к этому дару природы является проекцией самоуважения.

В первой части данного учебника представлен анализ современного состояния водных ресурсов в мире и в некоторых странах Восточной и Западной Европы, Центральной Азии, изложены новейшие научные данные о физических, структурных, химических свойствах воды как химического вещества и как компонента природной водной системы. Большое внимание уделено принципиальным положениям управления водными ресурсами – регламентирующей и законодательной базе соответствующего экологического контроля, мониторинга, охраны вод с учетом особенностей европейской и национальных систем.

Учебник соответствует учебной программе подготовки студентов высших учебных заведений по водоочистным специальностям и может быть полезным ученым, инженерам, преподавателям, аспирантам и студентам разных специальностей, которые интересуются химией воды и управленческими, экологическими, технологическими проблемами в области водоподготовки и водоиспользования

1

ВОДА В БИОСФЕРЕ И ЖИЗНИ ЧЕЛОВЕКА

1.1.	ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДЫ	2
1.2.	ВОДА В ПРИРОДЕ	15
	Водные ресурсы.	15
	Водные ресурсы в Европе	
	Водные ресурсы в Норвегии	
	Водные ресурсы Украины	
	Водные ресурсы Республики Беларусь	
	Водные ресурсы Республики Казахстан	
	Водные ресурсы Республики Таджикистан	
	Водные ресурсы Кыргызской Республики	
	Водные ресурсы Российской Федерации	
	Водные ресурсы Республики Молдова	
	Круговорот воды в природе	47
	Химия гидросферы.	52
	Характеристика процессов, протекающих в природных водах	
	Кислотно-основное равновесие в природных водах	
	Окислительно-восстановительные процессы в гидросфере	
	Свободные радикалы в природных водах	
	Тяжелые металлы в природных водах	
	Процессы самоочищения в природных водах	
	Общее состояние природных вод	
1.3.	РОЛЬ ВОДЫ В ЖИЗНИ ЧЕЛОВЕКА	132
1.4.	РОЛЬ ВОДЫ В ПРОИЗВОДСТВЕННОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ	136
1.5.	ВОДНЫЕ ПРОБЛЕМЫ	140
	Водные проблемы в мире	140
	Водные проблемы в Европе	144
	Водные проблемы в Норвегии	148
	Водные проблемы Украины	150
	Водные проблемы Республики Беларусь	150
	Водные проблемы Республики Казахстан	151
	Водные проблемы Республики Таджикистан	152
	Водные проблемы Кыргызской Республики	155
	Водные проблемы Российской Федерации	157
	Водные проблемы Республики Молдова	158
	ВОПРОСЫ К ГЛАВЕ 1	160

1.1. Физические и химические свойства воды

*Понять воду – значит понять вселенную,
все чудеса природы и саму жизнь.*

Масару Эмото

Знания о воде во все времена эволюционного развития человеческого общества были движущей силой научно-технического прогресса. В зависимости от уровня наших знаний о воде и ее структуре определяется уровень знаний в химии, физике, биологии, экологии, медицине.

Структура воды влияет не только на ее физические, химические и биологические свойства, а и в значительной степени на ее свойства как универсального растворителя, что и предопределяет ее поведение как в природе, так и в технологических процессах.

Какие еще химические соединения могут быть более простыми, чем вода – H_2O ? Два атома водорода (Гидрогена) соединены с одним атомом кислорода (Оксигена). Однако воде присущи необычность и таинственность.

Анализ обычной воды показал, что в действительности это смесь нескольких разновидностей воды, которые являются соединениями нуклидов Оксигена и Гидрогена. Кроме обычного Гидрогена H , в природе встречается Гидроген с массовым числом 2 (дейтерий D) и еще более тяжелый – с массовым числом 3 (третий T). В Оксигене, кроме обычного, с относительной атомной массой 16, выявлено еще два более тяжелых нуклида с относительными массами 17 и 18.

Теоретически могут существовать 42 изотопные разновидности воды, из которых 7 являются стойкими, т.е. нерадиоактивными. Однако пока что в природе выявлены далеко не все из них. На 99,73% гидросфера состоит из обычной воды. Остальная вода – тяжелая, в состав молекул которой входят изотопы Оксигена и Гидрогена.

Тяжелая вода, по сравнению с обычной, хуже растворяет соли. Лед из тяжелой воды плавится при температуре $3,318^\circ\text{C}$ ($276,468\text{ K}$). Химические реакции в тяжелой воде протекают значительно медленнее. Тяжелая

Таблица 1.1. Некоторые константы обычной (H_2O) и тяжелой (D_2O) воды

Показатель	Вода	
	обычная	тяжелая
Относительная молекулярная масса	18	20
Температура замерзания, $^\circ\text{C}$ (K)	0 (273,15)	3,8 (276,95)
Температура кипения, $^\circ\text{C}$ (K)	100 (372,15)	101,43 (374,58)
Плотность при 20°C (293,15 K), г/см ³	0,9982	1,1056
Максимальная плотность при температуре	$+4^\circ\text{C}$ (277,15 K)	$+11,6^\circ\text{C}$ (284,75 K)

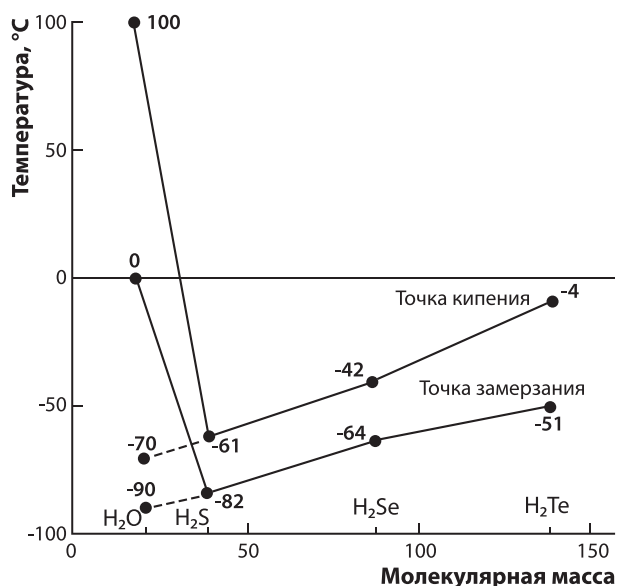
вода испаряется тоже медленнее, чем обычная, поэтому, вероятнее всего, некоторые замкнутые водоемы обогащаются тяжелой водой. Экспериментально подтверждено, что она угнетает растения, в больших дозах ведет к их гибели и вообще оказывает сильное негативное биологическое влияние на некоторые организмы. Однако в общей массе природной воды влияние изотопных ингредиентов на ее физические свойства не особенно чувствительно или пока что недостаточно изучено.

Многие физические свойства воды являются аномальными. Так, аналогами Оксигена *O* в пределах подгруппы шестой группы периодической системы элементов выступают Сульфур *S*, Селен *Se* и Теллур *Te*. Их соединения с Водородом (H_2S , H_2Se , H_2Te) подобны воде. Заряд ядра атома элемента, который их образует, определяет физические свойства веществ этого ряда. Действительно, если H_2Te – вещество с наибольшей относительной молекулярной массой этого ряда – кипит при температуре $-4^\circ C$ (269 K), а замерзает при температуре $-51^\circ C$ (222 K), то два других, более легких соединения (H_2Se и H_2S) кипят и замерзают при более низких температурах, которые прямо пропорциональны их относительным молекулярным массам (рис. 1.1). Справа налево на этом рисунке прослеживается плавный ход зависимостей, которые соединяют точки кипения и замерзания H_2Te , H_2Se и H_2S . Далее же для воды эти зависимости стремительно возрастают. Действительно, температура замерзания воды вместо ожидаемой в ряду зависимостей $H_2Te-H_2Se-H_2S-H_2O$: $-90^\circ C$ (183 K) составляет $0^\circ C$ (273 K), а температура ее кипения вместо $-70^\circ C$ (103 K) составляет $+100^\circ C$ (373 K).

Не подвергая сомнению общепризнанные законы, отметим, что вода – необычное и, может быть, уникальное исключение из правил. Причины этого явления пока что полностью не выяснены, хотя понятно, что загадки воды прячутся в строении ее молекулы и межмолекулярной структуры. Очевидно, что особенности воды определяются свойствами

Рисунок 1.1.

Аномалия точек кипения и замерзания воды в сравнении с другими соединениями Водорода подобного молекулярного строения



элементов, которые ее образуют – Оксигена и Гидрогена. Гидроген – элемент, который не имеет ни одной заполненной, а значит – стойкой (устойчивой) электронной оболочки. Для ее заполнения ему необходим еще один электрон.

Как следствие, простота строения его атома – один протон и один электрон – обуславливает его особые свойства. Хотя положительный заряд ядра его атома равняется отрицательному заряду электрона, атом Гидрогена в целом способен притягивать к себе некоторые другие атомы.

Иными словами, после соединения с другим атомом, например Оксигена, с помощью своего единственного электрона он приобретает некоторую дополнительную способность притяжения – способность образовывать так называемые низкоэнергетические **водородные связи**. Эта особенность определяется именно незаполненной электронной оболочкой атома Гидрогена.

Оксиген – не менее необычный элемент, поскольку для заполнения, а следовательно, обеспечения стойкости электронной оболочки ему недостает двух электронов на предпоследнем энергетическом уровне (шесть вместо восьми), а на последнем энергетическом уровне атома этого элемента содержится всего два электрона. Этим, а также относительно небольшим атомным радиусом и обуславливается его резко выраженный электронегативный характер. Он атакует все атомы, способные отдавать электроны, и поэтому является одним из самых активных элементов в природе.

Молекула воды состоит по массе из 11,19% Гидрогена и 88,81% Оксигена, т.е. один объем Оксигена соединяется с двумя объемами Гидрогена.

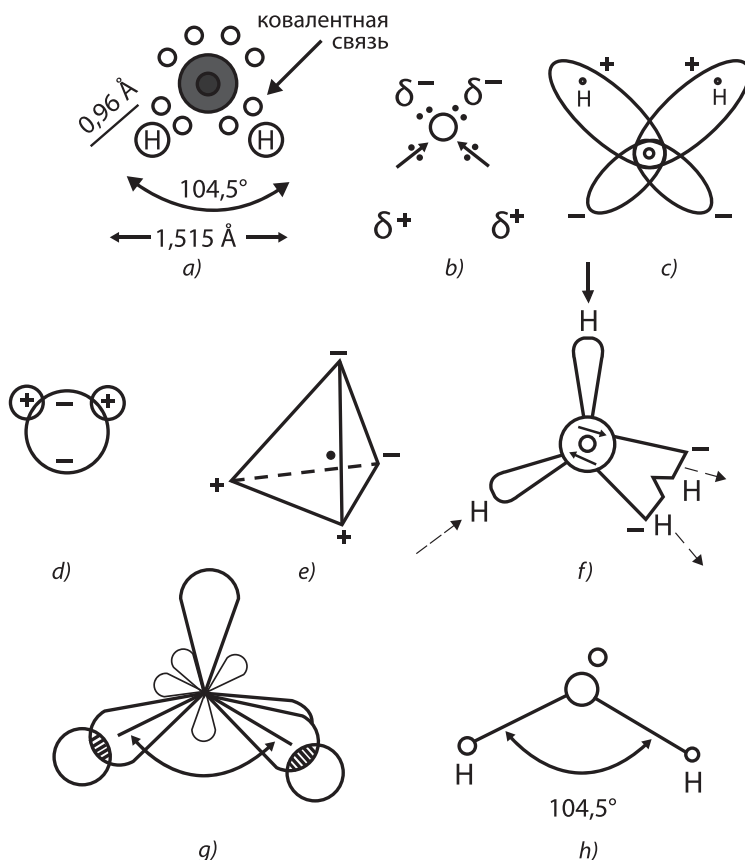
Оксиген и Гидроген активно соединяются друг с другом (иногда со взрывом) с образованием устойчивой молекулы, электроны в которой “находят себя”, поскольку атомы обоих элементов существуют как бы с дефицитом электронов (рис. 1.2, а). Атомы Оксигена и Гидрогена размещаются в микропространстве таким образом, что внешние электроны их атомов объединяются с образованием электронных пар. В результате этого возникает асимметричная молекула воды, около атома Оксигена которой концентрируется отрицательный (негативный) заряд, а возле атома Гидрогена – положительный (позитивный). Центры этих зарядов смещены один относительно другого, поэтому такая молекула подобна небольшому магниту (рис. 1.2, d).

Поскольку масса и заряд ядра Оксигена больше, чем у ядер Гидрогена, то электронное облако имеет неоднородную плотность (густоту). Около ядер Гидрогена – недостаток электронного облака, а на противоположной стороне молекулы, около ядра Оксигена, наблюдается избыток электронной плотности (рис. 1.2, b). Именно такая структура и определяет полярность молекулы воды. Около атома Оксигена концентрируется негативный, а около атомов Гидрогена – позитивный заряд, причем центры этих зарядов смещены один относительно другого (рис. 1.2, c).

Несколько абстрактной пространственной схемой строения молекулы воды является тетраэдр или четырехлопастный винт с двумя положительными и двумя отрицательными зарядами в вершинах тетраэдра

Рисунок 1.2.

Варианты строения
молекулы воды



или на концах лопастей винта. В центре таких фигур размещается ядро атома Оксигена, на двух соседних вершинах тетраэдра или лопастей винта – положительно заряженные атомы Гидрогена, на двух других – отрицательно заряженные электроны (рис. 1.2, e, f).

Оксиген – более электроотрицательный, чем Гидроген, поэтому атомы этих элементов соединяются ковалентной полярной связью. Валентный угол между связями Н–О–Н равняется $104,5^\circ$, что соответствует sp^3 -гибридизации атомных орбиталей Оксигена и образованию прочных σ -связей с атомами Гидрогена (рис. 1.2, g, h). Таким образом, молекула воды угловая и полярная (дипольный момент $\mu_{\text{H}_2\text{O}} = 1,84 \text{ D}$). Дипольные молекулы воды образуются по такой схеме: одна пара внутренних электронов размещается вблизи ядра Оксигена. Две пары внешних электронов попарно соединены между каждым из протонов и ядром Оксигена. Две пары остальных внешних электронов являются неподеленными, и их орбиты направлены к противоположным от протонов вершинам тетраэдра. Таким образом, в молекуле воды существует четыре полюса заряда: два отрицательных, которые обусловлены избытком электронной плотности в местах размещения неподеленных пар электронов (см. также рис. 1.2), и два положительных, образованных вследствие недостатка их в местах расположения протонов. Электрический момент диполя составляет $6,2 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$.

Расстояние в водородной связи Н–Н составляет 0,1515 нм. Главные моменты инерции составляют ($\times 10^{-47}$ кг·м⁻²)

$$J_A^\lambda = 1,0243, J_B^\lambda = 1,9207, J_C^\lambda = 2,9470.$$

Радиус молекулы воды – 0,138 нм.

Высокая полярность молекулы воды влечет за собой образование межмолекулярных связей, в своем большинстве водородных, благодаря этому вода и имеет аномально высокую температуру кипения.

Несмотря на большое различие электроотрицательностей ΔЕН Оксигена и Водорода (ΔЕН = 3,5–2,1 = 1,4), связь между этими атомами в молекуле воды достаточно прочная (энергия связи 461 кДж/моль) по причине гибридизации валентных орбиталей атома Оксигена и небольшой длины связи. Поэтому вода плохо диссоциирует на ионы и является слабым электролитом ($K_{\text{дис}} = 1,8 \cdot 10^{-16}$). Молекулу воды очень трудно разрушить, поэтому вода может существовать в условиях разнообразных и очень сильных влияний, например в Космосе и в мантии Земли.

Сконструированные наподобие магнитов, молекулы воды и взаимодействуют как настоящие магниты, образуя пространственные структуры, поскольку каждая вершина тетраэдра может притягивать по одной молекуле воды, а всего – четыре молекулы. Электрическое взаимодействие между атомами Водорода одной молекулы воды и относительно свободными парами электронов атома Оксигена другой молекулы воды (водородная связь) и пространственные структуры молекул, которые возникают, определяют межмолекулярную структуру воды, которая и является одной из причин ее уникальности. Наличие неподеленных пар электронов на гибридизированных орбиталях атома Оксигена определяет способность молекул воды образовывать дополнительные связи по донорно-акцепторному механизму (например, ионы гидроксония H_3O^+).

Диэлектрическая проницаемость жидкой воды составляет 81. Таким образом, если поместить в воду полярную молекулу, ионный ассоциат, кристалл (совокупность противоположных зарядов), сила их межмолекулярного притяжения уменьшится в 81 раз (относительно вакуума). Вода является полярным растворителем, в котором многие вещества растворяются, а также диссоциируют на ионы. Весьма мало растворителей имеют полярность, превышающую полярность воды (это пероксид водорода H_2O_2 , серная кислота H_2SO_4 , фтороводород HF, циановодород HCN и др.). В то же время вследствие высокой реакционной способности, названные выше соединения почти не используются как растворители, таким образом – именно вода является уникальным растворителем.

Вероятно, что в кристаллической структуре льда все молекулы воды соединены в ажурную решетку, расстояние между атомами Оксигена в которой больше размеров одиночной молекулы, т.е. она пронизана “дырами”, или “пустотами”. Во время таяния льда и дальнейшего повышения температуры такая “ледяная” структура постепенно разрушается и вместе с каркасом, который частично сохраняется, появляются несвязанные молекулы воды, которые могут заполнять эти “дыры”. Описанная гипотеза хорошо поясняет аномалию льда – его меньшую плотность в сравнении с жидкой водой (как известно, жидкости во время

твердения образуют структуры со всегда большей плотностью, чем плотность исходной жидкости, поэтому он всегда тонет в последней). Вода ведет себя, как и другие жидкости, уменьшаясь в объеме во время охлаждения и увеличивая свою плотность до достижения наибольшей плотности ($0,999973 \text{ г/см}^3$) при температуре $3,98^\circ\text{C}$ ($277,13 \text{ K}$). Однако в случае дальнейшего ее снижения, вода начинает расширяться (плотность $0,999841 \text{ г/см}^3$ при 0°C ; $273,13 \text{ K}$) и особенно сильно увеличивает свой объем во время превращения в лед (плотность $0,9168 \text{ г/см}^3$). Это аномальное свойство воды имеет огромное биологическое значение. Благодаря ему глубокие водоемы не промерзают зимой до дна и в них сберегается жизнь, потому что плотность льда меньше плотности жидкой воды, он всплывает на поверхность и образует теплонепроницаемый слой. В соответствии с гипотезой падение температуры ниже $3,98^\circ\text{C}$ ($277,13 \text{ K}$) принуждает одиночные молекулы “вылезать” из своих “щелей” и становиться кирпичиками упорядоченной тетраэдрической структуры льда (каждая молекула воды связана водородными связями с четырьмя другими молекулами воды), наращивая тем самым свой объем и уменьшая плотность льда. Правда, до сих пор точно не выяснено, что именно заставляет молекулы воды “вылезать” из межатомных “щелей”.

Гипотеза о структуре льда предполагает, что она не разрушается сразу после таяния, а еще сберегается в виде фрагментов в течение долгого времени вплоть до достижения температуры кипения. Даже водяной пар, в котором преобладают одиночные молекулы, содержит сrostки молекул воды (до 11%). А если это именно так и жесткая структура льда сохраняется в жидкой воде (т.е. она является структурированной), то тогда почему она жидкая и течет? Для пояснения этого явления разработано несколько гипотез, например о существовании двух-, четырех- и восьми-членных структур, причем каждой температуре соответствует свой набор таких ассоциатов и одиночных молекул. Двух- и четырехчленные ассоциаты имеют вид цепочек, восьмичленные – замкнутых треугольных призм. Предложена также гипотеза о кластерной структуре воды, т.е. существовании “сгустков”, в которых соединены 12–150 молекул воды со свободными промежутками между ними. Такие “сгустки” быстро образуются и быстро расщепляются, поэтому их и называют “мерцающими” кластерами.

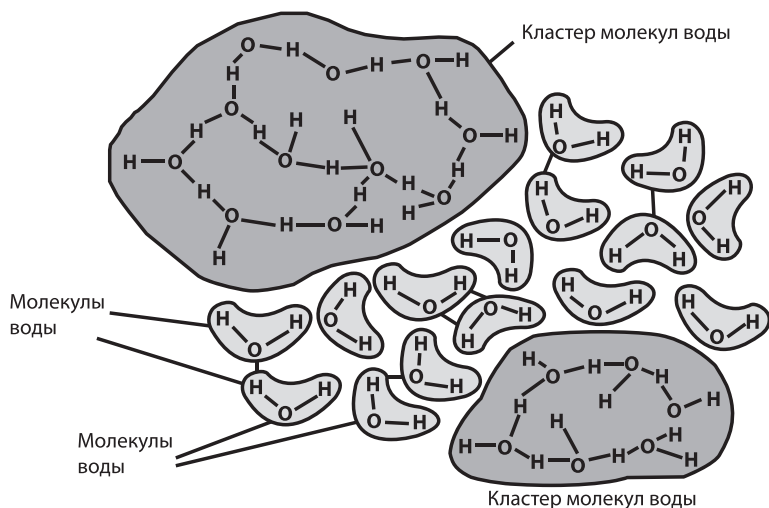
Действительно, благодаря имеющимся водородным связям каждая молекула воды образует подобные связи с четырьмя соседними молекулами, образуя ажурный сетчатый каркас жидкой воды – неупорядоченные структуры ближнего порядка (рис. 1.3).

Эти водородные связи являются спонтанными и короткоживущими (10^{-10} – 10^{-20} секунд). Они быстро разрушаются и образуются новые. Благодаря этому возникают неоднородности в структуре воды и, как следствие, наблюдаются упомянутые выше “аномалии воды”. Уже насчитано более 40 аномальных свойств воды (в том числе, рассмотренные выше).

Оба атома Гидрогена в молекуле воды (рис. 1.2, а) размещаются по одну сторону от атома Оксигена. Вследствие этого и высокой полярности связей Н–О молекула воды характеризуется чрезвычайно высокой поляр-

Рисунок 1.3.

Схема образования
кластеров воды



ностью. Ионизационный потенциал молекулы воды составляет 12,6 В, а ее сродство к электрону – 88 кДж/моль.

Особенности физических свойств воды и наличие многочисленных недолго существующих водородных связей в молекуле воды создают благоприятные возможности для образования ассоциатов (кластеров). Об ассоциатах разного состава (называемых “гидроль”, “дигидроль”, “тригидроль”) ученые строили догадки еще в конце XIX столетия. В 20-е годы минувшего столетия была установлена тетраэдрическая структура льда и Джон Бернал (Bernal) и П. Фаулер (P. Fowler) высказали мысль о том, что подобная же структура, но менее упорядоченная (так называемый ближний порядок) характерна и для жидкой воды.

Рассматривалась в это же время и модель непрерывной сетки в воде – с представлением ее структуры как случайной тетраэдрической сетки, связи между молекулами в которой искривлены и имеют разную длину. В принципе такое представление о структуре воды поясняло ее уплотнение при расплавлении искривленных связей. Однако эта модель входила в противоречие с немонойтоной зависимостью свойств воды от температуры и давления (что было в модели Бернала и Фаулера).

Франк и Ун (Frank и Wen, 1957) предложили модель “мерцающих кластеров”. В соответствии с этой моделью водородные связи в жидкой воде непрерывно образуются и рвутся. Длительность их существования составляет 10^{-10} – 10^{-11} секунд. Это позволяет пояснить высокую подвижность жидкой воды и ее невысокую вязкость. Тем не менее эта модель не смогла пояснить множество уже известных аномальных свойств воды. Поэтому чуть позже, во второй половине XX столетия, были предложены две группы “смешанных моделей”: кластерные и клатратные¹. Они по-

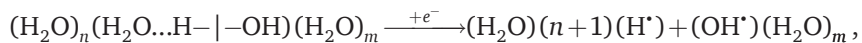
¹ Клатраты (соединения, включения) – образуются включением молекул (называемых гостями) в полости кристаллического каркаса, состоящего из молекул другого сорта (называемых хозяевами) – это решетчатые клатраты, или в полости одной большой молекулы-хозяина (молекулярный клатрат). Решетчатые клатраты существуют только в кристаллическом состоянии, молекулярные клатраты – и в растворах. Термин “клатраты” ввел в 1948 г. Г. Пауэлл (G. Powell) [см. Пауэлл Г.М. Нестехиометрические соединения / Пер. с англ. М.: Мир, 1971. – С. 398–450; Хоган М. Клатратные соединения, включения. – М.: Мир, 1966].

служили существенным прогрессом в пояснении свойств воды. В этих моделях вода представлялась как смесь протонофильных и гидроксофильных кластеров и клатратов. Их образование связано с атомом кислорода (две наполовину заполненные π_{∂}^* -орбитали кислорода в основном состоянии, большое сродство к электрону (~ 40 кДж/моль) и несколько близко расположенных уровней облегчают кислородные образования большого числа соединений с относительно слабыми связями между исходными молекулами). Существенным является наличие неспаренных электронов, которые принимают участие в образовании контактных кислородных комплексов (продолжительность жизни 10^{-13} секунд) и комплексов с переносом заряда. Действительно, кластерно-клатратная модель постулирует возникновение в гетерогенной системе воды **сольватированного** электрона. Именно присутствие короткоживущего гидратированного электрона позволяет пояснить образование щелочной среды и восстановление первичных физико-химических характеристик воды через некоторый промежуток времени, а также возрастание дипольного момента линейного кластера в аморфной молекуле воды и тетраэдрического кластера за счет активации растворенного кислорода.

Среди кластерных моделей можно отметить модель, представленную на рис. 1.3: кластеры связанных молекул, которые плавают в море несвязанных молекул. В воде сберегается подобная гексагональному льду сетка водородных связей, пустоты которой частично заполнены мономерными молекулами. Л. Полинг (L. Pauling) предложил (1959) несколько другой вариант модели. Он считал, что основой структуры служит сетка водородных связей, которая свойственна некоторым кристаллогидратам.

Вариантами кластерных моделей воды являются кластеры и свободные молекулы, соединенные водородными связями. В клатратных моделях допускается возможность образования связей между пустотными и каркасными молекулами.

Существует гипотеза и про реализацию механохимических реакций радикальной диссоциации воды. Гипотеза базируется на том, что жидкая вода является динамичной нестабильной полимерной системой, и подобно механохимическим реакциям в полимерах при механическом воздействии на воду поглощенная ею энергия (необходимая для разрыва связей Н–ОН) локализуется в микрообъеме структуры воды по схеме



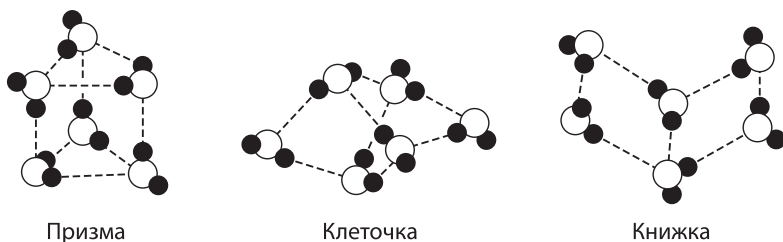
где e^- – неспаренный электрон.

Поскольку диссоциация молекул воды и реакции радикалов OH^\bullet и H^\bullet происходят в ассоциированном состоянии жидкой воды, радикалы могут иметь продолжительные промежутки жизни (десятки секунд и больше) в результате реакций рекомбинации. Таким образом, в воде могут существовать достаточно устойчивые полимерные структуры.

Кен Джордан (K. Jordan) предложил модель структуры устойчивых “квантов” воды, которые состоят из шести ее молекул. Эти кластеры

Рисунок 1.4.

Модель структуры
устойчивых
“квантов” воды
(по Tsai и Jordan,
1993)



(кванты) могут объединяться друг с другом и со “сводными” (одинокими) молекулами воды за счет экспонированных на их поверхности водородных связей (рис. 1.4). В этой модели свободно растущие кристаллы твердой воды (лед или снежинки) должны иметь 6-лучевую структуру. Образование цепочек и колец из многих молекул воды подтверждено методом рентгеноструктурного анализа. Исследовательская группа из Стэнфордского университета тоже полагает, что цепочки и кольца из многих молекул воды являются долгоживущими элементами ее структуры.

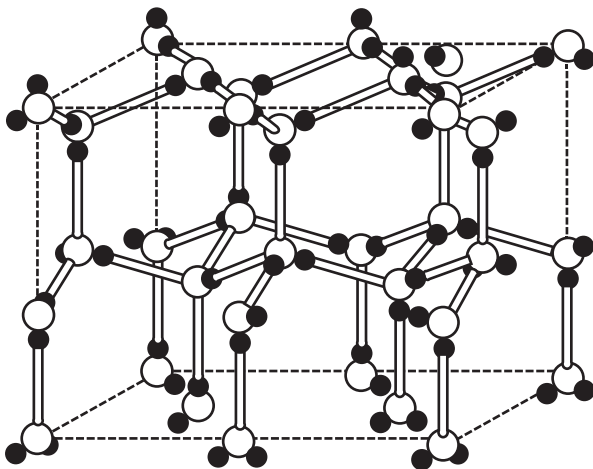
Экспериментально показано, что в структуре воды водородные связи между молекулами льда имеют частично (на 10%) ковалентный характер. Это позволяет 10% молекул воды объединяться в достаточно долгоживущие полимеры. Последние подобно обычным полимерам могут разрушаться под действием звука, растяжения, продавливания через тонкие отверстия и т.п. Такое разрушение приводит к образованию более простых молекулярных структур – кластеров.

Благодаря водородным связям молекулы воды соединяются в беспорядочные ассоциаты – кластеры и водные кристаллы, в состав которых могут входить десятки, сотни и даже тысячи молекул. “Водные кристаллы” могут иметь разнообразную форму – как пространственную, так и двухмерную (в виде кольцевых структур). В основе всех структур – тетраэдр. Группируясь, тетраэдры молекул воды образуют разные структуры, но основной в природе является гексагональная, когда шесть молекул (тетраэдров) соединяются в кольцо. Этот тип структуры присущ снегу, льду, талой и клеточной воде всех живых организмов (рис. 1.5).

Молекулы воды способны образовывать три-, тетра-, пента- и гексамеры, которые в дальнейшем могут трансформироваться в более сложные ассоциаты – кластеры воды. Соединяясь друг с другом, простые кластеры могут образовывать сложные структуры с 20 и больше молекулами воды. Элементарными ячейками воды являются тетраэдры, которые соединяют между собой водородными связями четыре (простой тетраэдр) или пять молекул воды (объемноцентрированный тетраэдр).

С помощью водородных связей простые тетраэдры могут соединяться между собой вершинами, ребрами или гранями, образуя кластеры сложной структуры (например, в форме додекаэдра).

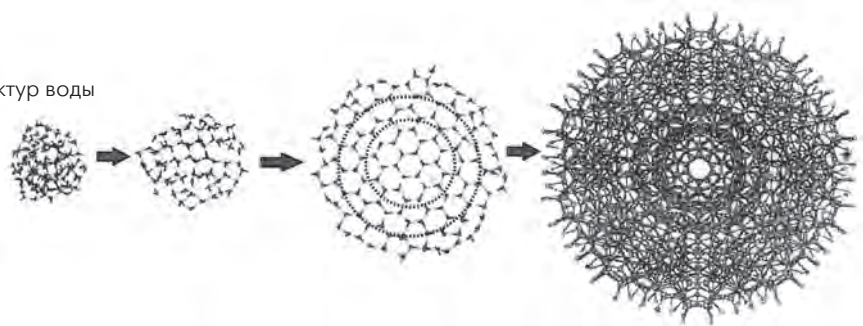
Таким образом, молекулы воды в результате броуновского движения и их столкновения будут взаимодействовать между собой с помощью водородных связей и образовывать кластеры более сложной структуры.

Рисунок 1.5.Кристаллическая
структура льда

Относительно структурной устойчивости (стабильности, стойкости) воды ведется дискуссия: существуют мнения об устойчивости структуры из 24, 57, 1820 молекул воды. Кластерная структура в виде икосаэдра (в котором соединяются до 1820 молекул воды с образованием 13 более мелких структурных элементов) представлена на рис. 1.6.

Увеличение количества компонентов в ассоциате приводит к минерализации кластера и вырождения его в льдоподобную модель. При этом основной перенос заряда должен происходить за счет протона, а рекомбинация радикалов – в результате дезактивации протонов в виде газоподобного водорода, вследствие чего наблюдается повышение pH и формирование щелочных свойств в воде, а также увеличение доли гидратированных гидроксидов, которые, в свою очередь, принимают участие в образовании пероксида водорода, а также ассоциатов вертикального типа (так называемая стековая связь).

Образование гигантских гетерокластеров воды, размер которых может достигнуть 30–40 мкм и даже больше (60–70 мкм), подтверждено экспериментально (с использованием лазерного спектрометра). В то же время вероятность существования огромных кластеров типа икосаэдра, которые включали бы более 2000 молекул воды, при условии спонтанного и непрерывного разрыва водородных связей вызывает большие

Рисунок 1.6.Схема образования
икосаэдричных структур воды

сомнения. Вероятнее всего, экспериментаторы фиксировали образование газогидратов или ассоциатов кластеров, которые адсорбировались на поверхности микропузырьков газов, растворенных в воде.

На структуру образований (кластеров воды) могут влиять температура, давление, магнитное поле, УФ-излучение, звук, радиация и др. В клатратах воды пустоты могут наполняться молекулами газов, образуя кристаллогидраты (газогидраты, например метана – $\text{CH}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Растворенные в воде вещества и газы способствуют стабилизации кластеров и клатратов.

Таким образом, анализ существующих современных представлений о моделях структуры воды позволяет констатировать следующее:

1. Структура воды представляет собой фрактальную¹ клатратную модель, в которой молекулы воды объединены в кластеры с некоторым количеством молекул (точное значение пока что не установлено). Кластеры поочередно “разбавляются” пустотами (дырками). Основным структурным элементом кластеров является тетраэдр.

2. Молекулы воды тетраэдральной структуры объединяются в кластеры сложной конфигурации с помощью водородных связей, которые спонтанно и непрерывно разрываются (10^{-11} – 10^{-13} секунд). Современными методами фемтосекундной лазерной спектроскопии удается оценить продолжительность жизни водородной связи: ~ 200 фемтосекунд. Это именно то время, которое необходимо для того, чтобы протон нашел себе место в другом кластере. Образование больших кластеров, наличие их броуновского движения и влияние разных физических воздействий (турбулизация водных систем, действие электромагнитных полей, давления, звука и др.) приводят к разрыву водородных связей, что и поясняет их небольшую продолжительность существования.

3. Кластеры с различным количеством молекул воды возникают спонтанно и непрерывно разрушаются, т.е. из-за разрыва водородных связей образуются “мерцающие кластеры”. Этот процесс напоминает образование облаков в атмосферном воздухе. Но, конечно, кластеры разрушаются значительно быстрее, чем облака.

4. Кластеры более простой структуры пребывают в непрерывном спонтанном взаимодействии с другими кластерами или отдельными молекулами воды и образуют за счет водородных связей более сложную фрактальную клатратную структуру воды. В процессе их взаимодействия могут образовываться радикалы OH^\bullet и H_3O^+ (H_5O_2^+) – оксониевые ионы, которые обуславливают образование пероксида Гидрогена H_2O_2 , атомарного Гидрогена и новых кластеров.

5. Стабилизаторами структуры воды могут быть растворенные газы и вещества, которые тоже взаимодействуют с кластерами и отдельными молекулами воды.

6. На структуру кластеров воды могут влиять температура, давление, магнитное поле, звук, радиация, УФ-излучение, растворенные вещества и газы и др.

¹ Фрактал – геометрическая фигура, обладающая свойством самоподобия, т.е. составленная из нескольких частей, каждая из которых подобна всей фигуре целиком.

7. Поскольку кластерные структуры с различным строением кластеров непрерывно и спонтанно возникают и разрушаются, то можно утверждать, что в природе не существует двух одинаковых капель воды так же, как и двух абсолютно одинаковых снежинок.

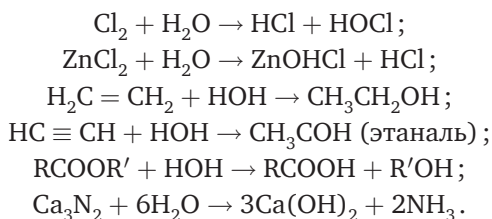
8. Следует принять во внимание, что на данном этапе развития знаний о воде рассмотренные модели воды не более, чем предположительные модели, которые вызваны стремлением приблизиться к пояснению аномальных свойств воды. По-видимому, глубинные физические свойства и строение воды еще ждут своих исследователей.

Возможно, что приемами современного и перспективного компьютерного моделирования можно будет получить достоверную подсказку относительно понимания физических и химических свойств воды, пояснить роль гетерогенных структур, фиксируемых в области температурного интервала существования живой природы (0–35 °С), в ускорении или торможении биологических и других природных процессов, во влиянии на механизм проводимости воды в квазикристаллическом каркасе или в других супрамолекулярных кластерах, на протекание многих технологических процессов и природных редокс-преобразований в природной воде, насыщенной кислородом и т.д.

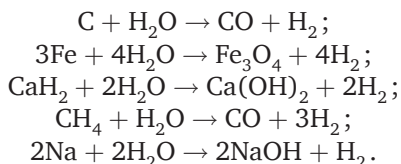
Эти и подобные им гипотезы все же объясняют принципиальную возможность воды быть структурированной и одновременно оставаться жидкой и текучей, а также многие аномалии воды, например уменьшение ее вязкости при повышении давления (в других жидкостях, наоборот – с повышением давления вязкость растет): это свойство воды обеспечивает ее большую подвижность глубоко в недрах планеты, где давление достигает огромных значений.

В химическом плане вода – достаточно активный реагент за счет наличия двух неподеленных пар электронов в атоме Оксигена и полярности молекул. Воду можно рассматривать как продукт взаимодействия ионов H^+ и OH^- (вода – амфолит, поскольку образует эти ионы в процессе диссоциации), которые являются носителями кислотных и основных свойств водных растворов. Поэтому чистая вода имеет нейтральную реакцию среды (рН 7, ионное произведение воды 10^{-14}).

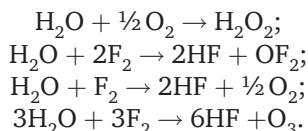
Благодаря способности воды образовывать донорно-акцепторные и водородные связи, существуют многочисленные межмолекулярные и комплексные соединения: гидраты ($H_2SO_4 \cdot nH_2O$, $NH_3 \cdot nH_2O$), кристаллогидраты ($KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$), аквакомплексы ($[Cu(OH)_6]SO_4$, $[Zn(OH)_4]Cl_2$). С участием полярных молекул воды протекают процессы электролитической диссоциации электролитов, гидратации, гидролиза, реакции обмена и разложения различных органических и неорганических соединений, например:



Вода проявляет слабые окислительные свойства за счет атома Гидрогена в высшей степени окисления иона H^+ . При высоких температурах и в присутствии катализаторов вода окисляет углерод, метан, оксид углерода (II), железо, фосфор, в обычных условиях – щелочные и щелочно-земельные металлы, гидриды металлов:



Вода имеет также слабые восстановительные свойства за счет присутствия в ее молекуле атома Оксигена в нижней степени окисления (иона O^{2-}). Под действием сильных окислителей – атомарного кислорода, фтора – вода окисляется:



Вещества H_2O_2 , O_3 , OF_2 – продукты окисления воды, в состав молекул которых входит Оксиген в разных степенях окисления (-1 , 0 , $+2$).

Много реакций происходит лишь в присутствии следов воды (взаимодействие щелочных металлов с хлором, цепная реакция водорода с хлором и др.).

Литература к разделу 1.1

- Мосин О.В., 2013. Структура воды. <http://www.o8ode.ru/article/water/>
 Мосин О.В., 2008. Тяжёлая и лёгкая вода. <http://www.o8ode.ru/article/oleg/>
 Мосин О.В., 2014. Научные публикации о воде. <http://www.famous-scientists.ru/3634/>
 Jordan K.D., 1993. Theoretical Study of Small Water Clusters: Low-Energy Fused Cubic Structures for $(H_2O)_n$, $n = 8, 12, 16$ and 20 / K.D. Jordan, C.J. Tsai // J. Physical Chemistry. **97**. 5208–5210 с.
 Kokhanenko V., 2011. Quantum Modelling Processes of Active Oxidizing Agents Formation in Water / V. Kokhanenko, L. Masliuk, L. Koval // Proc. I UNESCO Conf. on Applied Physico-Inorganic Chemistry, Sevastopol, UA, 02-07.10.2011.
 Nakano N.I., 1970. Molecular interactions of pyrimidines, purines and some other heteroaromatic compounds in aqueous media / N.I. Nakano, S.J. Igarashi // Biochemistry. **9**. № 5. 577–583 с.
 Zapolsky A., 2013. Modern Representations on the Structure and Conductivity of Water / A. Zapolsky, K. Pershina, A. Gerasymchuk, K. Kazdobin // Water and Water Purification Technologies. **13**. №3. P. 24–40.
 Антонченко В.Я., 1986. Физика воды. – К.: Наук. думка. 127 с.
 Гончарук В.В., 2007. Кластеры и гигантские гетерофазные кластеры воды // Химия и технология воды. **29**. № 1. 3–17 с.
 Домрачев Г.А., 2004. Роль нейтральных дефектов в структурной химии жидкой воды / Г.А. Домрачев, Д.А. Селивановский, Е.Г. Домрачева, А.И. Лазарев, П.А. Стунжас, С.Ф. Шишканов, В.Л. Вакс // Журн. структурной химии. **45**. № 4. 670–677 с.
 Полинг Л., 1974. Общая химия. – М.: Мир. 846 с.
 Tsai C.J., Jordan K.D. (1993). Theoretical study of small water clusters: Low-energy fused cubic structures for $(H_2O)_n$, $n = 8, 12, 16$, and 20 . The Journal of Physical Chemistry, **97**(20), 5208–5210.

1.2. Вода в природе

1.2.1. ВОДНЫЕ РЕСУРСЫ

1.2.1.1. Водные ресурсы в мире

Почти 75% земной поверхности покрыто водой, причем на океаны приходится 96,5%. Общий объем пресной воды, используемой для экосистемы человека, составляет около 200 000 км³ воды – менее 1% от всех мировых запасов пресной воды. На рис. 1.7 показано наличие водных ресурсов в мире.

Общий объем воды на Земле составляет около 1,4 млрд км³ ($1,4 \cdot 10^{18}$ м³). Объем пресной воды – около 35 млн км³, что составляет около 2,5% от общего объема. При этом около 24,4 млн км³, или 70% от запасов пресной воды, находятся в виде льда и постоянного снежного покрова в горных районах, Антарктике и Арктике. Около 30% ($10,7 \cdot 10^{15}$ м³; 10,7 млн км³) мировых запасов пресной воды хранятся в виде подземных вод (мелкие и глубокие бассейны подземных вод до 2000 м, влажность почвы, болота и вода вечной мерзлоты). Это составляет около 97% всей пресной воды, потенциально доступной для использования человеком. Пресные озера и реки содержат приблизительно 105 000 км³, или около 0,3% от мировых запасов пресной воды.

Водные ресурсы в мире распределены неравномерно. На рис. 1.8 представлено распределение пресной воды между континентами в виде ледников и ледяных шапок, грунтовых вод и других водоемов.

Озера и водохранилища являются наиболее доступными ресурсами пресной воды в мире. Реки содержат около 2100 км³ (0,0065%) воды, озера – 91 000 км³ (0,26%) от общего количества водных ресурсов. При этом 80% озерных вод сосредоточены в ограниченном количестве озер (всего в 40). Среди них наиболее крупными являются озеро Байкал (23 000 км³, Российская Федерация), озеро Танганьика (19 000 км³, Центральная

Рисунок 1.7.

Общие мировые водные ресурсы (GRIDA-UNEP, 2012)

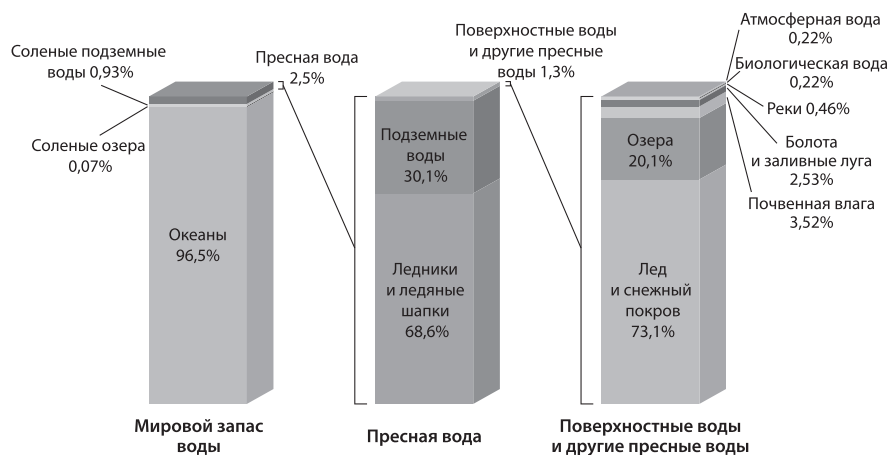
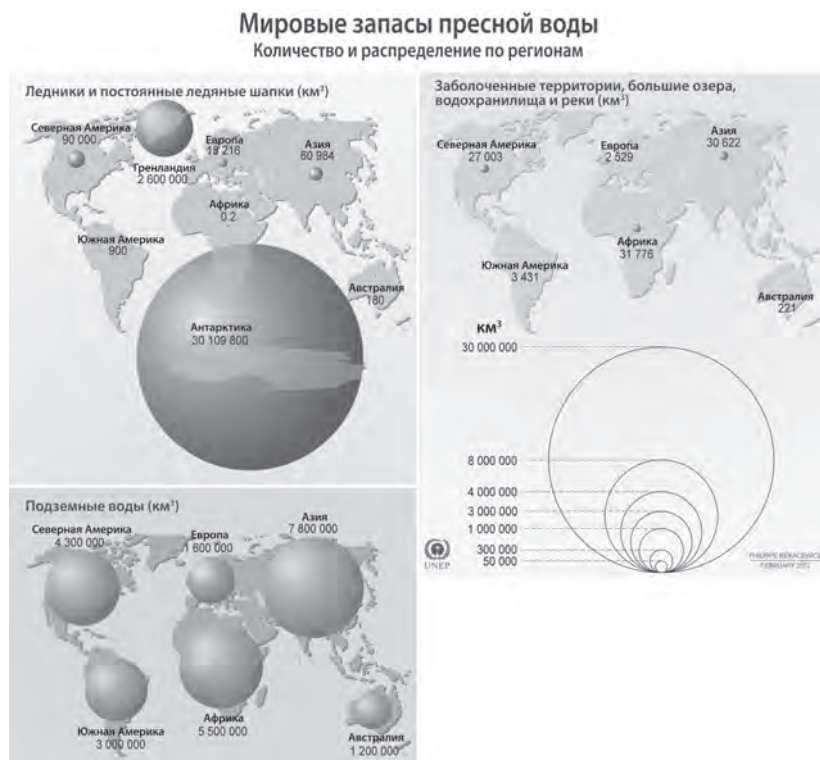


Рисунок 1.8.

Глобальное
распределение
(доступность) воды
(GRIDA-UNEP, 2012)



Африка) и озеро Верхнее (12 000 км³, Северная Америка). Великие Озера (США, Канада) содержат в общей сложности около 25 000 км³ пресной воды.

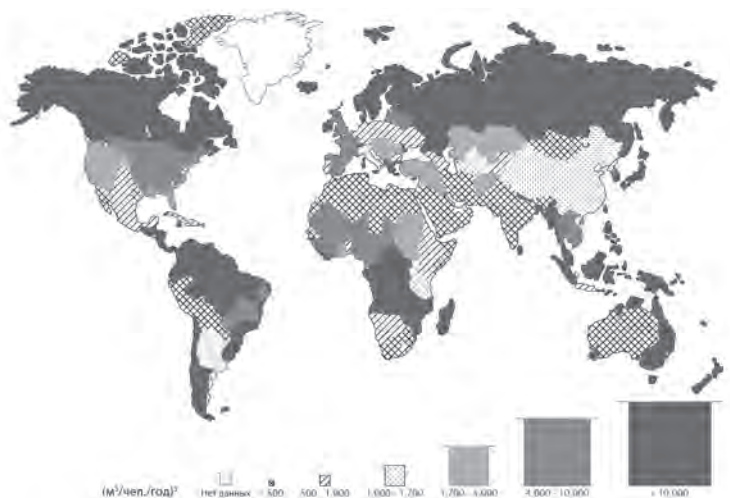
Имеющиеся источники пресной воды распределены в мире неравномерно. Рис. 1.9 иллюстрирует изменение водообеспечения во всем мире.

Амазонка, Конго, Янцзы, Меконг и Енисей являются крупнейшими и наиболее полноводными реками в мире. Каждая из них имеет собственный бассейн, который включает участок земли, дренируемый рекой и ее притоками. Основные речные бассейны мира площадью более 1 млн км² представлены на рис. 1.10. Большинство речных бассейнов являются трансграничными. 148 стран включают в себя территорию одного или нескольких бассейнов трансграничных рек. В 39 странах один или несколько бассейнов трансграничных рек покрывают более чем 90% территории, и 21 страна целиком расположена на территории одного или нескольких бассейнов. 46% поверхности земного шара покрыто бассейнами трансграничных рек.

В мире существует 276 трансграничных речных бассейнов (64 в Африке, 60 в Азии, 68 в Европе, 46 в Северной Америке и 38 – в Южной). 185 из 276 трансграничных речных бассейнов, или примерно две трети, распределены между двумя странами. 256 из 276 распределены между 2, 3 или 4 странами (92,7%), и еще 20 поделены между пятью или более странами (7,2%); максимальное число стран, которые делят трансгра-

Рисунок 1.9.

Глобальное распределение (доступность) воды на душу населения (Revenga, 2000)

**Рисунок 1.10.**

Бассейны крупнейших рек в мире (GRIDA-UNEP, 2002)



нические речные бассейны, составляет 18 (река Дунай) в Европе. В то же время в 60% из 276 мировых международных бассейнов рек отсутствует какой-либо тип совместного управления речными ресурсами.

1.2.1.2. Водные ресурсы в Европе

Как и везде в мире, пресная вода в Европе есть повсеместно и в то же время неравномерно распределена. Европейские годовые ресурсы пресной воды составляют около 2270 км³, при том что только 13% этих ресурсов доступны (ЕЕА, 2009).

В табл. 1.2 представлены полностью доступные ресурсы пресной воды в большинстве стран ЕС, а также в странах, находящихся в сфере влияния ЕС. Несмотря на то что Германия, Франция, Швеция, Великобритания, Сербия и Исландия имеют примерно одинаковые запасы пресной воды (164–188 млн м³), водообеспечение на душу населения у них существенно разнится. На рис. 1.11 показано количество воды на душу

Таблица 1.2. Водные ресурсы в Западно- и Центральноевропейском регионе, млн м³ (Евростат, 2013)

Подрайон	Территория, км ² (FAOSTAT, 1999)	Население, чел. (FAOSTAT, 2000)	Внутренние ресурсы: всего, км ³ /год	Внешние ресурсы: текущие, км ³ /год	Общие ресурсы: текущие, км ³ /год	% от внутренних водных ресурсов региона	IWR* /чел, м ³ /год	TWR** (текущие)/ чел, м ³ /год	Примечание
Центральная Европа	1 123 550	115 802 000	284,5	87,9	372,4	13,11	2 457,0	3 216,0	1
Средиземно-морский регион	1 095 300	124 408 000	422,8	30,0	452,8	19,48	3 398,7	3 639,9	2
Северная Европа	1 258 080	24 082 000	864,1	0,0	864,1	39,81	35 881,6	35 881,6	3
Западная Европа	1 421 486	246 492 000	598,9	14,7	613,6	27,59	2 429,7	2 489,3	4
Восточная Европа	18 095 450	217 051 000	4 449,0	244,1	4 693,2	100,00	20 497,5	21 622,3	5
Западная и Центральная Европа	4 898 416	510 784 000	2 170,4	10,9	2 181,3	100,00	4 249,1	4 270,4	6
Европа – всего	22 993 866	727 835 000	6 619,3		2 302,9		64 664,5	66 849,1	
В мире	133 845 436	6 052 577 900	43 764,3	0,0	43 764,3		7 230,7	7 230,7	
% Европы от мира	17	12	15		5,0				

* Internal Water Resources (Внутренние водные ресурсы).

** Total Water Resources (Общие водные ресурсы).

1 – 77 км³/год от других европейских подрайонов и 10,9 км³/год от Восточной Европы; 2 – 29,95 км³/год от других европейских подрайонов; 3 – без изменений; 4 – 14,7 км³/год от других европейских подрайонов; 5 – 40 км³/год из Центральной Азии, 125 км³/год от Южной и Восточной Азии, а также 79,14 км³/год от Западной и Центральной Европы; 6 – от Восточной Европы.

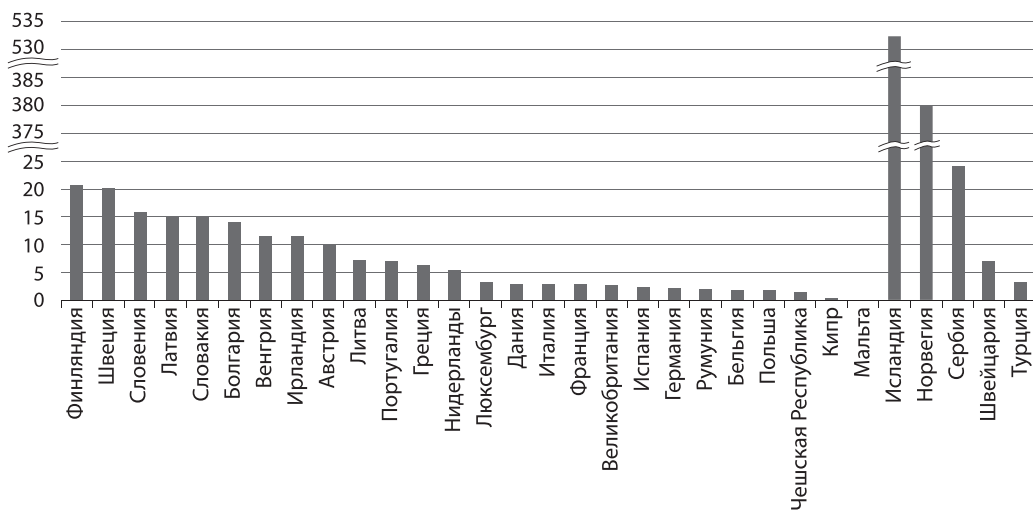


Рисунок 1.11.

Водобеспечение пресной водой в Европе, 1000 м³ на одного жителя (Eurostat, 2013)

Таблица 1.3. Водные ресурсы – долгосрочный среднегодовой показатель, км³ (Eurostat, 2013)

Страна	Осадки	Суммарное испарение	Внутренний поток	Внешний приток	Отток	Запасы пресной воды
Бельгия	28,9	16,6	12,3	7,6	15,6	19,9
Болгария	68,6	50,5	18,1	89,1	108,5	107,2
Чешская Республика	54,7	39,4	15,2	0,7	16,0	16,0
Дания	38,5	22,1	16,3	0,0	1,9	16,3
Германия	307,0	190,0	117,0	75,0	182,0	188,0
Эстония	29,0	–	–	–	–	–
Ирландия	80,0	32,5	47,5	3,5	–	51,0
Греция	115,0	55,0	60,0	12,0	–	72,0
Испания	346,5	235,4	111,1	0,0	111,1	111,1
Франция	485,7	310,4	175,3	11,0	168,0	186,3
Италия	296,0	129,0	167,0	8,0	155,0	175,0
Кипр	3,0	2,7	0,3	–	0,1	0,3
Латвия	42,7	25,8	16,9	16,8	32,9	33,7
Литва	44,0	28,5	15,5	9,0	25,9	24,5
Люксембург	2,0	1,1	0,9	0,7	1,6	1,6
Венгрия	55,7	48,2	7,5	108,9	115,7	116,4
Мальта	0,2	0,1	0,1	–	–	0,1
Нидерланды	29,8	21,3	8,5	81,2	86,3	89,7
Австрия	98,0	43,0	55,0	29,0	84,0	84,0
Польша	193,1	138,3	54,8	8,3	63,1	63,1
Португалия	82,2	43,6	38,6	35,0	34,0	73,6
Румыния	154,0	114,6	39,4	2,9	17,9	42,3
Словения	31,7	13,2	18,6	13,5	32,3	32,1
Словакия	37,4	24,3	13,1	67,3	81,7	80,3
Финляндия	222,0	115,0	107,0	3,2	110,0	110,0
Швеция	337,5	169,4	172,5	13,7	186,2	186,2
Соединенное Королевство	275,0	117,2	157,9	6,4	164,3	164,3
Исландия	200,0	30,0	170,0	–	170,0	170,0
Норвегия	470,7	112,0	371,8	12,2	384,0	384,0
Швейцария	61,6	21,6	40,7	12,8	53,5	53,5
Хорватия	63,1	40,1	23,0	–	–	–
Республика Македония	19,5	–	–	1,0	6,3	–
Сербия	56,1	43,3	12,8	162,6	175,4	175,4
Турция	501,0	273,6	227,4	6,9	178,0	234,3

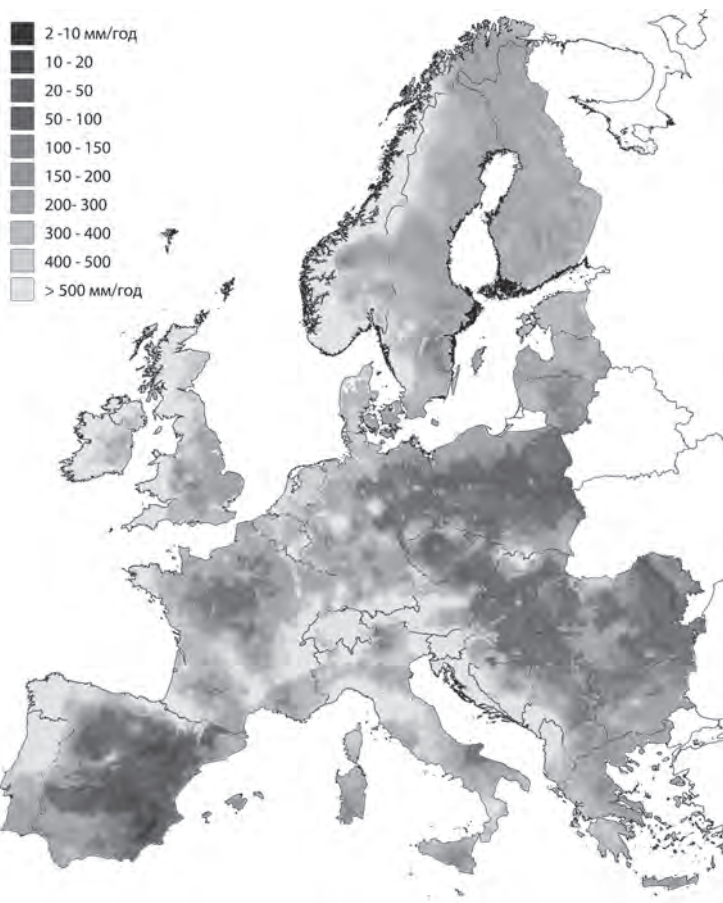
Примечание. Минимальный период, принятый во внимание при подсчете долгосрочных ежегодных средних значений, – 20 лет.

населения в некоторых европейских странах, которые можно сравнивать между собой по водообеспечению, исходя из данных табл. 1.2.

На рис. 1.12 представлено годовое обеспечение пресной водой в Европе. Показаны ежегодные изменения в природном пополнении ресурсов пресной воды (от 10 до 500 и более миллиметров). В то время

Рисунок 1.12.

Годовая обеспеченность пресной водой (мм/год), средняя за 1990–2010 гг. в Западной Европе (JRC, 2012)



как наличие воды в Испании и Южной Европе составляет 200 мм/год, ежегодная потребность – в 3–10 раз больше (JRC, 2012), что показывает неравномерность доступа к воде в Европе.

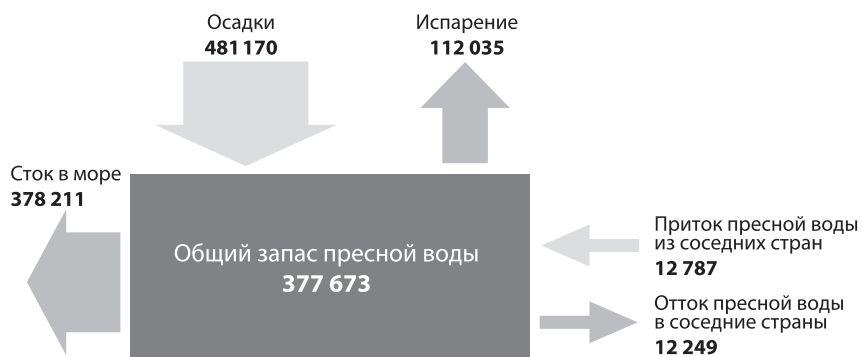
1.2.1.3. Водные ресурсы в Норвегии

Водные ресурсы пресной воды, доступные в Норвегии, в среднем составляют около 378 млрд м³, 97% из них поступает в виде осадков, а остальные – по рекам из трех соседних стран. Около 79% годовых поступлений пресной воды в виде канализационных стоков отводится в море и в соседние страны, остальное испаряется (рис. 1.13).

Ледники в Норвегии охватывают 2595 км² ее территории. В Норвегии 1624 ледника, включающих 164 км³ пресной воды. Только 0,3% от запасов пресной воды в Норвегии, или около 1,134 млрд м³, легкодоступны в озерах и реках. Норвегия – страна озер: в ней 450 000 озер, но только 400 из них имеют площадь более 5 км². Общий объем воды в озерах составляет 1200 км³, в то время как они занимают площадь 17 000 км² (4,4%). Самое глубокое озеро – Хорниндальсватнет – 514 м в глубину, а наибольшую площадь занимает озеро Мьеса – 365 км². Около 6,5% имеющихся запасов пресной воды в Норвегии – подземные воды.

Таблица 1.4. Распределение пресной воды в Норвегии по регионам (Statistics Norway, 2012)

Округ	Всего, км ²	Соотношение воды и суши	
		Суша, км ²	Пресная вода, озера, км ²
Королевство Норвегия	385 186	365 246	19 940
Шпицберген	61 022	60 627	395
Ян-Майен	377	371	6
Материковая часть	323 787	304 248	19 539
Эстфолл	4 182	3 888	295
Акерсхус	4 918	4 579	339
Осло	454	426	28
Хедмарк	27 398	26 084	1 314
Оппланн	25 192	23 784	1 408
Бускеруд	14 911	13 796	1 115
Вестфолл	2 224	2 147	77
Телемарк	15 298	13 854	1 444
Эуст-Агдер	9 157	8 314	844
Вест-Агдер	7 277	6 677	600
Ругаланн	9 376	8 589	787
Хордаланн	15 440	14 525	915
Согн-ог-Фьюране	18 623	17 676	947
Мёре-ог-Ромсдал	15 115	14 583	532
Сёр-Трёнделаг	18 856	17 840	1 016
Нур-Трёнделаг	22 415	20 778	1 637
Нурланн	38 462	36 079	2 382
Тромс	25 870	24 866	1 003
Финнмарк	48 617	45 762	2 855

**Рисунок 1.13.**

Годовой запас пресной воды в Норвегии¹. Средние значения по всей стране за период с 1971 по 2000 год, млн м³ (Statistics Norway, 2009)

¹ Учет количества осадков не дает возможности рассчитать значение поступления воды с такой же точностью, как значение стока. Как следствие, несоответствие между общим притоком и общим стоком на рисунке. Основываясь на нормальных значениях количества осадков и испарений в период 1961–1990 годов

1.2.1.4. Водные ресурсы Украины

Водными ресурсами принято считать объемы поверхностных, подземных и морских вод соответствующей территории. Водные ресурсы Украины – один из главных факторов развития и размещения продуктивных сил. Они определяют уровень жизни и здоровья населения.

Средние многолетние водные ресурсы Украины составляют 87,1 км³/год. В этот объем не входит сток Дуная по Кикийскому рукаву (123 км³/год). Местные водные ресурсы, формирующиеся в пределах Украины, составляют 52,4 км³ в средний по водности год. В маловодные годы 75 и 95%-й обеспеченности атмосферными осадками этот показатель соответственно равен 40,9 и 49,8 км³.

Основные элементы водного баланса Украины приведены в табл. 1.5.

На территории Украины насчитывается 73 тыс. рек. Из них:

- малых: 68 796 (до 10 км), 3020 (от 10 до 25 км), 968 (от 25 до 100 км);
- средних: 123 (от 100 до 500 км);
- больших: 14 (более 500 км).

Кроме того, по территории Украины протекает третья по величине река Европы Днепр. Днепр протекает по территории трех государств – России (берет свое начало), Беларуси и Украины. Его длина 2201 км, на территории Украины – 981 км, площадь водосборного бассейна в пределах Украины 291,4 тыс. км². В него впадает 32 тыс. водотоков, из которых 89 – реки длиной более 100 км.

Всего в Украине насчитывается 31 тыс. км² водной поверхности рек, 6 тыс. км² лиманов и 1 тыс. км² поверхности озер. Помимо существующих рек, в Украине создано 6,8 тыс. км² искусственных водоемов. А всего в Украине насчитывается 22 тыс. прудов и 420 водоемов, расположенных вблизи малых и больших рек.

Для обеспечения населения и народного хозяйства необходимым количеством воды в Украине построено 1122 (объем 56 км³) искусственных водоемов, 7 каналов общей длиной около 2000 км, 10 крупных водоводов (например, самый длинный в Европе водовод Днепр – Северное Приазовье протяженностью 175 км).

Украина характеризуется неравномерным распределением водных ресурсов по территории страны. Величина среднего слоя осадков изме-

Таблица 1.5. Основные элементы водного баланса Украины за многолетний период

Элементы водного баланса	Единицы измерения	
	мм	км ³
Осадки	625	
Сток:		
– поверхностный	65,2	39,4
– подземный	21,6	13,0
Испарение,	538	325
в том числе поверхностное	203	123
Инфильтрация	357	216

няется в пределах от 5–10 мм (Херсонская область) до 625 мм (Закарпатская область).

Кроме того, Украина имеет значительные запасы подземных вод. Общая величина прогнозируемых эксплуатационных ресурсов подземных вод на территории Украины составляет 27,2 млн м³/сут. Территориальное распределение подземных вод также характеризуется неравномерностью. Наибольшая их величина 8402 тыс. м³/сут характерна для Черниговской области, а наименьшая – в пределах от 1000 до 3000 тыс. м³/сут – в Автономной Республике Крым, Волынской, Тернопольской, Запорожской, Закарпатской и Днепропетровской областях.

Следует отметить, что для Украины характерно сосредоточение крупных водопотребителей в регионах с наименьшими запасами водных ресурсов (Донбасс, Кривбасс, Автономная Республика Крым, южные области).

Для того чтобы восполнить дефицит воды в регионах Украины, сооружены каналы:

- Северо-Крымский – 402 км;
- Днепр–Донбасс – 263 км;
- Донец–Донбасс – 131,6 км;
- Днепр–Кривой Рог – 35,4 км;
- Каховский канал – 130 км.

Основными направлениями водопользования являются обеспечение водой населения (коммунальное хозяйство) – 25,8%, сельское и рыбное хозяйство – 24,6% и промышленность – 49,6%. Основные показатели водообеспечения и водопотребления представлены в табл. 1.6.

В последние годы наблюдается увеличение водопотребления на нужды промышленности и коммунального хозяйства. Поэтому основным направлением улучшения состояния водного хозяйства является внедрение ресурсоэффективных технологий в промышленности, ресурсоэкономический принцип управления водным хозяйством в целях выполнения комплекса мероприятий, направленных на уменьшение водопотребления и загрязнения рек и водоемов.

Таблица 1.6. Основные показатели водопотребления и водообеспечения в Украине, км³/год

Показатели		км ³ /год
Использование свежей воды		12,2
в том числе:	для производства	16,1
	для хозяйственных нужд	3,3
Отведено сточных вод (сброс в водоемы)		10,5
в том числе:	загрязненных	3,3
	из них без очистки	0,8
	нормативно очищенных	2,1
Объем воды в оборотном и повторном водоснабжении		41,5
Производительность очистных сооружений		8,0

1.2.1.5. Водные ресурсы Республики Беларусь

Возобновляемые ресурсы пресных вод Республики Беларусь представлены речным стоком и подземными водами, объем которых формируется в естественных условиях за счет выпадения осадков на территории страны (внутренний сток), а также притока речных и подземных вод из сопредельных стран. Величина инфильтрационного питания водонесных горизонтов зоны активного водообмена составляет 10–20% средней многолетней величины атмосферных осадков. В общем стоке рек Беларуси на долю подземных вод приходится 27%.

Основным источником поверхностных водных ресурсов Беларуси являются средние и крупные реки, объем водного стока которых в среднем по водности годы, как правило, не превышает 57 900 млн м³ в год. По территории страны протекают семь крупных рек длиной более 500 км: Западная Двина, Неман, Вилия, Днепр, Березина, Сож и Припять, шесть из них (за исключением Березины) являются трансграничными. В многоводные годы общий речной сток увеличивается до 92 400 млн м³ в год, а в маловодные (95% обеспеченности) снижается до 37 200 млн м³ в год. Большая часть речного стока (34 000 млн м³, или 59%) формируется в пределах страны (местный сток). Приток воды с территорий соседних государств (России и Украины) составляет 41%, или 23 900 млн м³ в год.

В Беларуси созданы 153 водохранилища, полный объем воды в которых – 3100 млн м³, полезный – около 1240 млн м³, что составляет несколько больше 3% стока, формирующегося на территории страны. На территории Беларуси находится около 10,8 тыс. озер, абсолютное большинство из которых (75%) относится к числу малых, имеющих площадь зеркала до 0,1 км². Ресурсное значение имеют озера площадью более 1,0 км², общий объем которых составляет 6000–7000 млн м³ воды.

По величине водных ресурсов рек Беларусь занимает четвертое место в Европе после Норвегии (378 000 млн м³/год), Великобритании (152 000 млн м³/год) и Польши (85 400 млн м³/год). Естественные ресурсы пресных подземных вод составляют 15 900 млн м³ в год, прогнозные – 18 100 млн м³ в год.

Обеспеченность водными ресурсами на душу населения в Беларуси (6,1 тыс./чел. в год) близка к средневропейской, но при этом значительно выше, чем в соседних странах – Польше (1,7 тыс. м³/чел.) и Украине (4,1 тыс. м³/чел.). Суммарный объем забора поверхностных и подземных вод составляет около 1600 млн м³.

Индекс эксплуатации водных ресурсов (ИЭВР), который рассчитывается как отношение общего годового объема водозабора к средне-многолетнему годовому объему возобновляемых ресурсов пресных вод для Беларуси составляет 2,8–3,0%, что значительно ниже порогового значения ИЭВР, являющегося основой для сопоставления различных стран и регионов с ненапряженным и напряженным водным режимом (около 20%). Высокая напряженность отмечается в тех случаях, когда ИЭВР превышает 40%.

Водопотребление на хозяйственно-питьевые нужды в среднем на каждого жителя Беларуси находится в пределах 145–150 л/(чел. сут). Население Беларуси обеспечивается питьевой водой в основном из

подземных источников, санитарно-гигиеническое состояние которых на действующих водозаборах, как правило, отвечает установленным требованиям, за исключением повышенного содержания в воде железа и марганца, в отдельных случаях – бора, фтора и некоторых других компонентов, что является следствием гидрогеологических особенностей территории страны.

В настоящее время нецентрализованными источниками водоснабжения (шахтными колодцами) пользуются 1,4 млн человек, в том числе сельское население – 1,1 млн человек.

1.2.1.6. Водные ресурсы Республики Казахстан

Водный фонд Республики Казахстан включает реки, озера, болота, пруды, водохранилища, другие поверхностные водные ресурсы, а также воды каналов и магистральных водоводов; подземные воды, ледники; воды Каспийского и Аральского морей в пределах государственной границы Республики Казахстан.

Поверхностные водные ресурсы. Ресурсы поверхностных вод Казахстана в средний по водности год составляют 100,5 км³, из которых только 56,5 км³ формируется на территории республики. Остальной объем (44,0 км³) поступает из сопредельных государств: Китая – 18,9; Узбекистана – 14,6; Кыргызстана – 3,0; России – 7,5 км³.

Средняя величина водообеспеченности территории Казахстана за счет стока, формирующегося в его пределах, составляет в удельном выражении 25,5 тыс. м³ в год на 1 км². Для сравнения: водообеспеченность территорий России – 237 тыс. м³ в год на 1 км²; Узбекистана – 24,7; Киргизии – 266.

На одного жителя в Казахстане приходится 4,3 тыс. м³/год местных водных ресурсов; в Киргизии – 12,7; Узбекистане – 0,5; России – 27,8.

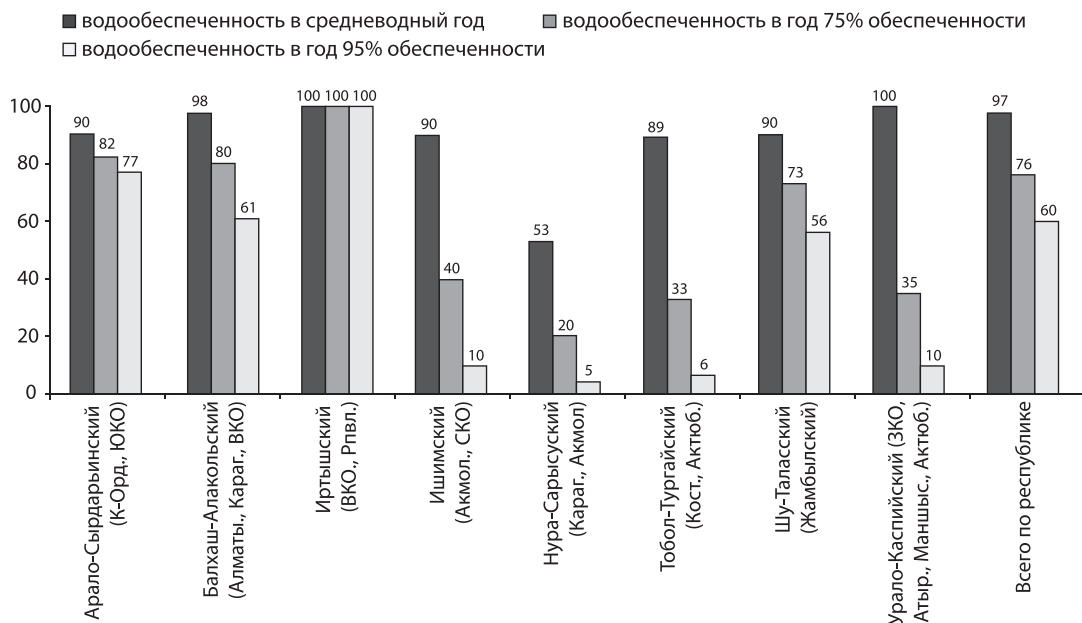
Из-за различия в природных условиях распределение водных ресурсов крайне неравномерно. Наиболее обеспеченными суммарными ресурсами поверхностных вод являются Восточно-Казахстанская область (121,3 м³/сут на 1 чел), Павлодарская (93,6), Кызылординская (79,7), Атырауская (63,7). Наименее обеспеченными – Мангистауская с отсутствием поверхностного стока, Карагандинская (4,7), Северо-Казахстанская (10,8), Акмолинская (11,3) области (рис. 1.14).

В пределах Казахстана расположены крупные водоемы: Каспийское, Аральское моря и озеро Балхаш. Насчитывается около 39 тыс. рек и временных водотоков, более 48 тыс. озер, около 4 тыс. прудов и 204 водохранилища. Наиболее значительными водными артериями являются реки Иртыш, Или, Сырдарья, Ишим, Тобол, Урал, Тургай, Шу.

В силу климатических особенностей различных зон республики, до 90% стока поверхностных источников проходит в весенний период.

Наиболее обеспечена водой Восточно-Казахстанская область – 290 тыс. м³ на 1 км². Испытывают дефицит в воде Атырауская, Кызылординская и в особенности Мангистауская области, где практически отсутствуют пресные воды.

Полностью использовать ресурсы речного стока для нужд отраслей экономики в силу разных причин не представляется возможным. В част-

**Рисунок 1.14.**

Водообеспеченность основных бассейнов Казахстана, %

ности, суммарный объем обязательных попусков воды для удовлетворения экологических, рыбохозяйственных и санитарных требований по рекам Сырдарья, Урал, Или, Тобол, Иртыш, Ишим, Тургай, Шу составляет около 29 км³ в год (табл. 1.7).

Транспортно-энергетические затраты стока по Иртышу вместе с долей России составляют 9 км³. Потери речного стока на испарение и фильтрацию в водохранилищах и руслах рек оцениваются в 12 км³, также теряется и рассеивается весенний половодный сток равнинных рек Центрального Казахстана в объеме 4,5 км³, который невозможно регулировать для использования. Таким образом, при сумме указанных необходимых затрат воды в объеме 54,5 км³, объем водных ресурсов, возможных к использованию в экономике республики в средневодный год, не превышает 46 км³.

В среднемаловодные (75%) и маловодные (95%) годы общий объем водных ресурсов снижается до 76 км³ и 58 км³, а возможных к использованию – соответственно до 32–33 км³ и 25–26 км³.

Реки. В стране насчитывается около 39 тыс. рек и временных водотоков, в том числе более 7 тыс. из них длиной свыше 10 км. Густота речной сети распределена неравномерно. На севере республики она находится в пределах 0,03–0,5 км/км², в районах Алтая, Джунгарского и Заилийского Алатау составляет 0,4–1,8 км/км².

Сток многих крупных рек формируется за пределами Республики. Истоки рек Или и Иртыш находятся в КНР, основная часть водосбора реки Сырдарья расположена в Узбекистане, Кыргызстане, рек Шу, Талас – в Кыргызстане, реки Урал – в Российской Федерации.

Таблица 1.7. Поверхностные водные ресурсы Республики Казахстан, км³

Бассейны рек, морей, озер	Средне- многолетний сток	в том числе							Сток при обеспе- ченности		Имеющиеся ресурсы в маловод- ный год	
		обязательные затраты стока										
		Всего	в том числе поступает из сопредельных государств	Экол. рыбохоз. сан. попуски	Транспортно- энергетич. попуски в Россию	Потери на испарение и фильтрацию	Нерегулируемый сток, потери	Итого затрат	Имеющийся сток	75%	95%	75%
Арало-Сырдарьинский	17,9	14,6	3,1	–	2,8	–	5,9	12,0	14,7	14,2	9,8	9,3
Балхаш-Алакольский	27,8	11,4	14,6	–	1,1	1,8	17,5	10,3	22,8	17,8	7,0	5,4
Иртышский	33,5	7,5	4,3	8,8	4,9	0,8	18,8	14,7	26,6	19,7	10,8	8,0
Ишимский	2,6	–	–	–	0,5	0,7	1,2	1,4	1,1	0,3	0,4	0,1
Нура-Сарысуйский	1,3	–	0,1	–	0,4	0,1	0,6	0,7	0,4	0,1	0,3	–
Тобол-Тургайский	2,0	–	0,1	–	0,1	1,0	1,2	0,8	0,8	0,3	0,3	–
Шу-Таласский	4,2	3,0	0,1	–	0,1	–	0,2	4,0	3,5	2,8	3,0	2,3
Урало-Каспийский	11,2	7,5	6,5	–	2,2	0,4	9,1	2,1	6,2	3,0	1,0	0,3
Всего по республике	100,5	44,0	28,1	8,8	12,1	4,8	54,5	46,0	76,1	58,2	32,6	25,4

Реки равнинного Казахстана, находящиеся в условиях недостаточного увлажнения, питаются в основном весенними талыми водами. Большая часть стока здесь проходит за весенний период и составляет 80–90% годового стока. Наибольшие расходы проходят в апреле–мае. Воды равнинных вод относятся к сульфатному или хлоридному классу. У транзитных вод пустынь и полупустынь минерализация в верховьях составляет 100–200 мг/дм³, а в низовьях – 5000 мг/дм³. На территории равнинного Казахстана имеется также множество временных водотоков, где сток наблюдается в течение очень короткого времени. Осадки летнего периода (незначительные) в питании рек существенной роли не играют.

В горных районах основным источником питания водотоков служат талые воды горных снегов и ледников. Кроме того, водность увеличивается за счет летне-осенних дождей. Половодье на реках этого типа начинается в конце марта – начале апреля и заканчивается в августе – сентябре. Объем стока за половодье на горных реках по мере увеличения высоты водосборов составляет от 50 до 80% годового стока. По гидрохимическому составу воды горных рек относятся к гидрокарбонатному классу, их минерализация изменяется от 200–300 мг/дм³, до 500–600 мг/дм³ в половодье.

Озера. Озера Казахстана весьма многочисленны. Без Каспийского и Аральского морей, прудов, водохранилищ и плесовых озер насчитывается 48 262 озера с общей площадью водной поверхности 45 002 км². По численности малые озера (менее 1 км²) составляют 94%, а по площади – 10%.

Крупных озер ($> 1 \text{ км}^2$) насчитывается 3014 с площадью $40\,769 \text{ км}^2$ (90%). В их числе озера размером более 100 км^2 и площадью $26\,886 \text{ км}^2$ (59%).

На Северный Казахстан приходится 45% всех озер, на Центральный и Южный – 36%, на Восточный и Западный – 19%.

Самыми крупными озерами Казахстана являются Каспийское и Аральское моря, озера Балхаш, Тенгиз, Алаколь, Сасыкколь, Зайсан и Маркаколь. Большое количество озер находится в лесостепи и северной части степной зоны, наиболее крупными из которых являются Кургальджин, Челкар-Тенгиз, Большое Чебачье, Щучье, Селеты-Тенгиз.

Общий объем воды, находящейся в естественных водоемах, составляет 190 км^3 .

Минерализация воды в озерах Казахстана колеблется от $0,075$ до 335 г/дм^3 . В пресных озерах аккумулируется преимущественно мягкая или умеренно жесткая нейтральная вода, а в солоноватых и соленых озерах – очень жесткая, слабощелочная.

В пресных и солоноватых озерах можно разводить водоплавающую птицу и ондатру, создавать охотничьи хозяйства и заповедники. Они могут служить местами лечения и отдыха.

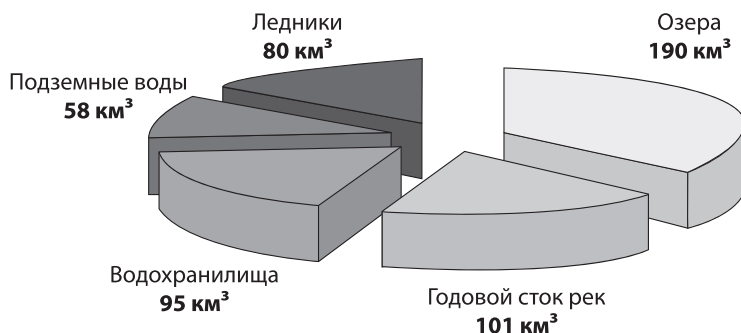
Водохранилища. В Казахстане насчитывается свыше 200 водохранилищ с общей емкостью более $95,5 \text{ км}^3$ (без учета прудов и малых водохранилищ). Более 50% водохранилищ имеют объем $1\text{--}5 \text{ млн м}^3$ воды. Наиболее крупные: Бухтарминское (на реке Иртыш) с полным объемом $49,0 \text{ км}^3$, Капшагайское (на реке Или) – $28,1 \text{ км}^3$, Шардаринское (на реке Сырдарья) – $5,2 \text{ км}^3$, Верхне-Тобольское и Каратомарское (на реке Тобол) – $0,82$ и $0,59 \text{ км}^3$ соответственно, Вячеславское и Сергеевское (на реке Ишим) – $0,4$ и $0,7 \text{ км}^3$ соответственно.

Суммарное воздействие всех регулирующих емкостей увеличивает годовой сток рек Казахстана в годы нормальной водности на 8 км^3 воды, а в маловодные годы – на 16 км^3 .

Наибольший объем обязательных попусков должен осуществляться по реке Иртыш, единственной судоходной реке в Казахстане. Для поддержания гарантированных глубин, необходимых для водного транспорта в навигационный период, осуществляется специальный транс-

Рисунок 1.15.

Запасы пресной воды
в Республике Казахстан.
Всего 524 км^3
(UNDP, 2004)



портный попуск в объеме $8,75 \text{ км}^3$, а также санитарный попуск – $4,3 \text{ км}^3$. В реке Тобол по санитарным условиям необходимо поддерживать расход не ниже $0,25 \text{ м}^3/\text{с}$ или $8 \text{ млн м}^3/\text{год}$.

Ледники. Основная масса ледников Казахстана в виде огромного ледяного пояса располагается на юге и востоке республики, где на высоту более 4 тыс. м над уровнем моря поднимаются горные хребты Тянь-Шаня, Джунгарского Алатау и Казахстанского Алтая.

На территории Казахстана насчитывается 2720 ледников, в том числе 1975 ледников с площадью $0,6 \text{ км}^2$ и более. Общая площадь оледенения в Республике Казахстан составляет $2033,3 \text{ км}^2$, общий объем ледников – 80 км^3 , что близко к величине годового стока рек.

Практически половина площади оледенения Республики Казахстан приходится на Джунгарский Алатау (1000 км^2), Заилийский и Кунгей Алатау ($660,7 \text{ км}^2$), Терской Алатау ($144,9 \text{ км}^2$), Казахстанский Алтай с Сауrom ($106,2 \text{ км}^2$) и хребты Киргизского и Таласского Алатау ($101,5 \text{ км}^2$).

Период таяния на ледниках составляет 2–2,5 месяца и приходится на тот период, когда для сельскохозяйственных культур требуется максимальное количество влаги. Таяние ледников Заилийского и Джунгарского Алатау дает до $1,5 \text{ км}^3$ воды в год.

Являясь в решающей мере продуктом климата, оледенение чутко реагирует на изменение последнего. Глобальное потепление обусловило значительное уменьшение масштабов оледенения на территории республики. Последние 45–50 лет площадь оледенения, например, на северном склоне Заилийского Алатау уменьшалась более чем на 30%. Если темпы сокращения объемов ледников сохранятся, то общий объем ледников на территории республики вскоре снизится до $63\text{--}65 \text{ км}^3$.

Каспийское море – крупнейший внутриматериковый бессточный водоем нашей планеты. Его водная поверхность занимает более 390 тыс. км^2 . Общая протяженность береговой линии – 7 тыс. км, в том числе в пределах территории Казахстана около 1600 км. В море впадают реки Волга, Кура, Урал, Терек, Сулак, Самур и ряд мелких притоков, расположенных на территории России, Азербайджана, Казахстана, Туркменистана, Ирана или на границах этих государств.

Для Каспийского моря характерны циклические колебания уровня, которые обусловлены, как правило, климатическими факторами. Амплитуда этих колебаний за последние 450–500 лет составляет около 7 м. Повышение уровня в основном обусловлено увеличением речного стока и осадков, выпадающих на его поверхность, уменьшением слоя испарения морской воды, а также в определенной мере и ограничением поступления морской воды в мелководный залив Кара – Богаз – Гол, где вода интенсивно испаряется.

Изменение уровня моря создает значительные социально-экономические проблемы для прикаспийских государств, в том числе и для Казахстана. Поэтому большое значение имеет всестороннее изучение гидрометеорологического режима Каспийского моря и прилегающей к нему территории.

Аральское море имело в 1950-е и 1960-е годы объем $1000\text{--}1100 \text{ км}^3$. В него впадают две крупнейшие реки региона Амударья и Сырдарья,

приток которых до 1960 года составлял 55–60 км³. Однако в связи с увеличением в последующие 20–30 лет безвозвратного изъятия вод рек на ирригационные цели оно значительно уменьшилось в объеме. В результате объем водной массы Аральского моря в 1987 году уменьшился до 400 км³ и море разделилось на Малое и Большое, а перепад уровней достигает 4 м. Малое море стало проточным водоемом, а Большое – замкнутым. Величина перетока воды из Малого Арала в Большой является результирующим баланса Малого Арала. В многоводные годы объем этого перетока составляет до 66% объема стока реки Сырдарья в море. Водный баланс Большого Арала остается отрицательным, в связи с чем его уровень постоянно понижается (приблизительно на 20 см в год).

Озеро Балхаш. Общая длина озера от юго-западной оконечности до восточного побережья составляет 600 км, максимальная ширина западного плеса около 70 км, восточного – 45 км. При отметке озера ~ 341 м площадь зеркала воды составила 17,2 тыс. км², объем – 94,7 км³. Площадь водосбора озера – 413 тыс. км², большая его часть находится на территории Казахстана, а верховья реки Или расположены на территории Китая. В озеро Балхаш в настоящее время впадает 5 постоянных водотоков: реки Или, Каратал, Аксу, Лепсы и Аягуз. Они формируют свой сток в горных областях Тянь-Шаня и частично (река Аягуз) в горах Тарбагатай и Чингиз-Тау. Река Или впадает в Западный Балхаш, остальные притоки – в Восточный Балхаш.

Водный баланс озера поддерживается стоком рек в объеме 23,8 км³, большую часть которого – 17,4 км³ – составлял сток реки Или и 6,4 км³ приходится на сток остальных рек. Из этого объема только 14,9 км³ достигает озера Балхаш. Остальная часть стока в объеме 8,9 км³ расходуется в естественной гидрографической сети.

Подземные воды. Подземные воды – это наиболее комплексное полезное ископаемое, играющее исключительно важную роль в развитии производительных сил страны и особенно в жизни людей. Они используются для хозяйственно-питьевого и производственно-технического водоснабжения, орошения сельскохозяйственных угодий и водопоя скота, лечебных целей, в качестве сырья для извлечения ряда ценных компонентов, как источник тепла и т.д.

В целом Республика Казахстан достаточно богата подземными водами, за счет которых возможно полностью обеспечить республику хозяйственно-питьевыми, техническими и другими водами в соответствии с потребностью населения, промышленности и сельского хозяйства. Однако распространение подземных вод, так же как и поверхностных, по площади весьма неравномерно. Ресурсы подземных вод Южного и Восточного Казахстана во много раз превышают потребность в воде регионов, в то время как Северные, Западные и Центральные области испытывают острый дефицит в подземных водах невысокой минерализации.

Особенностями подземных вод являются возобновление своих запасов и обладание временной качественной и количественной характеристиками, в зависимости от влияния на них природных и искусственных факторов.

На территории Республики Казахстан разведано 623 месторождения и участка подземных вод с суммарными запасами 43 383,5 тыс. м³/сут, в том числе по целевому назначению, тыс. м³/сут:

• хозяйственно-питьевое водоснабжение	16 838,4;
• производственно-техническое водоснабжение	2602,1;
• орошение земель	23 913,2;
• бальнеологические (минеральные воды)	29,8.

В зависимости от содержания растворенных минеральных веществ в Казахстане распространены пресные (с сухим остатком до 1 г/дм³), слабосоленоватые (от 1 до 3 г/дм³), соленоватые (от 3 до 5 г/дм³), сильносоленоватые (от 5 до 10 г/дм³), соленые (от 10 до 50 г/дм³) и рассолы (> 50 г/дм³).

По температуре подземные воды подразделяются на исключительно холодные (<0 °С), весьма холодные (0–4 °С), холодные (4–20 °С), теплые (20–37 °С), горячие (37–42 °С), весьма горячие (42–100 °С), исключительно горячие (> 100 °С).

Разведанные запасы представляют сравнительно небольшую часть прогнозных ресурсов подземных вод – около 27%, что свидетельствует о хорошей перспективе дальнейшего наращивания эксплуатационных запасов при продолжении поисково-разведочных работ на перспективных площадях.

Республика Казахстан богата минеральными водами. На ее территории разведано 45 месторождений, которые по химическому составу, бальнеологическим свойствам и лечебному значению подразделяются на: йодо-бромные (5 месторождений), кремнистые (4), радоновые (7), железистые (2) и без специфических компонентов (27). Кроме того, выявлено еще 251 перспективное проявление минеральных вод, из них: железистых – 7, радоновых – 27, кремнистых – 15, йодо-бромных – 68, радоново-кремнистых – 1, сероводородных – 1, мышьяковистых – 1, без специфических компонентов и свойств – 132.

Казахстан располагает значительными гидротермальными ресурсами, получившими распространение в пределах глубоких депрессий, сложенных осадочными образованиями. К ним относятся артезианские бассейны: Прикаспийский, Мангышлак-Устюртский, Тобольский, Иртышский, Торгайский, Сырдарьинский, Шу-Сарысуйский, Зайсанский, Илийский и Балхаш-Алакольский с подземными водами, температура которых превышает 30–40 °С (табл. 1.8). В отдельных депрессиях температура воды достигает 100 и более градусов. Естественные запасы гидротермальных ресурсов Казахстана оцениваются следующими величинами – 10 275 млрд м³ по воде, 679 820 млн Гкал по теплу и 97 115 млн т условного топлива.

Промышленные воды с высоким содержанием щелочных металлов и галогенов выявлены в Прикаспийском, Мангышлак-Устюртском, Шу-Сарысуском и Южно-Тургайском артезианских бассейнах. Слабая гидрогеологическая изученность водоносных комплексов, содержащих промышленные воды, не позволяет пока что точно оценить величину их ресурсов. Прогнозные запасы подземных вод с минерализацией

Таблица 1.8. Утвержденные запасы подземных вод в разрезе бассейнов, км³

Всего, км ³	в том числе по бассейнам:							
	Арало-Сырдарьинский	Балхаш-Алакольский	Иртышский	Ишимский	Нур-Сарысуиский	Тобол-Тургайский	Шу-Таласский	Урало-Каспийский
15,1	1,6	6,0	3,5	0,2	1,1	0,5	1,6	0,6

до 10 г/дм³ оцениваются в республике в объеме около 42 км³, из них пресных, с минерализацией до 1 г/дм³ – 10,5 км³.
Объем утвержденных, т.е. возможных к эксплуатации на современном этапе, пресных подземных водных ресурсов, составляет 15,1 км³. Уровень использования подземных вод пока невысок и составляет 11,3%, или 1,7 км³/год.

1.2.1.7. Водные ресурсы республики Таджикистан

Таджикистан – страна гор, они занимают 93% его территории (рис. 1.16). Горные системы Тянь-Шаня, Гиссаро-Алая и Памира разделены межгорными котловинами и долинами (Ферганская, Зарафшанская, Гиссарская, Вахшская и др.). Основным источником формирования водных ресурсов являются атмосферные осадки. Количество среднегодовых атмосферных осадков в стране составляет 691 мм и варьируется от менее 100 мм на юго-востоке до 2400 мм на леднике Федченко в центральной части страны.
Значительные запасы пресной воды в Таджикистане сосредоточены в ледниках и снежниках. Общая площадь ледников составляет около

Рисунок 1.16.
Горы и ледники
в Республике
Таджикистан



11 тыс. км², или 8% территории страны. Ледники с площадью до 1 км² составляют ~ 80%, а площадью более 1 км² – около 20% их общего количества.

Современные запасы пресной воды в горных ледниках оцениваются в 845 км³, т.е. в объеме, в 8 раз превышающем средний годовой суммарный сток всех рек страны.

Крупнейшей областью современного оледенения в регионе является Памир, площадь оледенения которого почти 7900 км², что в 3,5 раза превышает оледенение всего Кавказа. При одинаковой высоте снеговой линии – около 4,4–4,5 км над уровнем моря – оледенение Западного Памира (около 6400 км²) по площади в четыре раза превосходит оледенение Восточного Памира, что подтверждает крайне низкое увлажнение последнего. На Памире насчитывается 16 ледников протяженностью более 15 км и 7 ледников протяженностью свыше 20 км. Самый крупный ледник, – один из наиболее длинных ледников земного шара – ледник Федченко – имеет длину около 77 км и его площадь составляет 156 км².

Вторым по длине ледником Памира считается ледник Грумм-Гржимайло (длина 36,7 км), стекающий с Язгулемского хребта, восточнее хребта Академии наук и ледника Федченко. Он образует самостоятельную систему ледяных рек, дающих начало реке Танымас и другим притокам реки Бартанг.

Другой обширной ледниковой зоной является Гиссаро-Алай и Зеравшан. Общая площадь многочисленных ледников этой зоны вместе с фирновыми¹ полями составляет около 1500 км². Самый большой ледник здесь – Зеравшанский, длина которого 24,7 км. Его область питания лежит на высоте от 4200 до 5000 м, а язык спускается до 2780 м.

Высокогорный, резко пересеченный рельеф как фактор климато-гидрологических процессов и в первую очередь мощный конденсатор влаги обуславливает развитие на территории Таджикистана густой гидрографической сети. Здесь насчитывается 947 рек длиной более 10 км, из них 4 имеют протяженность более 500 км, 16 – длиной 100–500 км и более 10 тыс. малых рек имеют длину менее 10 км (всего в стране более 25 000 рек).

Все реки Таджикистана относятся к водным бассейнам рек Сырдарья, Амударья и Зеравшан.

По абсолютной водоносности самыми крупными реками Таджикистана являются реки Вахш, Зеравшан, Кафарниган и Пяндж (воды последней в пределах протекания в пограничной зоне Таджикистан–Афганистан относятся к территории обоих государств). Наиболее крупными трансграничными реками являются также Амударья, Сырдарья, Бартанг и Зеравшан.

Возобновляемый среднегодовой сток реки Амударья составляет около 78,5 км³. Крупными притоками Амударьи являются реки Вахш, Пяндж и Кафарниган, доля которых в общем объеме водных ресурсов

¹ Фирн (нем. *Firn* – прошлогодний, старый) – крупнозернистый уплотненный снег, состоящий из связанных между собой ледяных зерен. Является переходной стадией между снегом и льдом. Образуется в горных областях, расположенных выше снеговой границы, и в поляных странах.

этого бассейна составляет 82,5%. На северо-западе страны расположен другой приток, река Зеравшан, ее средний многолетний сток составляет 5,14 км³. В пределах Таджикистана используется только около 3% ее стока, остальной сток протекает на территорию Узбекистана и полностью разбирается на орошение и другие нужды экономики. Уже многие десятилетия Зеравшан не доходит до Амударьи.

Формируясь слиянием рек Вахш и Пяндж, река Амударья продолжает границу между Таджикистаном и Афганистаном вниз по течению, далее отделяет Узбекистан от Афганистана, затем протекает через Узбекистан и попадает на территорию Туркменистана и вновь, протекая по территории Узбекистана, впадает в Аральское море. Около 8% речного стока бассейна Амударьи формируется на территории Афганистана и около 3,5% – на территории Ирана и Туркменистана. На территории Узбекистана формируется около 6% речного стока бассейна Амударьи (табл. 1.9).

Возобновляемый среднегодовой сток реки Сырдарья составляет чуть более 37 км³. Основной сток рек бассейна Сырдарьи формируется на территории Кыргызстана – около 78%, далее Сырдарья протекает по территории Узбекистана и Таджикистана и оканчивается на территории Казахстана впадением в Северный Арал. На территории Узбекистана формируется около 15% речного стока Сырдарьи, в Казахстане – около 6% и в Таджикистане – около 1%.

Суммарный годовой сток рек в различные по водности года колеблется от 25 до 68 км³; из этого объема в пределах Таджикистана формируется в лучшие годы 52–53 км³ (в бассейнах рек Амударьи – 50,5 км³, Сырдарьи – 0,7 км³). При этом объем водозаборов составляет 13 км³, т.е. только четверть речного стока используется для национального водопотребления, остальная его часть поступает на территории сопредельных государств.

Кроме богатых речных ресурсов, на территории Таджикистана сосредоточено около 72% всех озер бассейна Амударьи. В Таджикистане

Таблица 1.9. Основные характеристики главных рек Таджикистана (ММиВР РТ, Душанбе 2010)

Название реки	Протяженность, км	Среднемноголетний сток, км ³ /год
Пяндж	Ствол	921
	С притоками	11 503
Вахш	Ствол	524
	С притоками	23,7
Кофарниган	Ствол	387
	С притоками	1757
Зарафшан	Ствол	877
	С притоками	6080
Сырдарья	Ствол	2212
	На территории Таджикистана	192
Всего	На территории Таджикистана	28 500
		64,0

имеется свыше 1300 озер, в которых сосредоточено 46,3 км³ воды, в том числе более 20 км³ пресной. Водная поверхность озер занимает 1005 км², что составляет порядка 1% территории республики. Генезис озер имеет в основном тектонический, ледниковый, карстовый характер. Наибольшее распространение имеют озера ледникового и обвального происхождения. Озера ледникового происхождения широко распространены на Северном и Восточном Памире. Среди них самые высокогорные озера – Чапдара (4529 м), Каракуль (3914 м), Зоркуль (4126 м), Турумтайкуль (4213 м) и др. Ледниковое происхождение имеют также Куликалонские озера, Хазор – Чашма и Искандаркуль. Завальные озера широко распространены в высокогорьях центральной и восточной части Таджикистана. К ним относятся Маргузорские озера, Сарезское озеро и Яшилкуль. Озера питаются в основном за счет таяния ледников и снежников.

Длина озера Сарез – 55,8 км, абсолютная высота зеркала озера над уровнем моря – 3263 м; максимальная ширина озера – 3,3 км; средняя ширина – 1,44 км; максимальная глубина – 505,6 м; средняя глубина – 201,8 м; периметр берегов озера – 161,9 км; площадь поверхности озера – 79,64 км²; величина притока – 47,1 м³/сек; максимальное сезонное колебание уровня поверхности озера – 12 м; начало фильтрации – апрель 1914 года; достижение максимального уровня – 1978 и 1994 годы (около 3270 м); испарение с поверхности озера – 2,1 м³/сек; максимальное увеличение уровня – 20 см/год; максимальный объем воды – 16,74 км³.

Озера Таджикистана размещены неравномерно. Условия для их образования наиболее благоприятны в высокогорных районах, характеризующихся замедленным стоком, наличием многолетней мерзлоты. В горах большинство озерных котловин возникло в результате тектонических процессов, деятельности ледников или обвалов. Наиболее крупные озера, особенно завального и тектонического происхождения (Сарезское,

Рисунок 1.17.

Озеро Сарез
в Республике
Таджикистан



Зоркуль, Каракуль, Яшилкуль и др.), распространены в основном на Восточном Памире в бассейнах рек Бартанга, Памира, Гунта. Общая площадь водного зеркала этих озер равна 634,42 км², т.е. 90,7% площади всех озер Памира и Памиро-Алтая.

Глубина озера Искандаркуль достигает 50 метров. Предполагается, что оно образовалось после обвала, произошедшего до XIII века, в результате чего была перегорожена река Аличур, что и послужило толчком к образованию озера. Подтверждением данной версии являются расшифрованные арабские надписи на скалах над озером.

Всего в Таджикистане насчитывается около 200 озер общей площадью зеркала 716 км² (0,5% территории республики) и общим объемом воды в 46,5 км³. В абсолютном большинстве (1730 единиц) озера представлены водоемами малых форм с площадью зеркала менее 0,11 км² каждое.

В горах на высоте свыше 1000 м насчитывается 1449 озер общей площадью 702,0 км². Больше всего озер, как по количеству (585), так и по занимаемой ими площади (640 км²), расположено на высоких плоскогорьях и в речных долинах Восточного Памира. Наиболее крупное из них – бессточное горько-соленое озеро Каракуль площадью 364 км² и глубиной до 236 м. По мнению специалистов, вода озера первоначально была пресной, а затем начала осолоняться за счет растворения соленостных пород. В ней содержатся соли NaCl, KCl, Na₂SO₄, MgSO₄ и др. Кроме Каракуля, к ледниковым озерам можно отнести многие озера Памира: Чапдара – на высоте 4529 м, Зоркуль – 4126 м, Турамтайкуль – 4213 м и т.д. На Шугнанском хребте имеется так называемое озерное плато, на котором на высоте 4100–4200 м находятся сотни мелких и средних по размеру глубоких озер, оставшихся в котловинах после ухода ледников. Широко известное своей красотой озеро Искандаркуль в бассейне реки Зеравшан имеет также ледниковое происхождение; оно расположено в лесистой местности среди гор на высоте 2200 м, его площадь составляет

Рисунок 1.18.

Искандаркуль –
горное озеро
в Республике
Таджикистан



Таблица 1.10. Водные ресурсы Таджикистана

Ледники	845 км ³ /год (объем), 11 146 км ² (площадь)
Речной сток	64 км ³ /год (55,4% стока бассейна Арала), 947 (количество), 30 000 км (общая длина)
Озера	46,3 км ³ /год (объем), 705 км ² (площадь), 1300 (количество)
Водохранилища	15,34 км ³ /год (объем), 7,63 км ³ — 13% стока бассейна Аральского моря (полезный), 664 км ² (площадь)
Подземные воды	18,7 км ³ /год (2,9 км ³ — эксплуатационные ресурсы)
Возвратные воды	3,5–4,0 км ³ /год (3,0 км ³ — коллекторно-дренажные, 0,5 км ³ — коммунально-бытовые)

около 3,5 км², а максимальная глубина – 72 м. Завальные озера широко распространены в высокогорьях Центральной и Восточной части Таджикистана. К этому типу относятся такие крупные озера Памира, как Сарезкое и Яшилькуль.

Таджикистан богат подземными водами, имеющими почти повсеместное распространение. Возобновляемые ресурсы подземных вод Таджикистана составляют 6 км³, из них 3 км³ гидравлически связаны с поверхностным стоком. В бассейне реки Сырдарья на территории Таджикистана 60% подземных вод участвуют в формировании стока рек, в бассейне реки Амударья – 20%. Общие ресурсы подземной пресной воды (минерализация менее 1 г/дм³) составляют более 51,2 млн м³ в сутки. Из них эксплуатационные запасы – 7,6 млн м³ в сутки, или 14,8%.

Из этого ресурса используется порядка 65% (1,93 млн м³ в год.) Однако, несмотря на обилие запасов питьевой воды, Таджикистан остается страной со слабо развитым водоснабжением населения, особенно в бассейне реки Сырдарья (Согдийская область) ощущается ее дефицит.

Среднегодовое количество объемов возвратных вод составляют порядка 2,2 км³/год. Объемы коллекторно-дренажных вод оцениваются, как незначительные. Запасы пресных и слабозасоленных вод сосредоточены в 1300 озерах (46,3 км³).

В Таджикистане эксплуатируется 9 крупных водохранилищ с общим объемом аккумулирующих емкостей около 15,3 км³. Крупнейшим из них является Нурекское водохранилище. Максимальные показатели водозабора (около 14 км³/год) и использования воды (около 11 км³/год) были достигнуты в 1980–1990-х годах. Однако в последние годы объемы водозабора уменьшились до 9,5–10 км³/год.

Одной из основных задач водного хозяйства в республике является рациональное использование водных ресурсов по всем отраслям и природно-экономическим зонам.

На нужды сельского хозяйства ежегодно расходуется примерно 93% всего объема водопотребления и почти 24% объема речного стока республики. Доля промышленности и коммунального хозяйства республики сравнительно небольшая и составляет соответственно 3,1% и 1,8%. На долю орошаемого земледелия приходится почти 85% объема водопотребления в сельском хозяйстве и 70% полного водозабора в Республике Таджикистан.

1.2.1.8. Водные ресурсы Кыргызской Республики

Кыргызстан – типично горная страна, 94% территории которой расположена на отметках свыше 1000 м над уровнем моря. По удельным показателям запасов водных ресурсов на душу населения занимает второе место в Центральной Азии. Общая площадь ледников составляет более 8 тыс. км², или 4,2% территории страны. Современные запасы пресной воды в горных ледниках оцениваются в 650 км³ (рис. 1.19).

На территории Республики насчитывается более 3500 рек, принадлежащих к водным бассейнам рек Сырдарья, Амударья, Чу, Талас, Или, Тарим и озера Иссык-Куль. Наиболее крупными трансграничными реками являются Сырдарья, Нарын, Карадарья, Чу, Талас, Чаткал, Сарыджаз, Чон-Изен-Гибуш. Суммарный годовой сток рек в различные по водности годы колеблется в пределах от 44 до 50 км³ (с учетом возвратных вод) (табл. 1.11).

Подавляющее большинство поверхностных вод формируется на территории страны, однако не более четверти речного стока ежегодно используется для нужд национального водопотребления, остальная его часть поступает на территории сопредельных государств. Объемы коллекторно-дренажных вод оцениваются как незначительные и составляют около 1,3 км³/год (рис. 1.20). Достоверные сведения о ежегодных

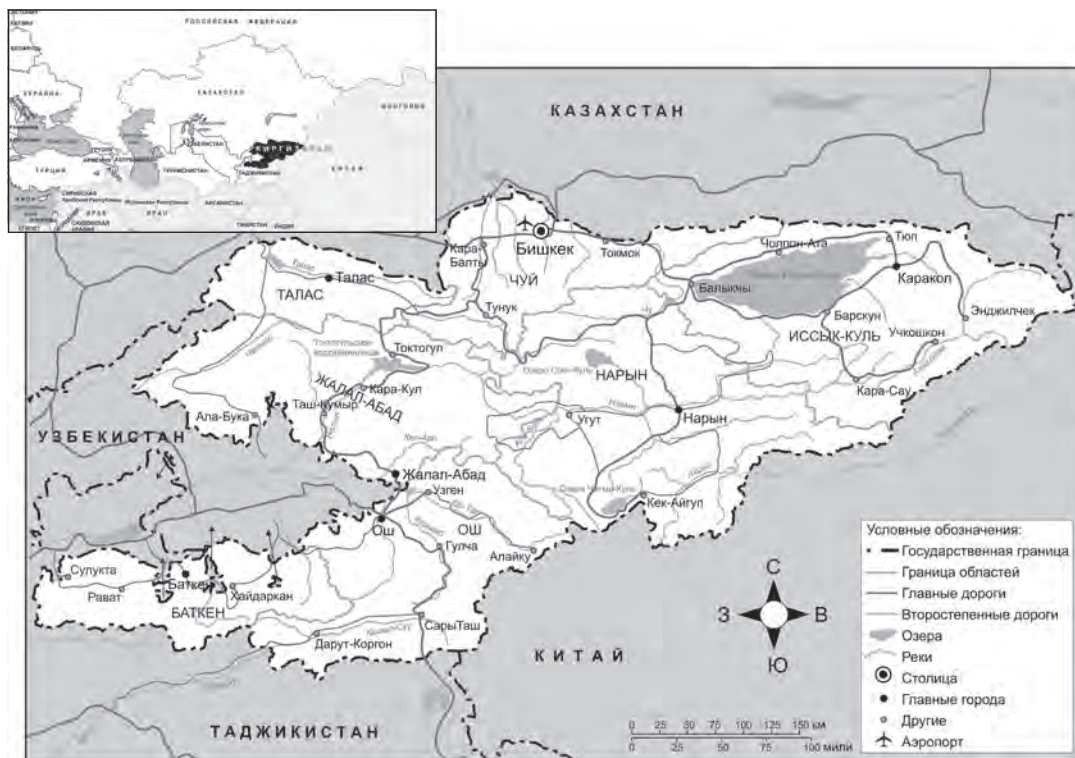


Рисунок 1.19.

Карта Кыргызстана (ООН, 2009)

Таблица 1.11. Расчетные показатели среднегогодового поверхностного стока, формирующегося на территории Кыргызской Республики в разрезе водных бассейнов

Наименование водных объектов (бассейнов)	Среднегогодовой сток воды по бассейну всего, км ³	Среднегогодовой сток воды по бассейну, формирующийся на территории Кыргызстана, км ³
р. Сырдарья	46,04	27,40
р. Амударья	93,42	1,93
р. Чу	6,64	5,00
р. Талас-Асса	1,84	1,74
р. Или-Кар-Кыра	0,36	0,36
оз. Иссык-Куль	4,65	4,65
р. Тарим	6,15	6,15
Итого	159,10	47,23

объемах возвратных вод в течение последних 20 лет в Кыргызстане отсутствуют. Запасы пресных и слабозасоленных водных ресурсов, сосредоточенных в озерах, преимущественно в озере Иссык-Куль, оцениваются в 1745 км³ и составляют около 71% запасов национальных водных ресурсов.

На территории страны выявлено 106 месторождений пресных подземных вод, из которых только 44 изучены. Эксплуатационные запасы этих вод оцениваются в 6,1 млн м³/сут, прогнозные запасы – примерно в 11–13 млн м³/сут. Общий потенциал подземных вод в Кыргызстане изучен недостаточно.

В Кыргызстане ныне эксплуатируются многочисленные водохранилища с общим объемом аккумулирующих емкостей свыше 22 км³. Крупнейшими из них является водохранилище Токтогульской ГЭС, а также Орто-Токойское, Кировское и Папанское водохранилища ирригационного назначения (табл. 1.12).

В целом, за исключением локальных зон в южных регионах, Кыргызская Республика обеспечена запасами питьевой воды на долгосрочную перспективу.

Рисунок 1.20.

Водный фонд Кыргызстана

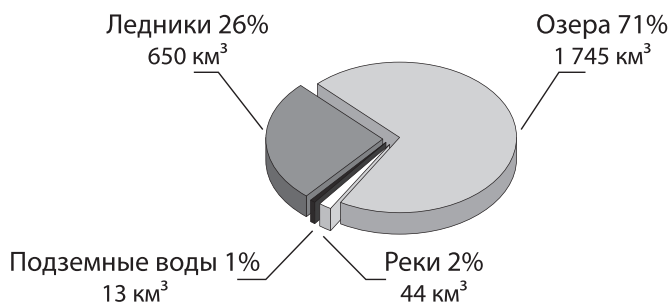


Таблица 1.12. Крупные гидротехнические сооружения Кыргызстана

Название гидроузла	Год завершения стр-ва	Река/ Бассейн	Назначение гидроузла	Наибол. высота плотины, м	Длина по гребню, м	Объем водохранилища, млн м ³	Установл. мощность эл. станции, тыс. кВт
Ала-Арчинский русловой	1986	Ала-Арча/Чу	Орошение	35	2 100	90	–
Ала-Арчинский наливной	1966	Ала-Арча/Чу	Орошение	24,5	6 000	51	–
Атбашинский	1970	Атбаши/ Нарын/ Сырдарья	Энергетика	79	55	9	40
Базар-Курганский	1962	Кара-Ункур/ Сырдарья	Орошение	25	2 400	22,5	–
Иссык-Атинский	1979	Иссык-Ата/ Чу	Орошение	31	492	3	–
Кара-Буринский	2005	Кара-Бура/ Талас	Орошение	49	250	17	–
Кассансайский	1968	Кассансай / Сырдарья	Орошение	64	210	165	–
Кировский (рис. 1.21)	1975	Талас	Орошение Водоснабжение	86	258,5	570	–
Курпсайский	1983	Нарын/ Сырдарья	Энергетика	113	364	370	800
Найманский	1966	Кыргыз-Ата	Орошение	40,5	265	39,5	–
Орто-Токойский	1962	Чу/Чу	Орошение	52	365	470	–
Папанский	1985	Акбура/ Сырдарья	Орошение Водоснабжение	100	90	260	–
Сокулукский	1968	Сокулук/Чу	Орошение	22,5	3 000	11,5	–
Спартак	1978	Ак-Суу/ Чу	Орошение	15	2 600	22,8	–
Ташкумырский	2001	Нарын/ Сырдарья	Энергетика	75	336	140	450
Токтогульский	1978	Нарын/ Сырдарья	Энергетика Орошение	215	292,5	19 500	1200
Торт-Гульский	1971	Исфара	Орошение	Зап 34 Вос 20	Зап 1090 Вос 540	90	–
Торт-Кульский водоем	1963	Тон	Орошение	19	380	1,4	–
Уч-Курганский	1962	Нарын/ Сырдарья	Орошение Энергетика	36 27	223,9 2 882	56,4	180
Шамалдысайский	2002	Нарын/ Сырдарья	Энергетика	37	238,5	39	240
Камбаратинский-1	Под-ка стр-ва	Нарын/ Сырдарья	Энергетика	275	280	4 650	1 900
Камбаратинский-2	Стадия стр-ва	Нарын/ Сырдарья	Энергетика	60	190	70	360

Рисунок 1.21.

Плотина Кировского
водохранилища
на реке Талас



1.2.1.9. Водные ресурсы Российской Федерации

Российская Федерация принадлежит к числу государств, наиболее обеспеченных водными ресурсами. Среднегодовое возобновляемые водные ресурсы России составляют 10% мирового речного стока (2-е место в мире после Бразилии) и оцениваются в 4,3 тыс. км³ в год.

В целом по стране обеспеченность водными ресурсами составляет 30,2 тыс. км³ на человека в год. Оценка запасов водных ресурсов в Российской Федерации приведена в табл. 1.13.

Большая часть возобновляемых водных ресурсов Российской Федерации (95,8%) формируется в пределах России, и часть (4,2%) воды поступает с территорий сопредельных государств. В табл. 1.14 приведены данные о ресурсах речного стока по отдельным речным бассейнам.

В табл. 1.15 показаны объемы воды в крупнейших озерах.

Водные ресурсы Российской Федерации характеризуются значительной неравномерностью распределения по территории страны. На освоенные районы европейской части страны, где сосредоточено более 70% населения и производственного потенциала, приходится не более 10% водных ресурсов.

Таблица 1.13. Оценка запасов водных ресурсов Российской Федерации
(Минприрод РФ, 2013)

Ресурсы	Средний многолетний объем (возобновление), км ³ /год	Статические запасы, км ³
Речной сток	4270	–
Озера	532	26 600
Болота	1000	3000
Ледники	110	39 890
Подземные воды	869	28 000
Почвенная влага	3500	–
Всего	8384	> 97 000

Таблица 1.14. Ресурсы речного стока по отдельным речным бассейнам Российской Федерации (Минприрод РФ, 2013)

Речной сток	Площадь бассейна, тыс. км ²	Среднее многолетнее значение водных ресурсов, км ³ /год	Водные ресурсы 2012 года, км ³ /год	Отклонение от среднемноголетнего значения, %
Северная Двина	357	101,0	120,0	18,8
Печора	322	129,0	142,2	10,2
Волга	1360	238,0	239,0	0,4
Дон	422	25,5	16,4	-35,7
Кубань	57,9	13,9	9,8	-29,5
Терек	43,2	10,5	10,7	1,9
Обь	2990	405,0	299,9	-26,0
Енисей	2580	635,0	497,1	-27,1
Лена	2490	537,0	677,4	26,1
Колыма	647	131,0	144,4	10,2
Амур	1855	378,0	376,2	-0,4

Таблица 1.15. Объемы воды в крупнейших озерах Российской Федерации, км³ в год (Росстат, 2013)

Озера	Объем воды на 1.01.2013 г.	Среднемноголетние запасы воды
Байкал	23 000	23 000
Ладожское	911	911
Онежское	293	292
Ханка	19,3	18,4

В маловодные годы дефицит воды наблюдается в районах интенсивной хозяйственной деятельности в бассейнах рек Дон, Урал, Кубань, Иртыш, а также на западном побережье Каспийского моря. Ресурсный потенциал подземных вод на территории Российской Федерации составляет почти 400 км³/год. Общее количество запасов подземных вод, пригодных для использования (питьевого и хозяйственно-бытового, производственно-технического водоснабжения, орошения земель и обводнения пастбищ), составляет около 34 км³/год.

Обеспеченность территории Российской Федерации запасами подземных вод, которые могут использоваться для питьевого и хозяйственно-бытового водоснабжения, также неравномерна. Подземными водами, качество которых соответствует гигиеническим нормативам, недостаточно обеспечены Мурманская, Курганская, Омская, Новгородская, Ярославская области, отдельные районы Архангельской, Ростовской, Тюменской областей, Республики Калмыкия и Ставропольского края.

Забор воды из природных источников (включая морскую воду) составил в 2012 году 72,1 км³, или около 2% возобновляемых ресурсов, по ряду речных бассейнов он достигал 50% и более. Свыше 90% общего

Таблица 1.16. Показатели, характеризующие экоинтенсивность использования воды в Российской Федерации (Минприрод РФ, 2013)

Показатель	2010	2011	2012
Забор воды на душу населения, м ³ /чел.	446,61	421,84	410,19
Забор воды на единицу ВВП (ВВП в текущих ценах, млн руб.), м ³ /млн руб.	1693,0	1333,2	1298,99

Таблица 1.17. Показатели, характеризующие использование пресной воды на хозяйственные и хозяйственно-бытовые нужды в Российской Федерации (Минприрод РФ, 2013)

Показатель	2010	2011	2012
Объем пресной воды, используемой на питьевые и хозяйственно-бытовые нужды, млн м ³	9572,2	9411,66	9023,67
Доля населения, использующего централизованное водоснабжение, %	67,58	67,99	67,7
Потребление воды на душу населения при централизованном водоснабжении, м ³ /чел.	103,75	96,76	92,99

объема использования водных ресурсов приходится на тепловую и атомную энергетику (37%), агропромышленный комплекс (24%), а также жилищно-коммунальное хозяйство (18%), добывающую и обрабатывающую промышленность (12%). В табл. 1.16 приведены некоторые показатели, характеризующие экоинтенсивность использования воды.

Как видно из табл. 1.16, потребление воды на единицу ВВП в последние годы снижается, что говорит об улучшении ситуации в области рационального водопользования. Вместе с тем водоемкость валового внутреннего продукта Российской Федерации составляет около 2,4 м³/тыс. рублей (2007 год), значительно превышая аналогичные показатели стран с развитой экономикой. Предполагается, что в результате осуществления Водной стратегии Российской Федерации на период до 2020 года (принята в 2009 году) данный показатель в 2020 году снизится на 42% и составит 1,4 м³/тыс. рублей (в ценах 2007 года). В табл. 1.17 приведены некоторые показатели, характеризующие использование пресной воды на хозяйственные и хозяйственно-бытовые нужды.

1.2.1.10. Водные ресурсы республики Молдова

Молдова небогата поверхностными водами. Это объясняется тем, что осадков здесь выпадает сравнительно немного, а испарение сильное. Сказывается и влияние пересеченного рельефа: овраги и балки сильно дренируют местность. Проблема правильного использования и охраны водных ресурсов и изыскания новых источников является важной для густонаселенной Молдовы.

Естественные скопления воды занимают в республике всего 62,2 км² с объемом 200–220 млн м³. Во внутренних прудах и водохранилищах

содержится около 800 млн м³ воды. Вся водная площадь занимает около 1% территории.

Роль водных ресурсов в Молдове – это фактор обеспечения продовольственной безопасности и потребностей человека в воде, источник генерирования доходов и основа экономической деятельности, среда для отдыха и туризма, источник гидроэнергии, пути водного транспорта, среда для биоразнообразия и функционирования водных и околотоводных экосистем. Наконец водоемы являются реципиентом и очистителем сточных вод и загрязнителей.

В Молдове мало крупных речных артерий, несущих большие массы воды, зато довольно много средних и мелких рек (табл. 1.18). Поэтому речная сеть напоминает дерево с густой и сложной системой ветвления. В составе речной сети 3085 постоянных и временных водотоков; из них только 240 имеют длину более 10 км и лишь восемь рек – Днестр, Прут, Реут, Икель, Бык, Ботна, Ялпуг и Когильник – более 100 км.

Кроме двух транзитных рек – Днестра и Прута, несущих свои воды с украинских Карпат, все реки Молдовы питаются за счет местного стока. Он составляет в среднем на юге республики 20–30 мм в год, в центре – 40–50 мм и на севере – 60–70 мм.

Все молдавские реки принадлежат к бассейну Черного моря и почти все, следуя общему уклону поверхности, текут с северо-запада на юго-восток. Мелкие притоки имеют различные направления, но все же рек, текущих на север и запад, почти нет.

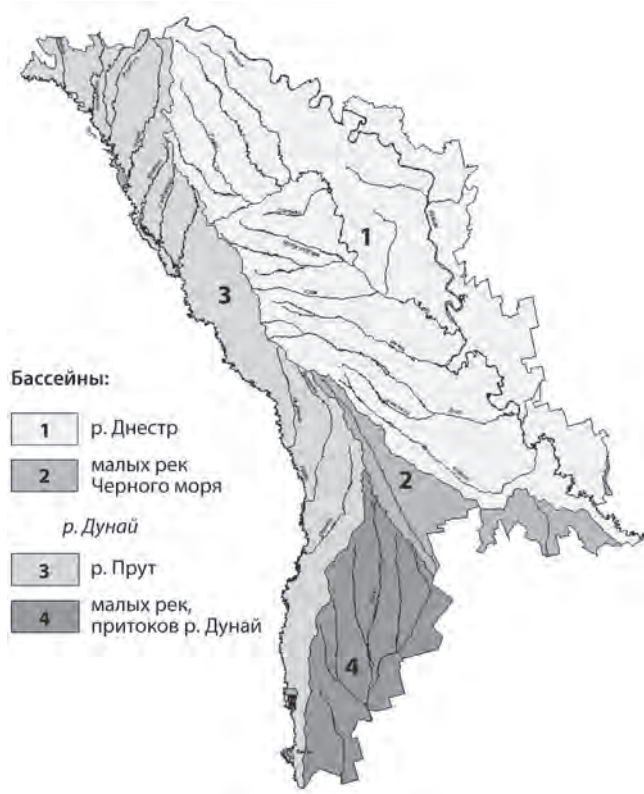
Все естественные водотоки Молдовы, принадлежа к бассейну Черного моря, относятся к трем бассейнам – рек Прут и Дунай; Днестра и рек, непосредственно впадающих в Черное море (рис. 1.22). В целях управления ими в рамках Агентства по водным ресурсам “Апеле Молдовей” созданы два бассейновых управления (Днестровское – на карте управляемая территория показана цифрой 1, и Прутско-Дунайское – территория указана цифрами 2–4). Помимо этого, постановлением Правительства Молдовы в 2014 году созданы бассейновые советы, куда вошли представители региональных властей, центральных ведомств и

Таблица 1.18. Основные реки Молдовы (длиной более 100 км)

Название реки	Длина, км		Площадь, км ²		Общее падение, м	Расход воды в низовьях, м ³ /с	Объем годового стока, км ³
	общая	в пределах страны	бассейна общая	в пределах страны			
Днестр	1352	657	72 100	19 070	759	318,00	10,000
Прут	989	695	27 500	7 990	2058	150,00	2,400
Реут	286	286	7 760	7 760	168	5,99	0,189
Икель	101	101	814	814	223	0,51	0,016
Бык	155	155	2 040	2 040	175	1,08	0,034
Ботна	152	152	1 540	1 540	220	0,47	0,015
Когильник	243	125	3 910	1 380	230	–	–
Ялпуг	142	135	3 280	3 223	153	–	–

Рисунок 1.22.

Деление Республики Молдова
по речным бассейнам



профильных общественных объединений. Предполагается, что на малых реках будут созданы подбассейновые советы в составе местных властей, экологического инспектората и неправительственных организаций. На отдельных малых реках такие советы уже созданы и успешно действуют, опираясь на местные инициативы.

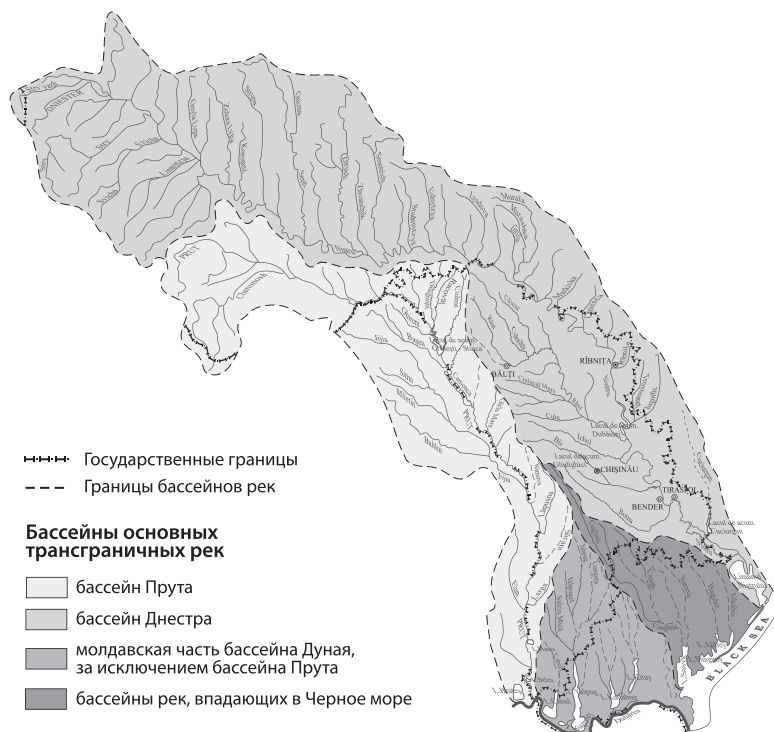
Из территории Молдовы на бассейн Днестра приходится 57%, а на бассейн Дуная, включая Прут, – 35% (сам Прут – 24% и бассейны рек Кагул и Ялпут, текущих в Дунай, – 11%). К бассейнам рек, текущих непосредственно в Черное море через украинскую территорию, относится 6% территории Молдовы. При этом среди трансграничных рек (рис. 1.23), несущих воды в Молдову, Днестр приносит 78%, а Прут – 21%. Из них 3–5 км³ предназначены для Молдовы. Формирующиеся на территории страны водные ресурсы составляют менее 1 км³ (до 10%). Местные подземные ресурсы составляют 1,1–1,2 км³.

Естественные скопления воды занимают в республике всего 62,2 км² с объемом 200–220 млн м³. Еще примерно 250 км² приходится на искусственные пруды и водохранилища, в которых содержится около 800 млн м³ воды. Вся водная площадь занимает около 1% территории.

Годовой сток *Днестра* в среднем составляет 10 км³. Для Днестра характерны летние паводки. Поскольку в настоящее время на реке сооружены три плотины гидроэлектростанций с водохранилищами, при правильном управлении они способны сглаживать паводки, однако это

Рисунок 1.23.

Бассейны основных
трансграничных рек



происходит не всегда и последние серьезные наводнения на Днестре наблюдались в 2008 и 2010 годах. Ущерб от наводнения 2008 года составил около 120 млн долларов.

Литература к разделу 1.2.1

- GRIDA-UNEP, 2012. GRID-Arendal. <http://www.grida.no/graphicslib>
http://belstat.gov.by/homep/ru/indicators/statistics_for_schoolers/05.pdf
http://minpriroda.gov.by/dfiles/000597_60789_part_4.pdf
<http://water.usgs.gov/edu/earthwherewater.html>
http://www.cawater-info.net/review/legal_kz.htm
 JRC, 2012: Joint Research Centre. <https://ec.europa.eu/jrc/en>
 Revenga, 2000 в фактах и тенденциях – Вода, Всемирный совет предпринимателей по устойчивому развитию. Revenga, 2000 in Facts and Trends – Water, World Business Council of Sustainable Development, 2006.
 Shiklomanov I., 1993. World fresh water resources; Chapter in: Water in Crisis: A Guide to the World's Fresh Water Resources, Editor Peter H. Gleick, Oxford University Press, New York.
 Statistics Norway, 2009: Natural Resources and the Environment. Statistics Norway. <http://www.ssb.no/a/english/publikasjoner/pdf/sa109/sa109.pdf>
 Statistics Norway, 2012. <http://www.ssb.no/a/english/publikasjoner/pdf/sa109/sa109.pdf>
 UNDP, 2004: Водные ресурсы Казахстана в новом тысячелетии. http://www.undp.kz/library_of_publications/files/2496-24188.pdf
 UNECE, 2007. Безопасность плотин в Центральной Азии: создание потенциала и региональное сотрудничество, ООН, Женева. http://www.unece.org/fileadmin/DAM/env/water/publications/documents/Water_Series_Publication5_r.pdf
 UNECE, 2010. Второй Обзор результативности экологической деятельности Кыргызстана, Женева. <http://www.unece.org/?id=14802&L=2>

- UNECE, 2013. Национальный диалог по водной политике в Кыргызстане в сфере интегрированного управления водными ресурсами, 2013. Процесс и результаты за 2008–2013 годы. Бишкек. http://www.unece.org/fileadmin/DAM/env/water/meetings/NPD_meetings/2013/Kyrgyzstan/pb_rus.pdf
- Бабаев А.Г., 2009. Трансграничные проблемы в бассейне Амударьи // Трансграничные проблемы стран СНГ. Москва.
- Бояркина О.А., 2011. Управления водными ресурсами в центральноазиатском регионе. Институт водных проблем РАН.
- Брошюра Министерства мелиорации и водных ресурсов Республики Таджикистан, Душанбе, 2010.
- Евростат, 2013: Water statistics. http://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Water_statistics
- Издание Министерства мелиорации и водных ресурсов Республики Таджикистан, Душанбе, 2010.
- Картографическая секция ООН, 2009.
- Кыргызстан-2025, 2013. Стратегии и сценарии развития. Институт стратегических исследований при президенте Кыргызской Республики, Бишкек.
- Минприрод РФ, 2013: Государственный доклад “О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2012 году”. Москва, с. 15. <http://www.mnr.gov.ru/upload/iblock/cef/gosdoklad%20za%202012%20god.pdf>
- Росстат, 2013. Российский статистический ежегодник. Стат. сб. Москва, с. 64.
- Состояние окружающей среды Республики Беларусь: нац. доклад / М-во природ. ресур. и окружающей среды Республики Беларусь, 2010, гос. науч. учр-е “Ин-т природопользования Нац. Академ. наук Беларуси”. Минск: Белтаможсервис, 150 с. http://www.minpriroda.gov.by/uploads/files/000597_79443_part_0.pdf
- Справочные материалы Гидрометеослужбы Республики Таджикистан, 2012.
- Шакиржанов Р., 2010. Вода в Центральной Азии – геополитический кризис в перспективе?

1.2.2. КРУГОВОРОТ ВОДЫ В ПРИРОДЕ

Три четверти поверхности земного шара покрыто водой. Водную оболочку Земли называют гидросферой. Гидросфера представляет собой совокупность всех вод земного шара – поверхностных, подземных, вод ледников и снегового покрова. В состав гидросферы входит вода, содержащаяся в атмосфере, которая играет важную роль в общем круговороте вод. Основными элементами гидросферы являются объекты, где сосредоточена вода (океан, море, озеро, река, водохранилище, пруд, болото, канал, водоносный горизонт).

Круговорот воды в природе представляет собой непрерывный процесс перемещения воды на Земле (в атмосфере, гидросфере и земной коре), сопровождающийся ее фазовыми превращениями и имеющий более или менее выраженный циклический характер. Он является самым значительным по переносимым массам и по затратам энергии круговоротом на Земле и включает испарение воды с водной поверхности мирового океана и суши, перенос водяных паров воздушными течениями, конденсацию и возврат воды в виде атмосферных осадков в океан (малый, или океанический, круговорот) или на сушу, где часть ее стекает через реки обратно в океан (большой круговорот).

Различают местный, или внутриматериковый, круговорот, при котором принимается во внимание вода, испарившаяся с поверхности суши и вновь выпавшая на сушу в виде атмосферных осадков. Совокупность

взаимосвязанных процессов, которая составляет замкнутый кругооборот воды в течение определенного промежутка времени, называют гидрологическим циклом.

Движущей силой глобального круговорота воды на Земле является солнечная энергия и сила тяжести. Около трети всей поступающей на Землю солнечной энергии затрачивается на приведение в движение круговорота воды. С поглощением (выделением) тепла происходит испарение, конденсация водяных паров, таяние, замерзание и другие фазовые переходы воды. Под влиянием силы тяжести происходит выпадение атмосферных осадков, движение поверхностных и подземных вод, которое может использоваться для выработки энергии (гидроэнергетика).

Круговорот воды, особенно поверхностный и подземный сток на суше, определяет гидрогенную миграцию веществ, которая помимо переноса сопровождается процессами растворения, кристаллизации, осаждения и ионного обмена, окислительно-восстановительными реакциями. Таким образом, с круговоротом воды, вызываемым потоком солнечной энергии, связаны круговороты многих химических элементов и их соединений. В большом круговороте воды заметное участие принимают живые организмы, экосистемы. Растения перехватывают часть осадков и способствуют испарению влаги до того, как она попадет на землю. Почвенная влага всасывается корнями растений, участвует в обмене веществ и затем испаряется из листьев (транспирация). Вместе с испарением с поверхности почвы транспирация составляет суммарное испарение, или эвапотранспирацию. Уровень перехвата и транспирации составляет более 40% объема испарения на суше.

Круговорот воды характеризуется водным балансом. Количественные оценки содержания воды в “резервуарах” (океаны, ледники и др.), а также потоков воды, вовлеченных в глобальный круговорот воды, представленные в различных источниках, отличаются (в табл. 1.19 приведены средние значения запасов воды в природных объектах).

На рис. 1.24 приведена характеристика потоков глобального круговорота воды. Сопоставляя количественную оценку потоков воды, включенных в круговорот, можно отметить несколько его особенностей.

Океан теряет из-за испарения больше воды, чем получает с осадками. Баланс воды в Мировом океане поддерживается за счет ее поступления с речным стоком. Разница в величинах испарения и осадков на поверхности Мирового океана составляет 47 тыс. км³ воды в год. Этот же объем воды ежегодно возвращается в океан с речным (41,7 тыс. км³), подземным, не дренируемым (2,2 тыс. км³) стоком и в виде ледникового стока (3,0 тыс. км³) в виде айсбергов и талых вод. На суше наблюдается противоположная ситуация. Значительная часть осадков, поддерживающих экосистемы суши, в том числе большинство агроэкосистем, производящих пищу для человека, состоит из воды, испаренной с поверхности океана. В материковом звене ежегодно участвует 72 тыс. км³ воды, равные величине испарения с поверхности вод суши. Из которых около 30 тыс. км³ (42%) приходится на транспирацию растительным покровом.

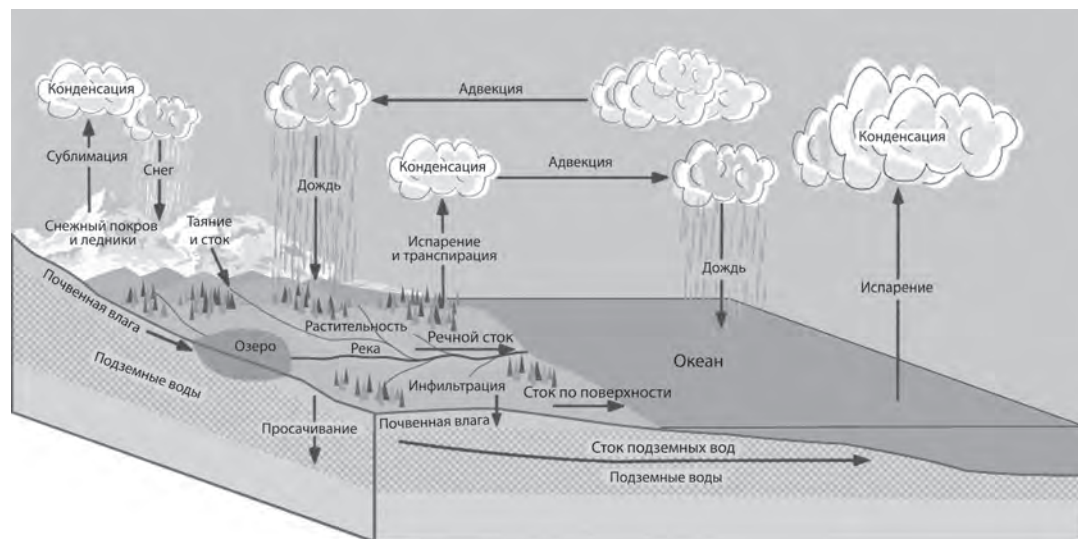
Разность между годовым количеством осадков и поверхностным стоком составляет поступление воды в подземные воды. Во многих об-

Таблица 1.19. Средние значения запасов воды в природных объектах

Водный ресурс	Объем воды, км ³	Доля от запасов пресной воды, %	Доля от общих запасов воды, %
Океаны, моря и заливы	1 338 000 000	–	96,5
Ледники и постоянный снеговой покров	24 064 000	68,7	1,74
Грунтовые воды, всего	23 400 000	–	1,69
Из них: пресные	10 530 000	30,1	0,76
солёные	12 870 000	–	0,93
Почвенная влага	16 500	0,05	0,001
Первый лед и вечная мерзлота	300 000	0,86	0,022
Озера, всего	176 400	–	0,013
Из них: пресные	91 000	0,26	0,007
солёные	85 400	–	0,006
Атмосфера	12 900	0,04	0,001
Болота	11 470	0,03	0,0008
Реки	2 120	0,006	0,0002
Биологическая вода	1 120	0,003	0,0001

ластях запасы подземных вод истощаются за счет превышения забора воды на хозяйственную деятельность над ее поступлением.

Поступление пресных вод с речным стоком в Мировой океан с Азиатского континента составляет 30,8%, Южной Америки – 25,1, Северной Америки – 17,5, Африки – 9,8, Европы – 6,9 и Австралии – 5,1%. Европа, на территории которой расположены индустриально развитые страны,

**Рисунок 1.24.**

Круговорот воды в природе (PhysioGeography, 2012)

не относится к континентам, где формируется наибольший объем мирового баланса пресноводного стока. Значительная часть Европы – это районы с осадками менее 400 мм/год. На величину поверхностного стока Европы, кроме естественных факторов, существенное влияние оказывает безвозвратное изъятие воды на нужды производства – около 500 км³/год, или почти 20% поверхностного стока. На крупнейших реках Европы созданы водохранилища, в которых задерживается до 10% ее водных ресурсов. Суммарный речной сток с ее территории в разные по водности годы колеблется в пределах 2410–3800 км³.

Важную роль в круговороте воды играют ледники, которые дают около 7% общего стока, поступающего в Мировой океан с территории суши.

Участие оледенелых горных массивов в круговороте менее выражено. Они аккумулируют атмосферные осадки в виде ледяного и снежного покровов, который формирует сток горных рек.

Как уже отмечалось, круговорот воды сопровождается сложными и многообразными физико-химическими процессами. С поверхности океана испаряется ежегодно огромное количество воды, что является причиной изменения ее изотопного состава: она становится беднее тяжелым водородом (дейтерием и тритием) по сравнению с океанической водой (в результате фракционирования изотопов водорода при испарении). Между поверхностным слоем воды океана и массой воды более глубоких его зон существует свой регулярный, установившийся обмен. Между парами воды и водой атмосферы и водоемов устанавливаются локальные временные равновесия. Пары воды в атмосфере конденсируются, захватывая газы и примеси, содержащиеся в атмосфере, а затем в виде атмосферных осадков выпадают на сушу. Часть воды при этом входит в химические соединения, другая в виде кристаллогидратной, сорбированной и других форм связывается рыхлыми осадками земной коры и надолго оставляет основной цикл.

Осадочные породы в процессе перемещения в глубь Земли под влиянием давления и температуры теряют воду, которая поднимается вверх и появляется в виде горячих источников или пластовых вод на поверхности Земли или выбрасывается с парами при вулканической деятельности вместе с некоторым количеством ювенильных (подземные воды, образующиеся из кислорода и водорода, выделяющегося из магмы, и впервые вступающие в круговорот воды) вод. Другая же, основная масса воды, извлекая растворимые соединения из пород литосферы, разрушая их, стекает реками обратно в океан. В результате этого процесса солевой состав океана постепенно изменяется. Химические элементы, образующие легкорастворимые соединения, накапливаются в морской воде. Труднорастворимые соединения химических элементов осаждаются на дно океана.

Таким образом, отдельные циклические процессы, слагающие общий круговорот воды на Земле, не являются полностью обратимыми. Часть вещества в повторяющихся циклических процессах рассеивается (разбавляется) и включается в локальные круговороты или задерживается (фиксируется).

Продолжительность гидрологического цикла можно условно оценить по тому времени, которое необходимо для того, чтобы вся масса воды могла полностью заместиться (обновиться). Для определения этого времени необходимо располагать информацией о количестве воды, содержащейся в “резервуарах”, и расходе (потоке) воды, вовлеченной в круговорот.

Так как скорость переноса отдельных видов природных вод неодинакова, то и время расходования и возобновления различно.

Средние периоды возобновления запасов природных вод (продолжительность гидрологического цикла) для разных видов природных вод и водных объектов составляют:

- подземные льды зоны многолетней мерзлоты – 10 000 лет;
- полярные ледники и постоянно залегающий снежный покров – 9700 лет;
- Мировой океан – 2500 лет;
- ледники горных районов – 1600 лет;
- подземные воды – 100–1400 лет;
- вода в озерах – 10–100 лет;
- вода болот – 5 лет;
- почвенная влага – 1 год;
- воды в руслах рек – 2–6 месяцев;
- атмосферная влага – 8–9 дней;
- биологическая вода – несколько часов.

Вода играет важную роль в поддержании теплового баланса Земли. В процессе круговорота воды осуществляется перераспределение тепла. Тепло, затрачиваемое на испарение в одном месте, высвобождается при конденсации влаги в другом. Скрытая энергия, поступившая в атмосферу с водяными парами с поверхности земли, частично преобразуется в механическую энергию, обеспечивающую перемещение воздушных масс.

Количественная характеристика локального, регионального круговорота воды, гидрологического цикла водных объектов является основой для составления водохозяйственных балансов, планирования деятельности по защите водных объектов от истощения, рациональному использованию водных ресурсов.

Литература к разделу 1.2.2

- Gleick P.H., 1996: Water resources. In Encyclopedia of Climate and Weather, ed. by S.H. Schneider, Oxford University Press, New York, vol. 2, pp. 817–823.
<http://water.usgs.gov/edu/watercycle.html>
<https://spark.ucar.edu/longcontent/water-cycle>
PhysioGeography, 2012. <http://www.physicalgeography.net/fundamentals/8b.html>
Pidwirny M., 2006. “The Hydrologic Cycle”. Fundamentals of Physical Geography, 2nd Edition.
Мировой водный баланс и водные ресурсы Земли. 1974. Л.: Гидрометеиздат. 636 с.
Михайлов В.Н., Добровольский А.Д. 1991. Общая гидрология. – М.: Высш. шк. 368 с.

1.2.3. ХИМИЯ ГИДРОСФЕРЫ

1.2.3.1. Характеристика процессов, протекающих в природных водах

Характерным для процессов, протекающих в гидросфере, является то, что природные водные объекты представляют собой системы открытого типа, обменивающиеся веществом и энергией с сопредельными средами: атмосферой, литосферой и биологической составляющей окружающей среды. Это определяет физико-химические и физические процессы, являющиеся основой формирования состава и свойств природных подземных и открытых водоемов.

Природная вода, соприкасаясь с минералами и горными породами, атмосферным воздухом и органическим веществом почвы, постоянно изменяет свой химический состав. Такого рода изменения связаны не только с физико-химическими процессами, переводящими вещество в раствор или выводящими его из раствора. Они могут быть вызваны процессами испарения, вымораживания, жизнедеятельностью организмов и др.

К основным процессам, формирующим состав природных вод, относятся:

- перенос вещества, осуществляемый по механизму молекулярной и турбулентной диффузии, а также диффузионно-конвективного массопереноса;
- процессы, переводящие вещество в раствор;
- процессы, выводящие вещество из раствора;
- обменные процессы;
- превращение вещества.

К таким процессам прежде всего относятся: растворение газов и твердых тел, гидролиз солей слабых кислот и слабых оснований, осаждение аморфных и кристаллических твердых веществ, образующихся из ионов, присутствующих в природной воде, при изменении ее физико-химических характеристик, осаждение (отстаивание) твердых частиц, присутствующих в воде за счет активизации гидродинамических условий стока воды при выпадении дождя, в паводковый период и др., а также являющихся продуктами метаболизма биологической составляющей водных объектов.

Некоторые из перечисленных процессов протекают на границе “твердая фаза – жидкость (газ)”, что обуславливает важную роль молекулярной диффузии, определяющей скорость процессов при формировании характеристик и состава природных вод.

Процессы, переводящие вещество в раствор. Эти процессы протекают в основном в подвижной среде, когда вода находится в состоянии, удаленном от насыщения солями и газами, и соприкасается с вмещающими породами и атмосферой.

Химический состав большей части поверхностных и подземных вод является результатом взаимодействия дождевых вод с породами близ поверхности земли и особенно в почвенной зоне. Воды, просачивающиеся через почву, содержат обычно в 10–100 раз больше растворен-

ного диоксида углерода, чем дождевые воды. Этот диоксид углерода является источником кислотности для большинства реакций выветривания.

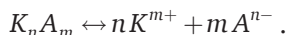
В результате выветривания горных пород образуются остаточные продукты и растворимые соли, которые и формируют разнообразный ионный состав природных вод. Воздействие агентов выветривания прежде всего приводит к разрушению горных пород вследствие гидролиза, выщелачивания или растворения. Под выветриванием понимают совокупность процессов физического разрушения и химического (биохимического) разложения горных пород и минералов на поверхности Земли под действием внешних агентов. Главные агенты выветривания – вода во всех ее проявлениях, перепады температур (солнечная энергия), кислород и углекислый газ, а также живые организмы.

Растворимость газов в воде. При сравнительно невысоком давлении и отсутствии химического взаимодействия с водой и ее компонентами растворимость газов в воде подчиняется закону Генри:

$$C = K \cdot P_i \quad \text{или} \quad P_i = K' \cdot N_i,$$

где C – растворимость газа; P_i – парциальное давление газа (пара) в смеси; N_i – молярная доля компонентов в растворе; K, K' – коэффициенты Генри в различном концентрационном выражении, определяемые опытным путем.

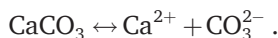
Растворимость твердых веществ в воде. Применительно к природной воде рассматривается обычно растворимость труднорастворимых веществ. Количественной характеристикой труднорастворимых веществ является произведение растворимости (ПР). Для труднорастворимой соли типа $K_n A_m$, процесс электролитической диссоциации при растворении описывается уравнением



Формула произведения растворимости имеет вид

$$\text{ПР}(K_n A_m) = [K^{m+}]^n \cdot [A^{n-}]^m.$$

Расчет растворимости твердого вещества с использованием справочного значения произведения растворимости можно провести следующим образом. Рассмотрим, например, растворимость кальция карбоната, которая существенным образом определяет состав природных вод, в частности, ее жесткость. Электролитическая диссоциация CaCO_3 при его растворении в воде описывается уравнением



Произведение растворимости указанного вещества, значение которого приводится в справочных данных, имеет вид

$$\text{ПР} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}].$$

Кроме того, в равновесном состоянии с твердой фазой в растворе существуют также другие процессы (тоже равновесного характера), определяемые присутствием аниона слабой угольной кислоты H_2CO_3 ,

которые количественно описываются константами ионизации угольной кислоты:

$$K_1 = [\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-] / [\text{H}_2\text{CO}_3];$$

$$K_2 = [\text{H}^+] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] / [\text{HCO}_3^-].$$

Условие материального баланса растворимости (S) карбоната кальция представляется следующим образом, учитывая, что Ca^{2+} является катионом сильного основания:

$$S_k = [\text{Ca}^{2+}];$$

$$S_k = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3].$$

Выражения для равновесных концентраций карбонатсодержащих частиц с использованием констант ионизации угольной кислоты и произведения растворимости представим следующим образом:

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \text{ПР} / S;$$

$$[\text{HCO}_3^-] = \text{ПР} \cdot [\text{H}^+] / K_2 S;$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = \text{ПР} [\text{H}^+]^2 / K_1 \cdot K_2 \cdot S.$$

В результате уравнение материального баланса растворимости кальция карбоната приобретает вид

$$S_k^2 = \text{ПР} \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_2} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_1 \cdot K_2} \right) = \text{ПР}_k \frac{[\text{H}^+]^2 + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2}{K_1 \cdot K_2}.$$

Полученное выражение позволяет вычислить растворимость карбоната кальция при значениях кислотности воды, которая определяется растворимостью CO_2 из воздуха или другими факторами, обуславливающими активность реакции среды, т.е. $[\text{H}^+]$ или pH воды.

Процессы, выводящие вещество из раствора. К основным процессам, обеспечивающим удаление растворенных веществ из природных вод, относятся осаждение, сорбция, соосаждение, кристаллизация солей.

Ионы и молекулы растворенных веществ могут удаляться из насыщенных солями природных вод вследствие сорбции. К хорошим сорбентам в природных водах относятся глины, органическое вещество, входящее в состав горных пород, почв и илов (гумус, торф и др.), коллоидные формы кремнезема, гидроксиды Mn, Fe, Al и др.

Осаждение (кристаллизация) соли из раствора происходит при превышении концентраций ионов значений, соответствующих произведению растворимости (ПР).

Соосаждение – включение растворенных элементов в качестве второстепенного компонента в твердую фазу в момент ее осаждения. В природных водах, содержащих гидроксиды марганца и железа, практически невозможно провести различие между сорбцией и соосаждением.

Кристаллизации солей из воды способствуют изменения геохимической обстановки. К таким изменениям относятся концентрирование,

выделение газов, сдвиг термодинамического, кислотно-щелочного и окислительно-восстановительного равновесия, смешение водных масс различного состава.

При испарении или вымораживании океанических, морских, озерных и других видов вод происходит концентрирование, приводящее к выпадению солей. С увеличением концентрации выпадение солей происходит в следующей последовательности: карбонатные, сульфатные, хлоридные.

Выпадение карбонатов большей частью связано с дегазацией природных вод, изменением температуры, увеличением степени испарения.

Общий эффект испарения состоит в удалении из раствора чистой воды, поэтому концентрации всех растворенных компонентов при испарении возрастают. Хотя испарение происходит во всех климатических зонах, однако только в относительно аридных условиях концентрирование растворенных веществ становится главным фактором, контролирующим состав воды.

Кристаллизация солей в процессе концентрирования природных вод аридной зоны сопровождается выпадением не только карбонатов и сульфатов, но и хлоридов кальция, магния, натрия, что приводит к образованию солончаков.

Важным фактором формирования состава природных вод является растворимость карбонатсодержащих пород в присутствии одноименного иона. Этот процесс наблюдается при контакте воды, насыщенной карбонатом кальция, с породами, содержащими сульфат кальция, который имеет произведение растворимости большее, чем у карбоната кальция: $PR_c = PR_c(CaSO_4 \cdot 2H_2O) = 1,3 \cdot 10^{-4}$; $PR_k = PR(CaCO_3) = 9,3 \cdot 10^{-9}$. В этом случае в воде устанавливается равновесная концентрация ионов кальция, определяемая растворимостью сульфата кальция S_c и карбоната кальция (в присутствии сульфата кальция S_{kc}). Следовательно, материальный баланс растворения карбоната кальция представляется следующим образом:

$$S_{kc} + S_c = [Ca^{2+}];$$

$$S_{kc} = [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [H_2CO_3],$$

а выражение PR_k примет вид

$$PR_k = [Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}] = (S_{kc} + S_c) \cdot [CO_3^{2-}].$$

Равновесную концентрацию $[CO_3^{2-}]$, используя константы диссоциации угольной кислоты, можно определить следующим образом:

$$S_{kc} = [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [H_2CO_3].$$

Используя выражение константы диссоциации угольной кислоты, $[HCO_3^-]$ и H_2CO_3 можно выразить через равновесную концентрацию $[CO_3^{2-}]$

$$[HCO_3^-] = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{K_2}; \quad [H_2CO_3] = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{K_1} = \frac{[H^+]^2[CO_3^{2-}]}{K_1 \cdot K_2}.$$

Преобразуя выражение для S_{KC} с использованием вышеприведенных формул, получим:

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{S_{\text{KC}} K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2 + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2}.$$

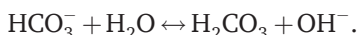
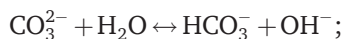
В итоге ПР_K можно представить в виде

$$\text{ПР}_\text{K} = \frac{(S_{\text{KC}} + S_{\text{C}}) \cdot S_{\text{KC}} \cdot K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2 + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2}.$$

После вычисления S_{C} с использованием значения ПР_C , по уравнению, аналогичному для S_{K}^2 , решение вышеприведенного уравнения относительно S_{KC} не представляет проблем. Следует отметить, что $S_{\text{KC}} < S_{\text{K}}$; поэтому при контакте воды, насыщенной карбонатом кальция, с породами, содержащими сульфат кальция, карбонат кальция будет кристаллизоваться и выводиться из воды.

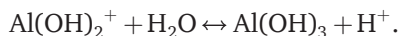
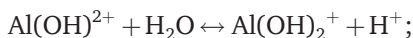
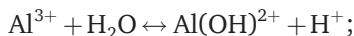
Гидролиз в природной воде и в процессах водоочистки. Гидролиз – это равновесные реакции обменного взаимодействия различных веществ с водой. Для природных вод, а также в процессах водоочистки важнейшим является гидролиз солей в водных растворах. Гидролизу подвержены соли, в состав которых входят катионы слабых оснований ($\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и др.). При гидролизе солей сильных оснований и слабых кислот анион слабой кислоты связывает ионы водорода (из гидроксония); для многоосновной кислоты связывание ионов водорода проходит ступенчато.

Например, гидролиз соли сильного основания и слабой кислоты Na_2CO_3 описывается ступенчато обратимыми сокращенными ионными реакциями



При этом происходит подщелачивание раствора.

Гидролиз соли слабого основания и сильной кислоты (AlCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeSO_4 и др.) протекает за счет связывания гидроксид-ионов катионом металла (например, алюминия), поэтапно реализуя реакции образования гидроксокомплексов алюминия:



Концентрация солей в растворе оказывает существенное влияние на степень гидролиза солей. С уменьшением концентрации солей в воде равновесная концентрация $[\text{OH}^-]$ и $[\text{H}^+]$ также уменьшается, что приводит к сдвигу равновесия реакций гидролиза вправо, т.е. к увеличению степени гидролиза солей.

В растворах средней концентрации степень гидролиза $\alpha = C_\Gamma / C_0$ составляет лишь несколько процентов, преимущественно по первой стадии. Уменьшение концентрации соли приводит к увеличению степени гидро-

лиза; при этом существенным становится вклад последующих стадий гидролиза. В растворах солей алюминия $C(\text{AlX}_3) = (0,1 \div 0,001)$ ммоль/дм³ гидролиз может достичь предельной третьей стадии. Однако осадка $\text{Al}(\text{OH})_3$ в дистиллированной воде не наблюдается, потому что концентрация растворенного $\text{Al}(\text{OH})_3$ не достигает концентрации осадкообразования, обусловленной произведением растворимости $\text{PR}(\text{Al}(\text{OH})_3) = 5,1 \cdot 10^{-33}$.

В природной воде, обладающей щелочностью до 10 ммоль/дм³, в основном за счет растворенного гидрокарбонат-иона, происходит нейтрализация $[\text{H}^+]$ -иона (из иона гидроксония) по реакции

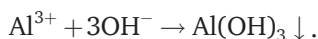


Эта реакция сдвигает равновесие реакции гидролиза вправо даже в сравнительно концентрированных растворах солей алюминия, применяемых для коагуляционной очистки воды.

В итоге в природной воде формирование хлопьев $\text{Al}(\text{OH})_3$ осуществляется согласно брутто-реакции



или при известковании воды гидроксидом кальция (сильное основание) по реакции



Диффузионные процессы в природной воде. Диффузия – это миграция вещества, вызываемая градиентом его концентрации. Результатом диффузии является самопроизвольный процесс переноса вещества. В природной воде диффузия осуществляется в основном в гетерофазных условиях. Это растворение компонентов воздуха в воде, растворение солей при контакте воды с почвой и минералами, проникновение ионов и растворенных газов в донные водонасыщенные отложения.

Все сказанное выше относится к процессу *молекулярной диффузии*, когда молекулы или ионы диффундируют в неподвижной среде.

Диффузионно-конвективный массоперенос. В широком смысле под конвекцией понимают тепло- и массоперенос в движущемся потоке. Если диффузия происходит в покоящейся среде, то необходимым условием конвекции является подвижность самой среды, с которой вещество перемещается.

В зависимости от движущей силы различают естественную (или свободную) и вынужденную конвекцию. В случае естественной конвекции перемещение вещества происходит под влиянием градиента температуры и градиента концентрации и вызванного им различия плотностей среды. При вынужденной конвекции массоперенос обусловлен главным образом внешним побудителем и сочетает механическое и диффузионное перемещение вещества.

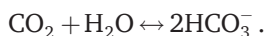
Такого рода диффузионно-конвективный массоперенос наблюдается там, где имеются градиент напора и градиенты концентрации растворенных веществ, благодаря которым возникают молекулярные потоки.

Поверхностные воды всегда находятся в движении, в основном в виде турбулентных потоков. Если в такой водной массе существует градиент концентрации некоторых веществ, то процесс смешения, связанный с турбулентным течением, приводит к переносу растворенного вещества. Этот процесс называется *турбулентной диффузией*. Коэффициент турбулентной диффузии на несколько порядков превышает коэффициент молекулярной диффузии.

Итогом конвективной диффузии является смешение вод различного состава и минерализации. В зависимости от объема смешивающихся водных масс, а также влияния некоторых других факторов смешение их сопровождается активизацией процессов массопереноса, переводом солей в раствор или выводом вещества из раствора. В итоге нарушается динамическое равновесие, установившееся между водным раствором, вмещающей породой и растворенными газами.

Рассмотренные процессы являются в основном внутриводоемными, происходящими в водном объекте с участием веществ, присутствующих в нем.

Диффузия в системе “газ–жидкость” в природных водах осуществляется в основном: при растворении кислорода в воде с его последующим использованием в биохимических реакциях; при растворении оксида углерода (IV) с использованием его в реакциях нейтрализации при контакте воды с карбонатсодержащими минералами:



Наиболее распространенным в системе “газ–жидкость” является двухпленочный механизм диффузии при протекании реакции $A_{\text{г}} + B_{\text{ж}} \rightarrow R_{\text{ж}}$, схема которого приведена на рис. 1.25.

На рис. 1.25 представлено (в случае быстрой химической реакции) значение парциального давления газового компонента P_{A_0} в ядре газового потока (например, кислорода или CO_2 в воздухе). Значение P_{A_0}

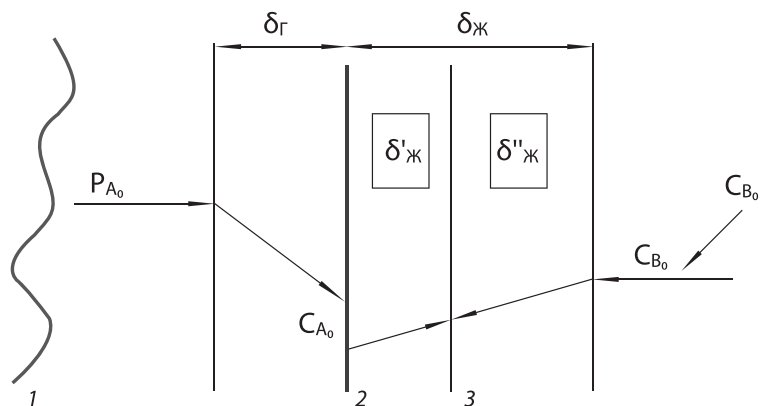


Рисунок 1.25.

Схема двухпленочной модели процесса диффузии в системе “газ – жидкость”:

1 – ядро потока газа; 2 – граница раздела фаз; 3 – зона реакции; $\delta_{\text{г}}$ – толщина пограничной пленки со стороны газа; $\delta_{\text{ж}}$ – толщина пограничной пленки со стороны жидкости; $\delta'_{\text{ж}}$ – часть пленки со стороны жидкости, которую проходит растворенный газ до реакции; $\delta''_{\text{ж}}$ – часть пленки со стороны жидкости, которую проходит компонент B, находящийся в жидкости

не изменяется до поверхности пограничной пленки со стороны газа вследствие того, что конвективный массоперенос существенно выше диффузионного массопереноса в пограничной пленке. На границе раздела двух фаз происходит растворение газа в жидкости согласно закону Генри $C_{A_0} = KP_{A_0}$ и устанавливается концентрация газа в воде C_{A_0} . Учитывая, что газ в жидкости реагирует с компонентом B , концентрация его в пленке жидкости будет меньше C_{A_0} и профиль концентрации C_A будет ниспадающий до момента встречи с компонентом B и быстрого протекания реакции.

Диффузионный перенос компонента A через δ'_j определяется скоростью массопереноса

$$W' = \beta_j (C_{A_0} - C_A),$$

где β_j – коэффициент массоотдачи A в жидкости.

Учитывая, что на уровне зоны реакции $3 C_A = 0$, получим

$$W' = \beta_j C_{A_0} = \frac{D_A}{\delta'_j} C_{A_0},$$

где D_A – коэффициент диффузии A . Скорость массопереноса B через δ''_j аналогично определяется выражением

$$W'' = \beta_B C_{B_0} = \frac{D_B}{\delta''_j} C_{B_0},$$

где β_B – коэффициент массопередачи B в жидкости; D_B – коэффициент диффузии B в жидкости.

В стационарном режиме $W' = W''$, поэтому

$$W = \frac{D_A}{\delta'_j} C_{A_0} = \frac{D_B}{\delta''_j} C_{B_0}$$

$$\text{или } \delta'_j = \frac{D_A C_{A_0}}{W}, \quad \delta''_j = \frac{D_B C_{B_0}}{W}.$$

Так как толщина диффузионной пленки со стороны жидкости $\delta_j = \delta'_j + \delta''_j$, то стационарная скорость массопереноса определится как

$$W = \frac{1}{\delta_j} (D_A C_{A_0} + D_B C_{B_0}) = \frac{D_A C_{A_0}}{\delta_j} \left(1 + \frac{D_B C_{B_0}}{D_A C_{A_0}} \right).$$

Второй сомножитель принято называть коэффициентом ускорения.

Скорость массопереноса без химической реакции или при медленной химической реакции определяется в основном скоростью диффузии A через пленку со стороны жидкости, т.е. соответствует процессу физической абсорбции.

Обменные процессы. Для элементов, используемых организмами в относительно больших количествах (азот, фосфор, иногда углерод, калий, кальций, кремний), биологическое поглощение (сорбция) часто является доминирующим фактором, регулирующим содержание их в природных водах в широком диапазоне концентраций. То же самое можно наблюдать для микроэлементов (марганца, меди, никеля, молибдена, селена), присутствующих в водных объектах в незначительных концентрациях.

Химический состав воды во многом зависит от обменных процессов, протекающих на поверхности раздела жидкой и твердой фаз (ионный обмен, окислительно-восстановительные и биогеохимические реакции).

Ионный обмен – процесс поглощения твердым веществом из воды одних ионов и замены их другими, находящимися в твердом веществе (глинистые минералы, органическое вещество природных вод). Реакции ионного обмена обратимы. Их движущей силой является стремление к установлению химического равновесия между взаимодействующими фазами.

Обменные ионы, сосредоточенные на поверхности сорбента, называются поглощающим комплексом. Степень дисперсности твердой фазы увеличивает ее способность к обмену. Немалую роль играет в этом и состав сорбента, в частности минералогический состав пород. Например, большой обменной способностью обладает монтмориллонит, минимальной – каолинит.

Степень поглощения ионов зависит от валентности катионов. Хорошо поглощаются многовалентные ионы, слабее – одновалентные. Среди ионов одинаковой валентности энергия поглощения падает с уменьшением относительной атомной массы и радиуса иона: $K^+ > Na^+ > Li^+$; $Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}$.

Адсорбция на твердом органическом веществе. Растворенное органическое вещество природных вод включает широкий круг соединений – от относительно небольших молекул до олигомеров и полимеров. Концентрация растворенного органического вещества в почвенных растворах обычно много больше, чем в реках и озерах. Основное количество органического вещества природных вод представлено гумусовыми веществами, которые состоят из гуминовых и фульвокислот.

Гуминовые кислоты представляют собой высокомолекулярные полимеры, содержащие карбоксильные и фенольные гидроксидные функциональные группы. При подкислении гуминовые кислоты теряют растворимость и выделяются из раствора в виде дисперсной фазы.

Гумусовые вещества в растворе активно взаимодействуют с ионами металлов, образуя комплексы хелатного типа. Это является причиной формирования высоких концентраций металлов в растворе. Сорбция на твердой фазе гуминовых кислот способствует удалению металлов из раствора.

Присутствие в растворе органических лигандов также вносит изменения в адсорбцию металлов на оксидах и поверхности глинистых минералов.

Если ион металла в растворе находится в комплексной форме, его адсорбция может быть подавлена, но в некоторых системах она в действительности даже увеличивается за счет образования тройных металл-лиганд-поверхностных комплексов.

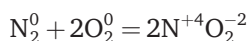
Химические и физико-химические процессы. В природных водах протекают различные химические и физико-химические процессы, оказывающие существенное влияние на их состав.

Химические реакции в природных водах в основном ионообменные и окислительно-восстановительные. Суммарное относительное содержа-

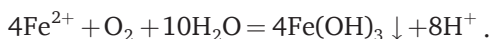
ние окислительно-восстановительных реагентов характеризует величина окислительно-восстановительного (редокс) потенциала. Поскольку в природной воде присутствует растворенный кислород, то среда имеет окислительный характер. Отрицательное значение редокс-потенциал наблюдается в анаэробных условиях – среда имеет восстановительный характер.

Окислительно-восстановительными реакциями (ОВР) называются реакции, сопровождающиеся переходом электронов между участвующими в реакции частицами (атомами, ионами, молекулами). Различают три типа ОВР: *межмолекулярные, межионные, внутримолекулярные, самоокисления-самовосстановления.*

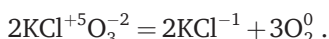
Примером первого типа может служить реакция, происходящая в атмосфере



или в воде



Примером второго типа ОВР может служить реакция



Примером третьего типа ОВР – реакция, протекающая при обеззараживании воды,

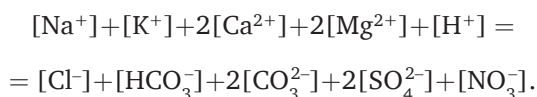


где хлор выступает в качестве окислителя и восстановителя (реакция самоокисления-самовосстановления).

Фотолиз – фотохимические превращения, протекающие в природных водах под воздействием УФ-излучения Солнца при участии свободных радикалов и возбужденных частиц. Толщина слоя воды, в котором осуществляется фотолиз, может достигать до нескольких метров. Фотолиз протекает с участием кислорода и свободных радикалов, играя важную роль в процессах самоочищения неглубоких водоемов, рек, прудов, прибрежных зон морей, озер, водохранилищ от загрязняющих веществ.

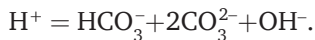
1.2.3.2. Кисотно-основное равновесие в природных водах

Влияние карбонатной системы на pH природных вод. Важной характеристикой природных вод является водородный показатель – pH. Электронейтральность растворов в природных поверхностных водах соблюдается за счет равенства между содержанием катионов натрия, калия, магния, кальция, водорода и количеством анионов – хлорид-, гидрокарбонат-, карбонат-, сульфат-, нитрат-ионов:



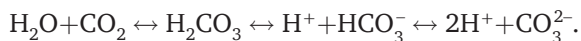
При отсутствии процессов растворения и образования новых фаз ионы K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- не будут оказывать влияние на pH образующихся растворов. Кисотно-основное равновесие будет опреде-

ляться присутствием HCO_3^- и CO_3^{2-} ионов. Поэтому для большинства природных вод концентрация ионов водорода определяется содержанием гидрокарбонат и карбонат-ионов. В данных растворах при pH равном 7 будет соблюдаться равенство между содержанием ионов водорода и количеством гидрокарбонат-, карбонат- и гидроксидных ионов:



В этой связи изучению равновесий, возникающих в карбонатной системе, уделяют особое внимание.

Установлено, что выделение CO_2 в результате дыхания и разложения органических остатков вызывает понижение pH в природных водах, потому что при абсорбции CO_2 водой образуется слабая угольная кислота:



С другой стороны, поглощение CO_2 в процессе фотосинтеза приводит к уменьшению количества H_2CO_3 и H^+ , т.е. к росту pH. Можно предположить, что pH регулируется равновесием CO_2 и карбоната кальция. Таким образом, повышение количества CO_2 увеличивает содержание H_2CO_3 , что, в свою очередь, вызывает уменьшение содержания карбоната кальция, а уменьшение содержания CO_2 приводит к осаждению карбоната кальция. Вода, содержащая H_2CO_3 и HCO_3^- , обладает буферными свойствами, поэтому достаточно большие изменения концентрации H^+ могут не приводить к сильному изменению pH.

Результирующие соотношения между молекулами и ионами, атмосферным CO_2 и твердым карбонатом кальция приводят к формированию буферного раствора с pH 8,0–8,4. При этом не исключено, что активность органического вещества или другие локальные причины могут образовать на некоторое время более низкие (до 6) и более высокие (до 10) значения pH.

Если известна суммарная активность карбонатов и pH раствора, всегда можно вычислить активность каждого из компонентов карбонатной системы. Для ориентировочных расчетов удобно использовать распределительную диаграмму (рис. 1.26), которая представляет собой зависимость содержания (в долях) компонентов карбонатной системы от величины pH раствора.

Диаграмма включает две зависимости: первая зависимость показывает изменение содержания гидрокарбонат-ионов в системе от pH воды, вторая – изменение содержания оксида углерода (IV) (преимущественно в кислой среде) и карбонат-ионов (преимущественно в щелочной среде) от pH воды.

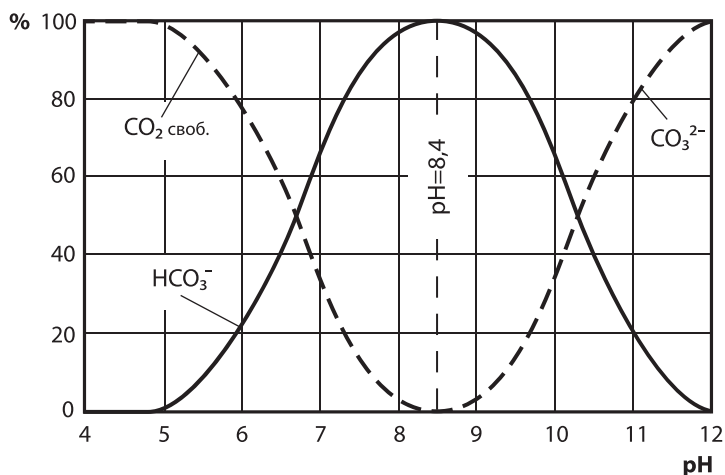
Установлена зависимость pH раствора от содержания оксида углерода (IV) в воздухе:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg\left(K_1 \cdot K_{\Gamma(\text{CO}_2)} P_{\text{CO}_2}\right)^{1/2}, \quad (1.1)$$

где K_1 – константа диссоциации угольной кислоты по первой ступени, моль/дм³; $K_{\Gamma(\text{CO}_2)}$ – константа Генри для оксида углерода (IV), моль/(дм³·Па) или моль/(дм³·атм); P_{CO_2} – парциальное давление оксида углерода (IV) в воздухе (Па или атм).

Рисунок 1.26.

Зависимость содержания отдельных компонентов карбонатной системы от pH



Необходимо отметить, что подходы к оценке значения pH при равновесии для процессов растворения таких газов, как, например, оксид углерода (IV), оксид серы (IV), аммиак, в воде, не содержащей других примесей, являются общими. Поэтому формула (1.1) может быть использована для оценки pH атмосферных осадков, когда в воздухе присутствуют оксиды углерода (IV), серы (IV), аммиак или другие газы и их смеси, поскольку в этом случае в растворе практически отсутствуют источники примесей, способных повлиять на рассмотренные равновесия.

Активность ионов водорода (a_{H^+}) в растворе карбоната кальция в зависимости от парциального давления углекислого газа над раствором определяется по формуле

$$a_{\text{H}^+}^3 = p_{\text{CO}_2}^2 \cdot \frac{K_1^2 \cdot K_{\Gamma(\text{CO}_2)}^2 \cdot K_2}{2K_{\text{CaCO}_3}} \cdot \frac{\gamma_{\text{Ca}^{2+}}}{\gamma_{\text{HCO}_3^-}}, \quad (1.2)$$

где K_1 и K_2 — константы диссоциации H_2CO_3 по первой и второй ступени; $K_{\Gamma(\text{CO}_2)}$ — константа Генри для CO_2 , $\gamma_{\text{Ca}^{2+}}$, $\gamma_{\text{HCO}_3^-}$ — коэффициенты активности ионов Ca^{2+} и HCO_3^- .

Характеристика карбонатной системы природных вод. Карбонатная система представляет собой один из сложных комплексов природных равновесий и определяет характер ряда процессов и явлений, протекающих в природных водах.

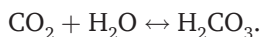
Основными компонентами карбонатной системы природных вод являются оксид углерода (IV), гидрокарбонат- и карбонат-ионы. В растворе между ними существует подвижное равновесие:



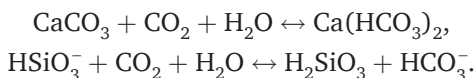
Соотношение между компонентами карбонатной системы в значительной мере определяется величиной pH среды. Так, при $\text{pH} \leq 4,5$ из всех компонентов карбонатного равновесия в воде присутствует только свободная угольная кислота. В интервале pH от 6 до 10 гидрокарбонат-ионы являются основной формой производных угольной кислоты (макси-

мальное их содержание наблюдается при pH 8,3–8,4). При pH > 10,5 главной формой существования производных угольной кислоты являются карбонат-ионы.

Охарактеризуем основные компоненты карбонатной системы природных водоемов. Главными источниками поступления оксида углерода (IV) в природные воды являются процессы биохимического распада органических остатков, окисления органических веществ, дыхания водных организмов. Оксид углерода (IV) содержится в воде в основном в виде растворенных молекул CO₂, и лишь малая часть его (около 1%) при взаимодействии с водой образует угольную кислоту:



Одновременно с процессами поступления CO₂ в водоем значительная часть оксида углерода (IV) потребляется при фотосинтезе, а также расходуется на растворение карбонатов и химическое выветривание алюмосиликатов, присутствующих в воде:



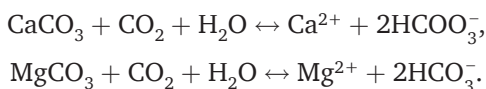
Уменьшение содержания оксида углерода (IV) в воде происходит также в результате его выделения в атмосферу.

Концентрация оксида углерода (IV) в природных водах колеблется от нескольких десятых долей единицы до 3–4 мг/дм³, изредка достигая величины 10–20 мг/дм³. Обычно весной и летом содержание оксида углерода (IV) в водоеме понижается, а в осенне-зимний период увеличивается, достигая максимума в конце зимы. Оксид углерода (IV) имеет исключительно важное значение для растительных организмов (как источник углерода). В то же время повышенные концентрации CO₂ угнетающе действуют на живые организмы. При высоких концентрациях CO₂ вода становится агрессивной по отношению к металлам и бетону в результате образования растворимых гидрокарбонатов, нарушающих структуру этих материалов.

Другой компонент карбонатной системы – карбонаты – широко распространен как в донных отложениях морей и океанов, так и на поверхности материков. Мощные толщи известняков, мергелей, доломитов и других карбонатных пород встречаются практически повсеместно.

Карбонат кальция в природе встречается преимущественно в виде двух кристаллических форм – кальцита и арагонита. Кальцит распространен значительно шире и наиболее характерен для осадков, образующихся в холодной среде. Арагонит, образующийся в тропических морях, относится к метастабильной форме карбоната кальция и постепенно переходит в кальцит.

Основным источником гидрокарбонатных и карбонатных ионов в поверхностных водах являются процессы химического выветривания и растворения карбонатных пород типа известняков, мергелей:



Необходимо отметить, что процесс непосредственного растворения карбоната кальция по уравнению



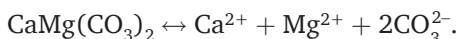
практически не играет роли при переходе малорастворимых карбонатов в раствор.

Образующиеся в ходе этих процессов анионы включаются в общую систему карбонатного равновесия, существующую в природных водах, и оказывают существенное влияние на pH растворов.

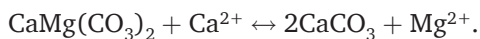
Некоторая часть гидрокарбонат-ионов поступает с атмосферными осадками и подземными водами. Гидрокарбонатные и карбонатные ионы поступают в водоемы со сточными водами предприятий химической, силикатной, содовой промышленности и др.

Помимо кальцита и арагонита, в литосфере достаточно широко распространены карбонатные породы, содержащие кальций и магний, – это доломит $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ и высокомагнезиальные кальциты. Магнезиальные кальциты, образующиеся в районах морского мелководья, обычно содержат от 11 до 19 % (мол.) MgCO_3 и относятся к высокомагнезиальным кальцитам. Кальцит, содержащий менее 5 % (мол.) MgCO_3 , называют низкомагнезиальным.

Процесс растворения доломита можно представить уравнением

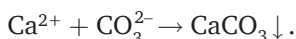


В природе возможны взаимные преобразования (переходы) кальцита в доломит и обратно:



Для большинства поверхностных вод кальцит – менее устойчивая форма карбонатных пород по сравнению с доломитом.

По мере накопления гидрокарбонат- и особенно карбонат-ионов последние могут выпадать в осадок:



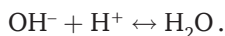
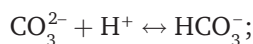
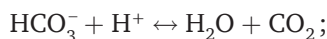
В речных водах содержание гидрокарбонатных и карбонатных ионов колеблется от 30 до 400 мг $\text{HCO}_3^-/\text{дм}^3$, в озерах – от 1 до 500 мг $\text{HCO}_3^-/\text{дм}^3$, в морской воде – от 100 до 200 мг/дм³, в атмосферных осадках – от 30 до 100 мг/дм³, в грунтовых водах – от 150 до 300 мг/дм³, в подземных водах – от 150 до 900 мг/дм³.

Карбонатное равновесие в морской воде. Неорганические соединения углерода в морской воде представлены, как и в случае пресных поверхностных и подземных вод, оксидом углерода (IV) и ионами HCO_3^- и CO_3^{2-} . Вода океанов представляет собой многокомпонентный раствор электролитов средней концентрации, который характеризуется высокими значениями ионной силы. Растворение и гидролиз карбонатов обуславливают появление в растворе всех производных угольной кислоты.

Щелочность природных вод. Одной из важнейших особенностей большинства природных вод является способность нейтрализовать ионы водорода. Эта способность называется щелочностью воды.

Основными компонентами, ответственными за процессы связывания ионов водорода, в большинстве природных вод являются ионы HCO_3^- , CO_3^{2-} и OH^- . Другие ионы (производные органических кислот, фосфаты, бораты и т.д.) вносят лишь незначительный вклад в процессы нейтрализации ионов водорода и начинают играть определенную роль лишь после связывания гидрокарбонат-ионов.

Основные химические реакции, протекающие в водоеме при нейтрализации ионов водорода, можно представить следующими уравнениями:



Таким образом, щелочность можно определить как сумму концентраций ионов гидрокарбоната, гидроксида и удвоенной концентрации карбонат-ионов

$$\text{Щ}_0 = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-],$$

где Щ_0 – общая щелочность воды, моль/дм³.

Величина щелочности природных вод имеет большое значение для фотосинтеза, протекающего в водоемах: при связывании углерода и синтезе органических соединений, в случае отсутствия дополнительного поступления CO_2 , в растворе неизбежно поднимется pH, а количество синтезируемых органических соединений зависит от содержания CO_2 и HCO_3^- в растворе. Поэтому часто щелочность природных водоемов используют в качестве сравнительной характеристики при оценке продуктивности водоемов.

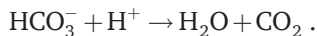
Иногда в природных водоемах в связи с бурным протеканием процессов фотосинтеза и недостаточной скоростью поступления CO_2 pH поднимается до 10 и выше. Такие высокие значения pH, так же как и закисление, отрицательно сказываются на развитии водных экосистем.

Для поверхностных водоемов, находящихся в равновесии с карбонатом кальция и оксидом углерода (IV), содержащимся в атмосферном воздухе, pH воды должен составлять 7,3–8,4. В этом случае значение щелочности в этих водоемах будет определяться лишь концентрацией гидрокарбонат-ионов. Концентрация HCO_3^- в таких водоемах, а следовательно, и щелочность будут равны примерно 1 ммоль/дм³.

Следует отметить, что при отсутствии процессов растворения или осаждения веществ щелочность воды остается неизменной. При изменении pH среды происходят лишь взаимные трансформации компонентов карбонатной системы. Поэтому щелочность часто называют “консервативной величиной”.

Процессы закисления поверхностных водоемов. Одной из причин уменьшения pH природных поверхностных вод является закисление водоемов в результате выпадения кислотных дождей.

В водоеме можно выделить несколько этапов процесса их закисления. На первом, несмотря на поступление кислых осадков, pH практически не меняется. Гидрокарбонат-ионы, присутствующие во всех поверхностных водоемах, полностью нейтрализуют поступающие ионы H^+ :



При воздействии кислотных дождей кислотность воды в водоеме не будет возрастать до тех пор, пока щелочность воды не уменьшится в 10–15 раз до величины менее 0,1 моль/дм³. В этом случае в период наиболее интенсивного поступления кислых вод в водоем (осень – обильные дожди и особенно весна – таяние снега) возможны значительные отклонения в величине pH поверхностных водоемов. Эти отклонения носят временный характер и с прекращением интенсивного поступления кислых осадков водоем переходит в обычное состояние, pH поднимается до первоначальных значений. Даже эти кратковременные изменения чрезвычайно опасны для водных экосистем, поскольку их сроки совпадают с периодами размножения отдельных видов водных организмов.

На второй стадии закисления водоема pH воды обычно не поднимается выше 5,5 в течение всего года. О таких водоемах обычно говорят как об умеренно кислых. На этом этапе закисления происходят значительные изменения в видовом составе живых организмов.

На третьем этапе закисления pH водоемов стабилизируется на значениях $pH < 5$ (обычно pH 4,5), даже если атмосферные осадки имеют более высокие значения pH. Это связано с присутствием гумусовых веществ и соединений алюминия в водоемах и почвенном слое. Гумусовые соединения в основном представлены в водоемах растворами слабых органических кислот. Связывая или выделяя ионы H^+ , эти кислоты стабилизируют значение pH в водоеме. Этому способствуют и соединения алюминия, практически всегда присутствующие в почве. При растворении или осаждении соединений алюминия также происходит связывание или выделение ионов водорода.

Изменение видового состава водных экологических систем при закислении водоемов во многом связано с увеличением содержания ионов Al^{3+} в растворе, который, переходя в нерастворимые соединения в организме рыб, является причиной их гибели.

1.2.3.3. Окислительно-восстановительные процессы в гидросфере

Окислительно-восстановительные реакции лежат в основе распространенных процессов обезвреживания и обеззараживания сточных вод, разнообразных превращений загрязняющих веществ в воде водных объектов.

В окислительно-восстановительных реакциях, сопровождающихся изменением степени окисления участвующих в них частиц (атомов, ионов), необходимо одновременное присутствие и окислителей, и восстановителей, которые обмениваются электронами.

Принципиальная возможность протекания окислительно-восстановительных реакций, а также их направленность могут быть определены

по величине окислительно-восстановительного потенциала (редокс-потенциал, от английского RedOx – Reduction/Oxidation). На практике для измерения окислительно-восстановительного потенциала в водных растворах используются милливольтметры (рН-метры, ионометры) с платиновым и водородным электродами, значение электродвижущей силы между которыми приравнивается к значению окислительно-восстановительного потенциала E и выражается уравнением Нернста

$$E = E_0 + \frac{0,0591}{n} \lg \frac{a_{ok}}{a_{bc}},$$

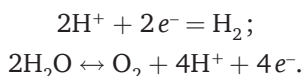
где E_0 – стандартный (нормальный) окислительно-восстановительный потенциал редокс-процесса при активностях участвующих компонентов, равных единице, и зависит от природы редокс-процесса и от температуры, В; n – число электронов, участвующих в реакции; a_{ok} , a_{bc} – активности вещества в окисленной и неокисленной (восстановительной) формах соответственно.

Величины E_0 сведены в таблицы, и с их помощью можно решать вопрос о направлении и полноте протекания тех или иных редокс-процессов (Справочник химика, 2012).

К сильным окислителям относятся фтор, кислород, хлор и другие вещества, обладающие большими значениями окислительно-восстановительного потенциала E_0 . Вещества с промежуточной степенью окисления в зависимости от обстоятельств могут выступать и в роли окислителей, и в роли восстановителей.

Состояние окислительно-восстановительной редокс-системы может быть охарактеризовано значениями двух показателей – E и рН. Для характеристики окислительно-восстановительных процессов, протекающих в водной среде, используется диаграмма Пурбе. Она наглядно отображает термодинамически устойчивые формы существования элементов (ионов, молекул и др.) в растворах при различных значениях рН и окислительно-восстановительного потенциала E . Диаграмма в сжатой и наглядной форме показывает, какие химические частицы (ионы, молекулы) термодинамически устойчивы к окислению-восстановлению и кислотно-основным реакциям в зависимости от рН и E . Диаграмма Пурбе для воды приведена на рис. 1.28.

В редокс-системе, образованной химически чистой водой в определенных условиях, происходит восстановление молекул водорода и окисление молекул воды согласно уравнениям

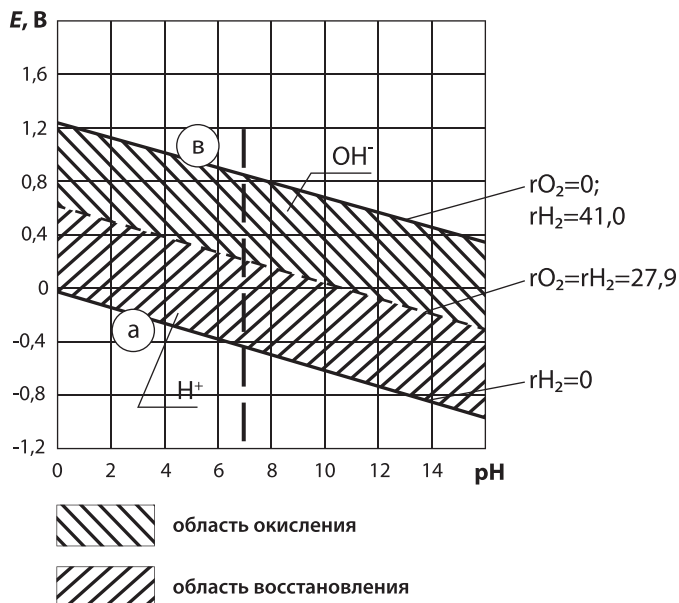


В результате вода насыщается молекулярным водородом или кислородом до тех пор, пока давление этих газов не достигнет равновесного. Степень насыщения воды кислородом или водородом оценивается соотношением фактического и равновесного (парциального) давлений.

Эти условия выражают также через показатель $r\text{H}_2$, представляющий собой отрицательный логарифм давления молекулярного водорода в среде. Так как окислительно-восстановительные условия в значитель-

Рисунок 1.28.

Диаграмма
стабильности воды



ной мере зависят от активной концентрации ионов водорода в среде, то связь между ними выражается уравнением: $rH_2 = E_0 / 0,029 + 2pH$ (при температуре 20 °C и атмосферном давлении 106 315 Па).

В среде, сильные окислительные свойства которой соответствуют условиям, создаваемым путем насыщения ее кислородом (при избыточном давлении 98,01 кПа), $rH_2 = 41$; при сильно восстановительных условиях, соответствующих насыщению среды молекулярным водородом (при таком же избыточном давлении), $rH_2 = 0$. При равновесии окислительно-восстановительных процессов в среде $rH_2 = 27,9$. Значения rH_2 ниже этой величины указывают на большую или меньшую восстановительную способность среды, а выше – на окислительную ее способность. Присутствие в среде свободного кислорода определяет преобладание окислительных процессов.

Область термодинамической устойчивости воды на диаграмме ограничена прямыми “а”, для которой $rH_2 = 0$ и “в” – для $rO_2 = 0$. Уравнение прямой “а”

$$E = -0,0591 pH - 0,0295 \lg P_{H_2};$$

прямой “в” $E = 1,228 - 0,0591 pH + 0,0147 \lg P_{O_2}.$

Линия, построенная для значений $rH_2 = rO_2$, делит диаграмму на две зоны: ниже расположена зона восстановления, выше – окисления.

В области, расположенной ниже линии “а”, происходит разложение воды с выделением водорода, а выше линии “в” – с выделением кислорода. Хотя рассмотренная диаграмма справедлива для химически чистой

воды, ее можно использовать для оценки состояния водных разбавленных растворов.

Окислительно-восстановительные реакции играют исключительно важную роль в описании процессов, протекающих в природных водах. Формирование качества природных вод в значительной степени определяется окислительно-восстановительными реакциями, их кинетическими характеристиками, которые, в свою очередь, зависят от величины окислительно-восстановительного потенциала воды природного водного объекта (редокс-потенциал, определенный для воды, будем обозначать E_h), находящегося в состоянии равновесия.

Для окислительно-восстановительных реакций, протекающих в природных водоемах, характерны две особенности:

1) большинство реакций катализируется ферментами микроорганизмов (например, окисление органического вещества молекулярным кислородом, восстановление Fe (III) в Fe (II) и т.д.);

2) процессы окисления идут с участием таких окислителей, как свободные радикалы, пероксид водорода, озон и др.

В природной воде значение E_h колеблется от -400 до $+700$ мВ, что определяется всей совокупностью происходящих в ней окислительных и восстановительных процессов.

В зависимости от значения E_h выделяют несколько основных условий, встречающихся в природных водах.

Окислительные – характеризуются значениями $E_h > + (100-150)$ мВ, присутствием в воде свободного кислорода, а также ряда элементов в высшей степени окисления (Fe^{3+} , Mo^{6+} , As^{5+} , V^{5+} , U^{6+} , Sr^{4+} , Cu^{2+} , Pb^{2+}). Ситуация, наиболее часто встречающаяся в поверхностных водах.

Переходные окислительно-восстановительные – характеризуются величинами E_h от 0 до $+100$ мВ, неустойчивым геохимическим режимом и переменным содержанием сероводорода и кислорода. В этих условиях возможно протекание процессов как окисления, так и восстановления металлов.

Восстановительные – характеризуются значениями $E_h < 0$. Типичны для подземных вод, где присутствуют металлы низких степеней окисления (Fe^{2+} , Mn^{2+} , Mo^{4+} , V^{4+} , U^{4+}), а также сероводород.

Определение редокс-потенциала позволяет прогнозировать формы, в которых возможно существование химических элементов с переменной валентностью в природных водах, а также оценить условия, при которых возможно перераспределение (растворение, осаждение, сорбция, биоаккумуляция и пр.) металлов между компонентами водных объектов. Часто (например, при обработке воды в бассейнах) ОВП является одним из основных параметров контроля качества воды, так как позволяет оценить эффективность процессов обеззараживания воды.

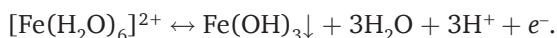
В природных водах, как правило, не достигается термодинамическое равновесие, а наблюдается динамическое окислительно-восстановительное равновесие, так как в них постоянно протекают окислительно-восстановительные реакции. При этом можно выделить две основные редокс-подсистемы, основанные на участии в окислительно-восстановительных процессах молекулярного кислорода (медленно устанавливаю-

щееся равновесие) и пероксида водорода (быстрореагирующая подсистема). Измеряемое значение E_h при этом определяется процессами, протекающими главным образом в “медленной” подсистеме.

Пероксид водорода (H_2O_2) присутствует в природных водах при аэробных условиях. Значительное количество H_2O_2 находится в атмосферных осадках. Пероксид водорода образуется в природных водах и в результате внутриводоемных процессов (превращение гидроксидного радикала под воздействием солнечного света – УФ-часть спектра; каталитические процессы окисления легкоокисляемых органических веществ; выделение в процессе фотосинтеза некоторыми видами водорослей и др.).

Следует отметить, что вещества, обладающие восстановительными свойствами, продуцируемые биотой, более эффективно окисляются пероксидом водорода, чем растворенным кислородом. При взаимодействии с кислородом они служат дополнительным источником H_2O_2 в водной среде.

Перенос электрона в редокс-процессе сопровождается переносом протона, обуславливая тем самым для реакций, протекающих в водном растворе, жесткую взаимосвязь между окислительно-восстановительным и кислотно-основным равновесием. Например, если ион $Fe(II)$ отдает электрон, то выделяются три иона водорода, что приводит в конечном результате к образованию труднорастворимого гидроксида железа (III) и увеличению концентрации ионов водорода в растворе:



Протеканием этой реакции объясняется кислый характер шахтных вод и образование характерного осадка “ржавчины” в местах выхода на поверхность подземных вод, содержащих ионы двухвалентного железа.

Таким образом, окислительно-восстановительный потенциал взаимосвязан со значением pH. Величины pH и E_h относятся к важнейшим показателям свойств природных и сточных вод, они позволяют оценить окислительно-восстановительный режим воды в водных объектах, степень загрязнения ее продуктами распада органических соединений и сточными водами промышленных предприятий, состояние жидкой и твердой фаз на очистных сооружениях и т.д. Например, низкие значения E_h бытовых и производственных сточных вод свидетельствует о присутствии восстановителей (аммиака, нитритов, органических веществ и т.д.); высокие – окислителей, например хрома (VI), газообразного хлора или продуктов его взаимодействия с водой (табл. 1.20). Управляя E_h , можно направленно влиять на процессы, происходящие в природных водах и на сооружениях очистки сточных вод.

Величины pH и E_h влияют на различные физико-химические и биохимические процессы, лежащие в основе удаления из воды загрязняющих веществ. В связи с этим важно знать основные способы изменения величины pH и E_h водных растворов (рис. 1.29).

С другой стороны, величина окислительно-восстановительного потенциала реакций, протекающих с участием ионов водорода или гид-

Таблица 1.20. Значения pH и E_h некоторых видов сточных вод

Наименование	pH	E_h , В
Неочищенные бытовые сточные воды	7,2–7,6	–0,20...+0,01
Очищенные бытовые сточные воды	7,2–8,3	+0,015...–0,125
Сброженный осадок бытовых сточных вод	7,2–7,5	–0,20...+0,07
Сточные воды мясокомбинатов	7,3	+0,005
Промывочные хромсодержащие сточные воды гальванических цехов	3,2–7,8	+0,35...+0,80
Сточные воды кожевенных заводов	6,0–13,0	–0,1...–0,4
Сточные воды меховых фабрик	4,0–7,0	+0,01...+0,2

роксида, зависит от pH среды. Рассмотрим взаимосвязь между этими показателями.

В общем виде окислительно-восстановительный процесс можно представить следующим уравнением:



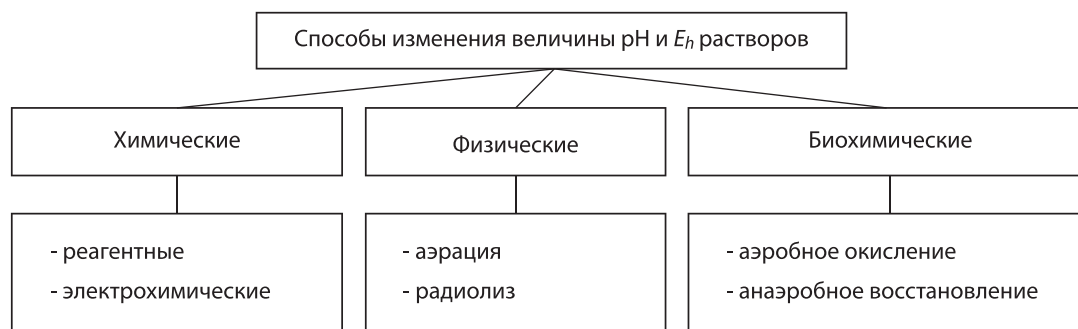
где $n\bar{e}$ – количество (n) электронов (\bar{e}), принимающих участие в данной окислительно-восстановительной реакции.

Константа равновесия этого процесса (K) может быть записана в виде

$$K = \frac{\text{ПВ}_{a_i}}{\text{ПО}_{a_i} \cdot (O_{\bar{e}})^n}, \quad (1.4)$$

где ПВ_{a_i} и ПО_{a_i} – произведения активности восстановленных и окисленных форм веществ соответственно; n – количество электронов, участвующих в процессе; $a_{\bar{e}}$ – активность электронов.

Под активностью электронов понимается способность системы поставлять электроны для окислительно-восстановительных процессов. Необходимо понимать, что раствор свободных электронов в воде, так же как и раствор свободных несольватированных протонов, – это не более чем абстракция, которую используют при описании кислотно-основных равновесий в природных водах. Так, например, активность ионов водо-

**Рисунок 1.29.**

Способы изменения величины pH и E_h водных растворов

рода может характеризовать кислотно-основные свойства воды. Поэтому воду шахтных выработок с большой величиной активности ионов водорода называют кислой. По аналогии: вода с высокой активностью свободных электронов называется восстановительной (например, сероводородные воды Черного моря, “мертвая” вода из народных сказок), а с низкой – окислительной (например, хлорированная или озонированная вода, “живая” вода).

Устойчивые водные системы, как будет показано ниже, могут характеризоваться величинами a_e , различающимися на 20 порядков, поэтому удобным путем выражения активности свободных электронов является шкала $p\bar{e}$. По аналогии с величиной pH величина $p\bar{e}$ определяется соотношением

$$p\bar{e} = -\lg(a_e). \quad (1.5)$$

Величина активности электронов и значение $p\bar{e}$ удобны для выражения окислительно-восстановительного потенциала системы. Связь между двумя этими выражениями окислительно-восстановительного потенциала системы можно представить в виде

$$p\bar{e} = F \cdot E_h / (2,3 \cdot R \cdot T), \quad (1.6)$$

где F – число Фарадея (96 485,3383 Кл/моль); R – универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/(моль·К)); T – температура, К.

При подстановке соответствующих величин получим

$$p\bar{e} = 10^4 \cdot E_h / (1,98 \cdot T). \quad (1.7)$$

Для стандартных условий это выражение примет следующий вид:

$$(p\bar{e})^\circ = 16,9 \cdot E_h^\circ, \quad (1.8)$$

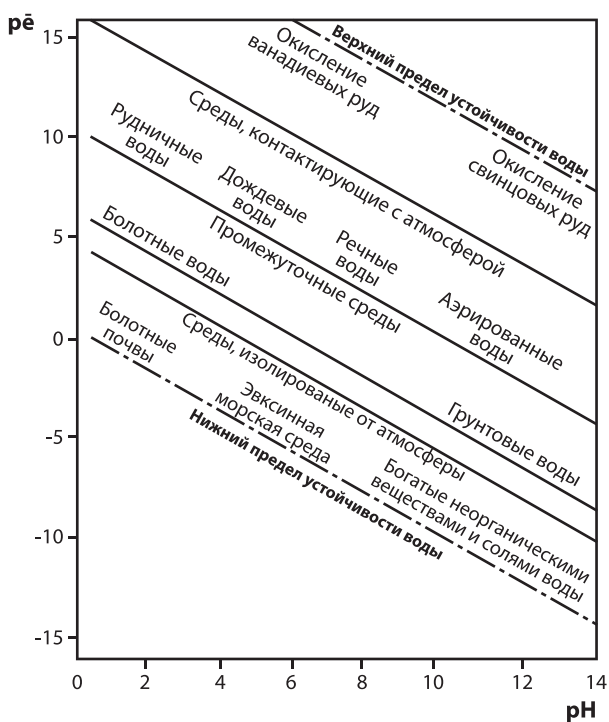
где E_h° – окислительно-восстановительный потенциал, измеренный в стандартных условиях относительно стандартного водородного электрода (стандартный электродный потенциал), В.

Необходимо отметить, что E_h° и $p\bar{e}$ являются вполне определенными величинами, когда оба члена данной редокс-пары присутствуют вместе в растворе или в контакте с ним. В то же время в реальных природных водах практически всегда содержится более одной редокс-пары. Каждая пара будет определять присущее ей значение $p\bar{e}$ (или E_h), однако для разных пар эти две величины могут оказаться неодинаковыми, поскольку для природных объектов характерно скорее отсутствие равновесия каждой из форм со всеми другими формами, чем его наличие. Если не все редокс-пары находятся в равновесии, нельзя говорить о $p\bar{e}$ (или E_h) раствора. Можно говорить лишь о значении $p\bar{e}$ (или E_h), определяемом отдельной парой в растворе.

Зная представленные зависимости, можно составить диаграммы $p\bar{e}$ – pH или диаграммы E_h – pH. Диаграммы эти идентичны, за исключением шкалы оси ординат, масштаб которой изменяется в соответствии с уравнением (1.8). При температуре 298 К $E_h = 0,0591 p\bar{e}$. Недостаток использования E_h в качестве переменной состоит в том, что наклоны границ различных полей устойчивости зависят от температуры, чего удастся избежать в случае, когда переменной является $p\bar{e}$.

Рисунок 1.30.

Зависимость окислительно-восстановительного потенциала (для различных природных вод) и пределов устойчивости воды от рН



Диаграммы $r\bar{e} - \text{pH}$ (или $E_h - \text{pH}$) являются удобным способом изображения областей устойчивости окисленных и восстановленных форм определенных окислительно-восстановительных систем. Каждый отрезок прямой на диаграмме отвечает зависимости $r\bar{e}$ от pH для определенной реакции.

На рис. 1.30 представлены зависимости величины $r\bar{e}$ от pH для различных природных вод, имеющих наибольшее распространение.

В природных водах окислительно-восстановительные процессы протекают при участии бактерий. В каждой из окислительно-восстановительных реакций участвует свой тип бактерий, и реакции протекают в строгой последовательности. Быстрее протекают реакции, для которых в данных условиях окислительно-восстановительный потенциал имеет наибольшее значение. Поэтому при построении обобщающих $r\bar{e} - \text{pH}$ и $E_h - \text{pH}$ диаграмм рассматриваются все возможные для данной системы окислительно-восстановительные процессы, но на диаграмму в итоге наносятся лишь те, которые отвечают более высоким редокс-уровням.

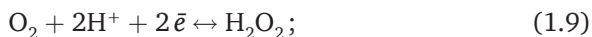
Редокс-буферность природных вод

Наряду с редокс-уровнем $r\bar{e}$ природные воды характеризуются понятием редокс-буферности (или редокс-емкости), аналогичным понятию кислотно-основной буферности. Говорят, что система является “забуференной” относительно редокс-процессов, если в ней присутствуют соеди-

нения, способные окисляться или восстанавливаться, что препятствует значительным изменениям $p\bar{e}$ при добавлении небольших количеств сильно окисляющих или восстанавливающих агентов.

Анализ зависимости величины окислительно-восстановительного потенциала от pH раствора и от парциального давления кислорода в равновесном воздухе показывает, что редокс-уровень системы слабо зависит от содержания кислорода в воздухе. Пока в системе есть свободный кислород, величина $p\bar{e}$ остается высокой. Поэтому в природных водах, контактирующих с атмосферным воздухом или с почвенным воздухом, содержащим кислород, значение $p\bar{e}$ практически всегда остается высоким. Природные воды обладают буферной редокс-емкостью, связанной с присутствием кислорода в равновесном с ними воздухе.

Однако необходимо отметить, что для природных вод, контактирующих с воздухом, содержащим кислород, не принято давать точной оценки величины $p\bar{e}$ системы даже при фиксированном значении pH. Это связано с тем, что полное восстановление кислорода по реакции, по существу, происходит не в виде одной ступени, а как две последовательные реакции:



Лимитирующей при этом является реакция (1.9). Значение $p\bar{e}$ этой реакции при pH 7 равно 4,5, в то время как $p\bar{e}$ реакции



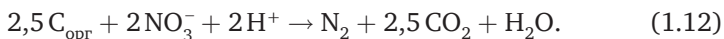
при pH 7 равно 13,8.

Некоторые природные редокс-системы ведут себя так, как будто величину $p\bar{e}$ определяет реакция (1.11), а другие – (1.9). Поэтому для вод, контактирующих с кислородом, лучше характеризовать значение $p\bar{e}$ термином “высокое” без точного числового значения.

Однако если контакт природных вод с воздухом, содержащим кислород, будет нарушен, достаточно быстро может резко измениться редокс-состояние воды. В случае отсутствия поступления кислорода при температуре 298 К в воде может быть окислено не более 7,9 мг/дм³ органических веществ, если их молекулярную формулу принять как {CH₂O}. При этом весь кислород будет израсходован.

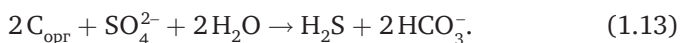
В случае, если восстановители, например органические соединения, продолжают поступать, в системе начинают происходить окислительно-восстановительные реакции без участия кислорода. При этом редокс-уровень системы снизится. Рассмотрим реакции, наиболее важные с точки зрения редокс-буферности и состояния вводных экосистем в целом.

Денитрификация. Роль реакции состоит в превращении нитрата (важного компонента питания) в биологически инертный молекулярный азот. При этом бактерии используют для окисления органического вещества до CO₂ кислород нитратных ионов:



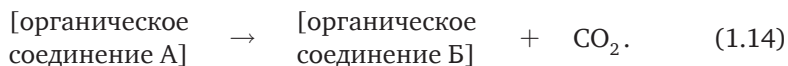
В процессе денитрификации помимо азота могут образоваться гемиксид, оксид и диоксид азота, которые играют важную роль в процессах, протекающих в тропосфере (оксид и диоксид азота) и стратосфере (гемиксид азота). В то же время, поскольку концентрация нитрат-ионов в природных водах достаточно низкая (исключение могут составлять лишь почвенные воды), эти ионы не оказывают влияния на редокс-буферность природных вод.

Восстановление сульфатов, или сульфат-редукция. Это реакции, в которых бактерии используют для окисления органического вещества кислород-сульфатных ионов, образуя в качестве продуктов жизнедеятельности сульфидные формы:



Если pH воды выше 7, образуется главным образом ион HS^- , а в присутствии любых способных к реакциям соединений железа сульфидные формы будут реагировать с ними, образуя осадки в виде сульфидов. Восстановление сульфатов оказывает существенное влияние на состояние экосистем водоемов. Для большинства компонентов флоры и фауны H_2S является высокотоксичным. Превращение оксидов железа в сульфиды обычно вызывает изменение цвета воды от красноватого или коричневатого до черного или серого. Вещества, сорбированные ранее на гидроксиде Fe (III) (например, ионы тяжелых металлов или фосфат-ионы), будут выделяться в раствор. При этом многие тяжелые металлы (например, Cu, Zn, Mo, Pb, Hg), которые в окисленных водах были представлены относительно растворимыми соединениями (при не очень высоких pH), образуют малорастворимые сульфиды. Поскольку сульфат-ионы относятся к главным ионам природных вод, имеют широкое распространение и содержатся в природных водах во многих случаях в достаточно больших концентрациях, они способны на некоторое время стабилизировать редокс-уровень системы, несмотря на возможное поступление восстановителей. При этом $r\bar{e}$ системы будет отрицательным, поскольку при pH 7 для реакции (1.13) $r\bar{e}$ равно минус 4,5.

Ферментация. Протекающий при участии микроорганизмов процесс разрушения органических веществ приводит к появлению новых, более простых органических соединений. Брутто-уравнение бактериальной ферментации выглядит следующим образом:

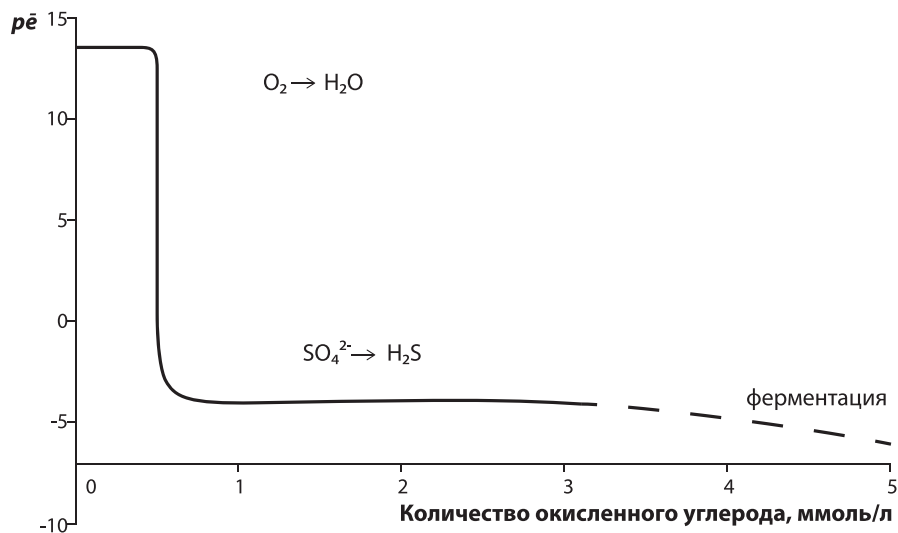


Самой простой и одной из наиболее важных реакций этого типа является образование метана:



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

На рис. 1.31 представлена зависимость изменения редокс-уровня системы в зависимости от количества поступающих в нее восстановителей ($C_{\text{орг}}$), которая наглядно демонстрирует уровни, отвечающие “забуферным” состояниям, характерным для большинства природных

**Рисунок 1.31.**

Изменение $p\bar{e}$ пресной воды (исходные значения концентрации кислорода 10 мг/дм³, сульфат-ионов – 96 мг/дм³) в зависимости от концентрации разложившегося органического вещества (в пересчете на углерод) при pH 7

вод. Предполагается, что вода первоначально находилась в равновесии с атмосферным кислородом, но дополнительное поступление кислорода в процессе разложения органического вещества отсутствовало. Кроме того, реакции, включающие соединения азота, создают лишь небольшую буферность между уровнями O_2/H_2O и SO_4^{2-}/H_2S .

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

В подземных водах, находящихся в контакте с осадками, редокс-реакции с участием твердой фазы могут также “забуферивать” $p\bar{e}$.

Хотя восстанавливающим агентом в природных водах обычно является органическое вещество, снижение $p\bar{e}$ может быть вызвано также окислением минералов, содержащих Fe (II) или восстановленные формы серы. Например, из воды некоторых источников, выходящих из ультраосновных пород (состоящих главным образом из силикатов магния и железа), выделяются пузырьки водорода, что является результатом восстановления воды минералами закисного железа.

Окислительно-восстановительные условия и миграция элементов

Некоторые рудные месторождения, особенно инфильтрационные месторождения урана с перемещающимся фронтом, являются следствием редокс-реакций в подземных водах. Интенсивность миграции эле-

ментов принято характеризовать коэффициентом водной миграции K_x , равным частному от деления количества элемента x в минеральном остатке природной воды на его содержание в горных породах, дренируемых этой водой:

$$K_x = m_x \cdot \frac{100}{a \cdot n_x},$$

где m_x – содержание элемента x в воде, мг/дм³; n_x – содержание элемента x в породах, %; a – минерализация воды, мг/дм³.

Чем больше величина K_x , тем больше миграционная способность данных элементов.

Очень подвижные активные мигранты имеют значение K_x свыше 20, подвижные – от 20 до 1. Коэффициент водной миграции таких слабоподвижных мигрантов, как железо, титан и алюминий, не превышает 0,1. Изменение интенсивности миграции в одних и тех же условиях среды в зависимости от формы, в которой элемент содержится в породе, характеризуется коэффициентом контрастности миграции. Например, в различных обстановках миграция ионов цинка в сульфидной форме и в форме оксида имеет коэффициент контрастности миграции около 100.

Одними из наиболее важных характеристик, существенным образом влияющих на миграцию элементов в ландшафтах, являются кислотно-основные и окислительно-восстановительные характеристики среды. Однако следует иметь в виду, что живые организмы способны в значительной степени трансформировать процесс миграции.

Геохимический барьер – это участок зоны гипергенеза, где на коротком расстоянии происходит резкое уменьшение интенсивности миграции, что приводит к концентрированию химических элементов.

Физико-химические барьеры возникают при резких изменениях величины pH или соотношения pH/E_h . Например, если кислородсодержащая вода начинает двигаться по водному горизонту, в котором первоначально существовали восстановительные условия, то между окислительной и восстановительной средами может образоваться редокс-фронт. Этот фронт будет перемещаться в направлении движения воды, но со значительно меньшей скоростью, чем вода. Скорость движения фронта определяется способностью водоносного горизонта (особенно содержащегося в нем органического вещества) потреблять кислород. Если типичный водоносный горизонт в осадочных породах содержал 1% реакционноспособного органического углерода, а подземная вода – 10 мг/дм³ растворенного кислорода, то, согласно расчету, фронт должен мигрировать в 13 000 раз медленнее, чем вода. Ряд элементов (особенно уран, селен, мышьяк, молибден) нерастворимы в восстановительных условиях и растворимы в окислительных. При продвижении фронта окисления эти элементы, присутствующие в водоносном горизонте, растворяются. Движущиеся подземные воды переносят их через фронт в восстановительную зону, где они сразу же осаждаются. Таким образом, элемент, содержащийся во всем водоносном горизонте до прохождения фронта или перенесенный из других областей системы подземных вод, концентрируется в непосредственной близости к фронту, что создает возможность экономически выгодной его добычи.

1.2.3.4. Свободные радикалы в природных водах

Свободные радикалы – химические частицы (молекулы или атомы), содержащие один или несколько неспаренных электронов на внешней электронной оболочке. Они обладают парамагнетизмом и высокой реакционной способностью.

Свободные радикалы могут быть короткоживущими (время жизни доли секунды) или долгоживущими (до нескольких лет), нейтральными или заряженными, иметь один или большее число неспаренных электронов (например, бирадикалы), быть твердыми, жидкими или газообразными веществами. Стабильность свободных радикалов определяется скоростями их рекомбинации или диспропорционирования.

Зарождение радикальной цепи можно инициировать действием на вещество жестких условий (высокие температуры, электромагнитное и ионизирующее излучение и др.).

Неспаренный электрон в радикалах принято обозначать точкой. Например, гидроксидный радикал обозначают как HO^\bullet , радикал пероксида водорода как HO_2^\bullet (HO_2^\bullet), супероксидный ион-радикал – $\text{O}_2^{\bullet-}$. Формулы радикалов этилового спирта: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^\bullet$; $\text{CH}_3^\bullet\text{CHOH}$.

Свободные радикалы играют важную роль в физико-химических превращениях веществ в природных водах, лежащих в основе процессов самоочищения водной среды. Рассмотрим пути образования, свойства и превращения свободных радикалов в природных водах.

Происхождение первичных свободных радикалов

Известно несколько путей появления свободных радикалов в природных водах:

- 1) каталитическое инициирование;
- 2) растворение газов из атмосферы;
- 3) радиационно-химическое инициирование;
- 4) биологическая эмиссия;
- 5) кавитационные эффекты;
- 6) фотохимическое инициирование.

Как правило, в природных водах **каталитическое инициирование** свободных радикалов связано с одноэлектронным восстановлением кислорода и пероксида водорода. В природных водах инициаторами реакций образования радикалов служат ионы меди, хелатные комплексы железа (II), которые образуются в природных водах в результате восстановления гидроксида железа (III). Восстановительная среда создается в том случае, если в воде присутствуют вещества-восстановители (например, сероводород, ионы металлов в низкой степени окисления).

Абсорбция водой **активных газов** из атмосферы приводит к появлению в природных водах радикалов HO^\bullet , HO_2^\bullet , CH_3^\bullet и др. Чем более реакционноспособны радикалы, тем меньше глубина проникновения их в толщу воды. Так, радикалы HO^\bullet , HO_2^\bullet будут реагировать лишь в поверхностном слое. По имеющимся оценкам, поток радикальных частиц из атмосферы крайне незначителен. Гораздо более важную роль играет растворение озона. В воде озон быстро переходит в O_2 , причем процесс этот протекает через промежуточное образование свободных радика-

лов HO^\bullet , O_2^\bullet по цепному механизму. Скорость образования радикалов при растворении озона будет определяться скоростью его поступления в водную среду. Эта скорость тем выше, чем выше содержание O_3 в атмосфере, которое может варьироваться в широких пределах.

Из других газов в инициировании радикалов может принять участие NO_2 , способный отнимать электрон от доноров, в частности от H_2O_2 .

В обычных условиях (без принудительного увеличения потока O_3 , NO_2 в водную среду) скорость инициирования радикалов за счет растворения активных газов относительно мала.

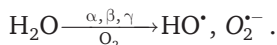
Радиационное инициирование в отсутствие радиационного загрязнения водной среды осуществляется под действием естественного радиоактивного фона (космических лучей, достигающих поверхности Земли, а также при распаде природных радиоактивных изотопов, в частности ^{40}K).

Скорость образования радикалов под действием естественных факторов очень мала. В то же время при радиационном загрязнении скорость инициирования свободных радикалов резко возрастает.

Воздействие радиоактивного излучения направлено в первую очередь на воду и приводит к образованию целого набора активных и стабильных промежуточных частиц:



В аэробных условиях частицы H , \bar{e} взаимодействуют с O_2 с образованием радикалов – HO_2^\bullet , $\text{O}_2^{\bullet -}$. Фактически при радиоллизе окисгенированной воды в нейтральной среде происходит генерация HO^\bullet и $\text{O}_2^{\bullet -}$:



Скорость инициирования радикалов определяется поглощенной дозой и радиационным выходом: числом частиц на 100 эВ поглощенной энергии. Радиационный выход для HO^\bullet и $\text{O}_2^{\bullet -}$ радикалов равен 3.

Биологическая эмиссия свободных радикалов – малоизученное явление. Известны примеры образования радикала $\text{O}_2^{\bullet -}$ некоторыми видами организмов (макрофагами). Почвенные грибы выделяют одновременно H_2O_2 и катализатор, при взаимодействии с которым в среде образуются радикалы HO^\bullet . Такие грибы участвуют в разрушении лигнина, ДДТ и пр. Некоторые почвенные бактерии (нитрозомонасы) выделяют радикал NO^\bullet в ходе окисления NH_3 .

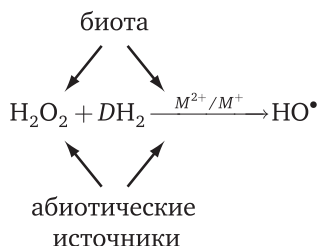
В природной водной среде образование радикалов за счет биологических процессов происходит опосредованно через процессы образования и разрушения пероксида водорода. Наряду с разложением H_2O_2 внутриводоемный круговорот пероксида водорода включает реакции окисления органических субстратов, а также абиотические каталитические и фотохимические процессы, сопровождающиеся образованием реакционноспособных частиц.

Абиотические процессы каталитического разложения пероксида водорода с образованием свободных радикалов в природных водах протекают крайне медленно. При этом распадается 10–50% пероксида водорода.

Установлено, что водоросли стимулируют радикальные процессы в природной водной среде. Они в процессе своей жизнедеятельности образуют вещества восстановительной природы, не только те, которые участвуют во внутриклеточных окислительно-восстановительных процессах, но и такие, которые выделяются во внешнюю среду, инициируя внеклеточные процессы радикального окисления растворенных в воде веществ. Это процесс косвенного биогенного инициирования свободных радикалов.

В природных водах водоросли продуцируют во внешнюю среду вещества-восстановители (DH_2), которые в присутствии H_2O_2 способствуют образованию свободных гидроксидных радикалов, взаимодействуя с ионами меди (катализаторы редокс-процессов).

Общая схема биогенного инициирования радикальных процессов самоочищения может быть представлена в виде



В этой схеме не учитывается, что продуцируемый биотой восстановитель DH_2 может участвовать в других процессах окисления, в частности окисляться кислородом. Не учитывается также, что пероксид водорода может взаимодействовать с другими компонентами среды, а также разрушаться по каталазному механизму.

В качестве катализаторов могут участвовать ионы металлов переменной валентности. Если в воде постоянно присутствует H_2O_2 (см. раздел 1.2.3.3), то скорость инициирования радикалов будет определяться скоростью выделения DH_2 во внешнюю среду. Восстановители могут образовываться и в качестве промежуточных продуктов трансформации веществ, которые сами восстановительными свойствами не обладают. Например, трансформация винной кислоты сопровождается образованием дигидроксифумаровой кислоты, которая обладает ярко выраженными восстановительными свойствами.

Кавитационные эффекты. В толще природных вод присутствуют своего рода “облака” из микропузырьков газовой фазы размером 1–10 мкм, поверхность которых покрыта тончайшей пленкой поверхностно-активных веществ.

В обычных условиях доля свободного газа в природных водах по сравнению с растворенным газом составляет всего 10^{-9} . Однако при изменении условий (температура, скорость движения, физические воздействия) эта доля может достигать 10^{-2} . При этом поверхность раздела газ–вода в водной среде за счет пузырьков газа может увеличиваться на много порядков. Вследствие большой скорости движения газовых пузырьков осуществляется интенсивный обмен газов между водной и газовой фазами.

Процессы “схлопывания” пузырьков (кавитации) характеризуются высокими энергетическими характеристиками (из-за большой поверхностной свободной энергии):



В момент “схлопывания” возникают большие импульсные давления, электрические разряды, происходят ионизации частиц и разрыв химических связей. Кратковременные перепады давления достигают десятков МПа, возникают большие градиенты электрического поля.

Наличием в природных водах электрически заряженных микропузырьков газа объясняются необычные свойства так называемой омагниченной воды. Дело в том, что движение природной воды, насыщенной микропузырьками, в электромагнитном поле приводит к интенсификации процессов “схлопывания” и разрыва пузырьков, сопровождающихся образованием свободных радикалов и других активных частиц. Наибольшие нарушения физико-химических свойств водных систем происходят в условиях турбулентного режима течения и наличия неоднородного магнитного поля. Динамичный, нестационарный характер природной воды приводит к непрерывной генерации электрических и магнитных полей, постоянному перераспределению объемных зарядов масс воды.

Образование свободных радикалов HO^{\bullet} в результате кавитационных эффектов было доказано при изучении причин свечения водной среды озера Байкал. С помощью чувствительных фотоумножителей было обнаружено свечение с максимумом на глубине 50–75 м. “Носителями” свечения оказались микропузырьки газа. При их схлопывании образуются радикалы HO^{\bullet} . Взаимодействие HO^{\bullet} с растворенными в воде органическими веществами приводит к образованию вторичных радикалов, часть из которых рекомбинирует с выделением кванта света.

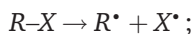
Кавитационные эффекты и их роль в радикальном окислении различных загрязняющих веществ наиболее существенны в океанических и морских водах, для глубоководных пресных водоемов.

В природных водах наиболее широко представлены реакции **фотохимического инициирования** свободных радикалов под действием солнечного УФ-излучения.

Образование радикалов при этом происходит по нескольким механизмам.

1. **Гомогенное расщепление связи** является эффективным каналом инициирования радикалов, если квантовый выход при действии солнечного излучения превышает 0,1. Это реакции типа:

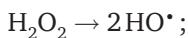
– отщепление молекул галогена в галогенированных углеводородах



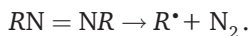
– разрыв связи в нитроксильных соединениях



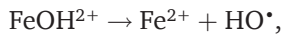
– разрыв связи в пероксидных соединениях



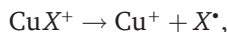
– выделение N_2 из азосоединений



2. Перенос заряда. Фотохимические реакции переноса заряда наиболее существенны для комплексов железа:

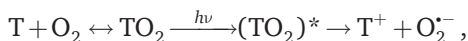


а также для некоторых комплексов меди:



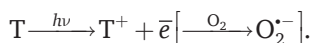
где X – Cl, Br, I и другие лиганды.

Образование радикалов возможно в результате воздействия солнечного света на молекулярные комплексы переноса заряда, например при электронном переносе в комплексе O_2 с красителем T:



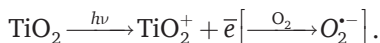
где $h\nu$ – перенос энергии с отрывом H.

3. Фотоэлектронный перенос. Фотоэлектронный перенос весьма распространен в природных водах:



В данном случае партнером D по донорно-акцепторной связи служит молекула воды. В реакциях фотоэлектронного переноса также участвуют фульвокислоты.

Фотоэлектронный перенос осуществляется на некоторых микрогетерогенных оксидах по типу полупроводникового механизма – за счет переброски электрона в зону проводимости:



4. Через промежуточное образование электронно-возбужденных частиц. Общая схема реакции с участием электронно-возбужденных частиц может быть представлена в виде



Взаимодействие триплетно-возбужденной частицы T^* с растворенными веществами может сопровождаться переносом энергии с отрывом H или переносом электрона.

Суммируя рассмотренные пути образования свободных радикалов в природных водах, можно отметить, что наряду с синглетным кислородом в качестве реакционноспособных частиц образуются радикалы $O_2^{\bullet-}$, HO^{\bullet} . В ряде случаев возможно образование также алкильных радикалов R , быстро переходящих в малореакционноспособные алкилпероксидные радикалы RO_2 . Кроме того, возможно образование алкоксильных радикалов RO , анион-радикалов восстановительной природы и других менее значимых органических свободных радикалов.

Особая роль в радикальных процессах окисления в водных средах принадлежит радикалам $O_2^{\bullet-}$, HO^{\bullet} .

Свойства радикалов $O_2^{\bullet-}$, HO^{\bullet}

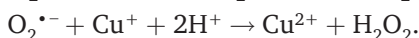
Радикал $O_2^{\bullet-}$, обладает двойственной реакционной способностью, т.е. как окислительными, так и восстановительными свойствами.

Наиболее характерные реакции $O_2^{\bullet-}$:

- 1) взаимодействие с ионами металлов переменной валентности;
- 2) как акцептора атома Н в реакциях с донорами водорода;
- 3) как донора электрона в реакциях с окислителями;
- 4) дисмутация (диспропорционирование);
- 5) образование гидроксидного радикала HO^{\bullet} .

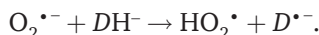
Совокупность процессов образования и гибели $O_2^{\bullet-}$ приводит к стационарной концентрации этого радикала в природных водах на уровне 10^{-8} – 10^{-9} моль/дм³.

Наиболее эффективно радикалы $O_2^{\bullet-}$ взаимодействуют в нейтральных водных растворах с ионами меди:



Константы скорости этих реакций близки к диффузионным. Фактически в этих реакциях ионы меди являются катализаторами диспропорционирования пероксидных радикалов.

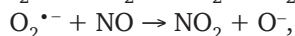
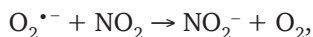
Как акцептор Н этот радикал эффективно взаимодействует с такими донорами, как соли аскорбиновой кислоты, гидрохинон, фенолы, некоторые амины:



В реакциях с окислителями А радикал $O_2^{\bullet-}$ участвует как донор электрона:



Наиболее характерны реакции с оксидами азота:



Наряду с последней реакцией к образованию HO^{\bullet} -радикалов приводит взаимодействие $O_2^{\bullet-}$ с H_2O_2 :



Константа скорости этой реакции невелика, однако она может катализироваться ионами металлов, в частности ионами меди.

Одна из основных реакций супероксидных ион-радикалов – их дисмутация:



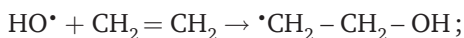
Эта реакция в отсутствие катализаторов вообще не идет. Эффективная константа скорости дисмутации $O_2^{\bullet-}$ зависит от pH среды. В биологических системах дисмутация радикалов $O_2^{\bullet-}$ катализируется ферментом супероксиддисмутазой.

Радикалы HO^\bullet – наиболее реакционноспособные окислители в природной водной среде. Время жизни радикала HO^\bullet в природных водах определяется участием его в реакциях с растворенными органическими и неорганическими веществами:

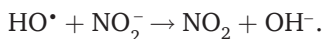
– отрыв H от органических соединений



– присоединение по кратной связи



– перенос электрона



В результате совокупности процессов образования и гибели радикалов HO^\bullet стационарная концентрация их в природных водах изменяется в пределах 10^{-15} – 10^{-17} моль/дм³.

В общем случае HO^\bullet взаимодействует со всеми растворенными в воде органическими и неорганическими веществами. При этом в среде образуются вторичные свободные радикалы, часть из которых может приводить к регенерации HO^\bullet за счет последующих превращений с участием ионов металлов (меди), O_3 , H_2O_2 и т.д.

Образование и свойства органических свободных радикалов

Органические свободные радикалы образуются в окружающей природной среде в основном в результате вторичных процессов. Органические свободные радикалы обладают широким спектром свойств и реакционной способностью, поэтому рассматривать их целесообразно в общем виде с иллюстрацией тех или иных особенностей на конкретных примерах.

Неспаренный электрон в органических свободных радикалах может быть локализован на атомах C, N, O либо делокализован по системе сопряженных связей. Чем в большей степени он делокализован по молекулярным орбиталям, тем менее реакционноспособен соответствующий радикал.

По реакционной способности органические радикалы можно подразделить на радикалы-окислители $\text{R}_\text{o}^\bullet$, восстановители $\text{R}_\text{r}^\bullet$, в том числе доноры электрона D^- , и на радикалы, обладающие и окислительными, и восстановительными свойствами, т.е. $\text{R}_{\text{o/r}}^\bullet$. Такое разделение носит качественный характер, так как окислительные или восстановительные свойства той или иной частицы определяются природой партнера по реакции.

Перечислим наиболее характерные реакции органических свободных радикалов.

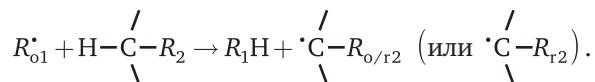
1. Рекомбинация и диспропорционирование:



В зависимости от природы R^\bullet константы скорости рекомбинации различаются на много порядков. Наибольшими константами скорости

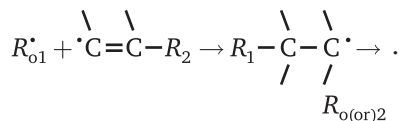
рекомбинации характеризуются алкильные радикалы R^\bullet , затем алкоксильные RO^\bullet и гидропероксидные RO_2^\bullet .

2. Отрыв атома Н радикалами-окислителями от других органических молекул с образованием, как правило, менее реакционноспособных радикалов:



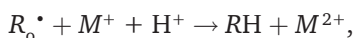
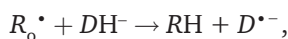
Последовательность такого рода реакций приводит к постепенному снижению реакционной способности вторичных радикалов вплоть до образования стабилизированных радикалов или их рекомбинации.

3. Присоединение по кратной связи:



Реакции такого типа наиболее распространены в процессах полимеризации виниловых мономеров.

4. Перенос протона:



Реакции такого типа наиболее характерны при наличии в водной среде ионов металлов переменной валентности, доноров электрона (атома Н) и окислителей (O_2 , H_2O_2).

5. Мономолекулярные превращения: изомеризация (Н-сдвиг); фрагментация (разрыв связи); внутримолекулярное перераспределение электронной плотности (как правило, делокализация электрона). В общем виде все эти превращения можно представить как переход более реакционноспособного состояния в менее реакционноспособное:



К этому же типу реакций относятся раскрытие или замыкание кольца, цис-транс-изомеризация, реакции декарбоксилирования радикалов и др.

В аэробной среде алкильные радикалы взаимодействуют с O_2 с образованием алкилпероксидных радикалов. Радикалы-окислители с локализацией неспаренного электрона на атомах N, O в результате дальнейших превращений образуют либо стабилизированные, либо алкильные радикалы, т.е. в конечном счете превращения вторичных органических свободных радикалов приводят к образованию либо стабилизированных радикалов, либо алкилпероксидных радикалов RO_2^\bullet .

Изучение процессов, протекающих в природных водах с участием свободных радикалов, позволило понять механизм некоторых процессов очистки сточных вод. Так, например, установлено, что распространение

интенсивных ультразвуковых волн в сточной воде вызывает явление кавитации, которая значительно повышает степень разложения молекул окислителя, стимулируя образование свободных радикалов. Кроме того, вследствие возникновения микротурбулентности, сопровождающей ультразвуковое излучение, ускоряется переход озона из газовой фазы в растворенное состояние.

При совместном озонировании и ультрафиолетовом облучении воды ускоряется образование радикалов HO^\bullet . При этом значительно возрастает скорость окисления спиртов, хлорпроизводных и других органических соединений. При дезинфекции сильнозагрязненных сточных вод совместное применение озонирования и ультрафиолетового облучения позволяет добиться эффективности, в 1000 раз превышающей эффективность применения одного озонирования.

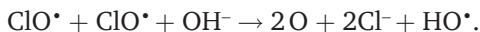
Одной из альтернатив хлорированию в технологической схеме очистки сточных вод является применение ультрафиолетовых лучей, так как не приводит к образованию вредных для здоровья химических соединений, вода после дезинфекции не оказывает токсичного влияния на водные организмы. При этом наряду с бактерицидным эффектом наблюдается эффект окислительного воздействия. Механизм такого воздействия заключается в образовании свободных радикалов и пероксида водорода при фотолизе. Распад пероксида водорода в сточной воде сопровождается образованием вторичных свободных радикалов, вовлечением кислорода и растворенных в воде ионов металлов в процессы окисления загрязняющих веществ.

Изучение механизма хлорирования воды, показало, что при участии катализаторов – металлов с переменной валентностью – происходит образование промежуточного активированного комплекса, который обеспечивает перераспределение энергии химических связей в молекулах хлорноватистой кислоты и гипохлорит-иона, одновременно присутствующих в воде:



где K – катализатор.

После распада комплекса и выхода из него катализатора взамен исходных форм активного хлора (HOCl , ClO^-) появляются реакционно-активные радикалы, которые участвуют в реакции образования наиболее сильного окислителя, атомарного кислорода и гидроксидного радикала. Реакция проходит в щелочной среде:



При взаимодействии гидроксидного радикала HO^\bullet с окисляемым веществом образуются нетоксичные продукты.

Механизм окисления загрязняющих веществ кислородом воздуха включает несколько последовательных ступеней с образованием химически активных кислородсодержащих радикалов. Рассмотрим в качестве примера окисление двухвалентного железа в трехвалентное.

Суммарное уравнение реакции имеет вид



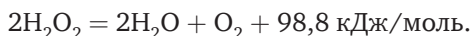
Но процесс окисления происходит поэтапно следующим образом:

- 1) $\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{O}_2^{\bullet -}$;
- 2) $\text{O}_2^{\bullet -} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{HO}_2^{\bullet}$;
- 3) $\text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2^{\bullet} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}_2^-$;
- 4) $\text{HO}_2^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_2$;
- 5) $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \text{HO}^{\bullet}$;
- 6) $\text{Fe}^{2+} + \text{HO}^{\bullet} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$;
- 7) $2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{OH}^-$.

Таким образом, процесс окисления двухвалентного железа молекулярным кислородом включает образование дополнительных окислителей (свободных радикалов HO_2^{\bullet} и HO^{\bullet} , а также пероксида водорода).

Одним из наиболее эффективных окислителей является пероксид водорода. Сегодня до 25% производимого в мире пероксида водорода расходуется на обработку воды.

При разложении пероксида водорода образуется кислород и выделяется тепло:



В условиях химической или физической активации разложение пероксида водорода сопровождается образованием свободных радикалов HO^{\bullet} и O^{\bullet} , обладающих высокой реакционной способностью. В роли катализаторов выступают металлы с переменной валентностью: марганец, медь, железо, кобальт.

Свободные радикалы способны трансформировать многие устойчивые соединения.

Сочетание пероксида водорода с фотолизом позволяет разложить гуминовые кислоты до диоксида углерода и воды, достичь глубокой деструкции синтетических поверхностно-активных веществ (СПАВ), нефтепродуктов, пестицидов и ряда других загрязняющих веществ техногенного происхождения. При использовании пероксида водорода в качестве окислителя в очищенной воде не образуются токсичные продукты окисления.

Генерация свободных радикалов может осуществляться и при радиационном облучении (радиолизе) воды. В результате радиолиза вода насыщается такими свободными радикалами, как HO_2^{\bullet} , $\text{O}_2^{\bullet -}$. С помощью радиолиза можно создать оптимальную редокс-систему. В качестве источников радиации применяют Co^{60} и Cs^{137} . Радиационная обработка применяется для окисления фенолов, цианидов, некоторых СПАВ.

1.2.3.5. Тяжелые металлы в природных водах

Элементы, которые относят к металлам, входят в состав горных пород, почв, природных вод. Содержание их не превышает 0,14% общей массы земной коры. Металлы хотя и присутствуют в живых организмах в ничтожно малом количестве, но играют весьма важную роль, входя в состав биологически активных веществ, регулирующих нормальную жизнедеятельность организма. Но в то же время все без исключения металлы могут оказывать отрицательное воздействие на организмы, если концентрация их доступных форм превышает определенные пределы.

Термин “тяжелые металлы” (ТМ), характеризующий большую группу загрязняющих веществ, получил в последнее время значительное распространение. В качестве критериев принадлежности элементов к тяжелым металлам используются разные характеристики: атомная масса; плотность; токсичность; распространенность в природной среде; степень вовлеченности в природные и техногенные циклы.

На сегодняшний день к тяжелым металлам относят более 40 элементов периодической системы с атомной массой свыше 50: V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Cd, Sn, Hg, Pb, Bi и др. Практически все они (за исключением свинца, ртути, кадмия и висмута, биологическая роль которых на настоящий момент не ясна) активно участвуют в биологических процессах, входят в состав многих ферментов, витаминов и других биологически активных веществ. Они катализируют процессы синтеза органических соединений и необходимы организмам в небольших количествах (как микроэлементы). Поэтому один и тот же элемент, в зависимости от того, в каком контексте он упоминается, может характеризоваться как “тяжелый металл” или “микроэлемент”.

Известно, что токсичность ТМ возрастает с увеличением атомной массы, зависит от способности к диссоциации их комплексов с липидами, растворимости соединений в воде и липидах, ряда других физико-химических свойств. Помимо высокой токсичности, некоторые из них обладают эффектом отдаленных последствий. Это в первую очередь свинец, ртуть, кадмий, никель, кобальт, цинк, таллий, селен, бериллий и другие металлы, большинство из которых относятся к 1-му и 2-му классам опасности. Среди загрязняющих веществ по токсикологическим оценкам “стресс-индексов” тяжелые металлы занимают второе место, уступая только пестицидам. Подобно стойким органическим загрязнителям они способны накапливаться (аккумулироваться) в тканях живых организмов высших трофических уровней (включая человека) в концентрациях, которые могут вызвать их гибель.

В результате накопления во внешней среде тяжелые металлы представляют серьезную опасность с точки зрения их биологической активности и токсичных свойств (табл. 1.21). Один из наиболее широко известных “рядов опасности” ионов металлов для биосферы следующий: Be, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Se, V, Zn.

Причиной накопления в биосфере элементов, которые относят к тяжелым металлам, является все возрастающее их потребление. Считается, что если добыча элемента опережает его естественный перенос в геохимическом цикле в 10 раз, то его уже следует рассматривать как загрязняющее вещество. Этот показатель многократно превышен по отдельным ТМ.

Поступление тяжелых металлов в природные воды происходит вследствие:

- сброса производственных сточных вод гальванических цехов, предприятий горнодобывающей промышленности, черной и цветной металлургии, машиностроительных заводов;
- фильтрации в подземные горизонты вод с повышенным содержанием тяжелых металлов, используемых для орошения земель;

Таблица 1.21. Биохимические свойства тяжелых металлов

Свойство	Cd	Co	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Биохимическая активность	В	В	В	В	В	В	В
Токсичность	В	У	У	В	У	В	У
Канцерогенность	–	В	–	–	В	–	–
Обогащение аэрозолей	В	Н	В	В	Н	В	В
Минеральная форма распространения	В	В	Н	В	Н	В	Н
Органическая форма распространения	В	В	В	В	В	В	В
Подвижность	В	Н	У	В	Н	В	У
Тенденция к биоконцентрированию	В	В	У	В	В	В	У
Эффективность накопления	В	У	В	В	У	В	В
Комплексообразующая способность	У	Н	В	У	Н	Н	В
Склонность к гидролизу	У	Н	В	У	У	У	В
Растворимость соединений	В	Н	В	В	Н	В	В
Время жизни	В	В	В	Н	В	Н	В

Примечание: В – высокая, У – умеренная, Н – низкая.

- миграции в подземные воды из осадков очистных сооружений канализации, вносимых в почвы в качестве удобрений;
- выщелачивания из отвалов рудников или металлургических предприятий;
- поступления с дождевыми сточными водами с сельскохозяйственных угодий, на которых применялись в высоких дозах органические и минеральные удобрения, пестициды, содержащие тяжелые металлы;
- закисления природных вод в результате выпадения кислотных осадков и, как следствие, перехода ТМ из связанного (нерастворимого) состояния в раствор.

Вода является основной средой миграции тяжелых металлов. Для миграционных процессов в природных водах особое значение имеют такие факторы, как формы существования ТМ, окислительно-восстановительный потенциал, кислотно-основные условия (рН) и ряд других. В отличие от органических соединений, подвергающихся процессам разложения, металлы способны лишь к перераспределению между отдельными компонентами водных экосистем. В природных водах они существуют в разных формах и различных степенях окисления и входят в состав органических и неорганических соединений, которые могут быть истинно растворенными, коллоидно-дисперсными или входить в состав грубодисперсных примесей.

При оценке способности экосистемы сопротивляться внешнему токсичному воздействию, связанному с поступлением загрязняющих веществ, принято говорить о буферной емкости экосистемы. Так, под буферной емкостью пресноводных экосистем по отношению к тяжелым металлам понимают такое количество металла, поступление которого существенно не нарушает естественного характера функционирования экосистемы. Буферная емкость зависит от наличия условий, способствующих связыванию (переходу) ТМ в менее активные и малоподвижные

формы, а также от аккумулирующей способности гидробионтов и от скорости процессов поглощения ионов металлов всеми компонентами экосистемы.

Различные поверхностные воды по-разному связывают ионы металлов, проявляя при этом различную буферную емкость. Воды южных рек и водоемов, имеющих большой набор природных компонентов (гумусовые вещества, гуминовые кислоты и фульвокислоты) в высокой концентрации, способны к более эффективной природной детоксикации по сравнению с водами водоемов Севера и умеренной полосы.

Попав в водоем или реку, ТМ распределяются между компонентами этой водной экосистемы на следующие составляющие:

- 1) металл в растворенной форме;
- 2) сорбированный и аккумулированный фитопланктоном, т.е. растительными микроорганизмами;
- 3) удерживаемый донными отложениями в результате седиментации взвешенных органических и минеральных частиц из водной среды;
- 4) адсорбированный на поверхности донных отложений непосредственно из водной среды в растворимой форме;
- 5) находящийся в адсорбированной форме на частицах взвеси.

Уравнение баланса водного объекта по металлу M_0 может быть представлено в виде

$$M_0 = \{M^{n+}\} + \sum ML + [MX],$$

где $\sum ML$ – совокупность комплексных форм металла в водной среде; $[MX]$ – труднорастворимая или нерастворимая форма металла; $\{M^{n+}\}$ – металл в ионной форме.

Растворимые формы ТМ могут встречаться в виде свободных и гидратированных ионов, неорганических и органических комплексов и хелатов, комплексов с высокомолекулярными соединениями – гуминовыми и фульвовыми кислотами (гумусовыми веществами), полисахаридами и др. Содержание растворенных форм металлов зависит от солевого состава, pH, наличия условий для протекания реакций гидролиза и комплексообразования.

Комплексообразующая способность зависит как от природы и концентрации присутствующих в воде лигандов, так и от pH водной среды. В природных поверхностных водах содержится множество органических веществ, около 80% которых составляют гумусовые вещества, поступающие в воду из почвы. Вследствие наличия в составе фульвокислот фенольных гидроксидных и карбоксильных групп эти вещества образуют с ионами металлов прочные хелатные комплексы и уменьшают тем самым токсичность вод. Имеются сведения, что различные гуминовые кислоты могут в течение нескольких дней полностью затормозить окисление железа (II).

В придонных водных массах, где концентрация растворенного кислорода в значительной степени понижена, функцию окислителя органических соединений и перевода низших окисленных степеней металла в высшие вместо кислорода могут выполнять соединения азота и серы в высшей степени окисления (нитраты и сульфаты), что вызывает понижение окислительно-восстановительного потенциала (Eh) водной системы,

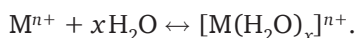
и сразу же сказывается на степени окисления металлов, способствуя их переводу и стабилизации в низшей степени окисления, и на равновесии процессов переходов ионов металла между донными отложениями и водной фазой.

Металлорганические комплексы, образуемые гумусовыми веществами с солями железа, алюминия, титана, урана, ванадия, меди, молибдена и других тяжелых металлов, относительно хорошо растворимы в условиях нейтральной, слабокислой и слабощелочной реакции среды и способны мигрировать в природных водах на весьма значительные расстояния.

Между общей концентрацией металла в природных поверхностных водах и их опасностью для гидробионтов нет однозначной зависимости. Принято считать, что наибольшей токсичностью обладают гидратированные ионы металлов, а связанные в комплексы опасны в меньшей мере либо даже почти безвредны. Поэтому образование комплексов с гумусовыми веществами рассматривается как одно из направлений снижения негативных последствий поступления ТМ в водные объекты.

Помимо органических веществ в роли комплексообразователей в природных водах могут выступать HCO_3^- (CO_3^{2-}), CH_3COOH , NH_4^+ (NH_3), $\text{Si}(\text{OH})_4$, H_2PO_4^- (HPO_4^{2-}), $\text{H}_2\text{S}(\text{SH}^-)$. Ряд комплексных ионов, например $[\text{Sn}(\text{OH})\text{F}]$ и др., хорошо мигрируют в воде и способствуют ее загрязнению. Многие комплексы хорошо растворимы в воде, например $[\text{BeF}(\text{H}_2\text{O})]^+$, $[\text{AlF}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$.

Ионы большинства металлов подвержены реакции гидратации, в которой лигандом являются молекулы воды:



Количественным выражением комплексообразующей способности служит максимальная концентрация форм ионов металла (в г-ион/дм³) в природной воде в виде комплексных соединений, форма которых различается для разных металлов и зависит от присутствия в воде конкурентных металлов, образующих комплексы с природными лигандами.

На формы нахождения металлов в водах оказывают влияние гидробионты (например, моллюски). Так, при изучении поведения меди в поверхностных водах наблюдают сезонные колебания ее концентрации: в зимний период они максимальны, а летом вследствие активного роста биомассы снижаются. При осаждении взвешенных органических частиц, которые обладают способностью адсорбировать ионы меди, последние переходят в донные отложения, что и приводит к наблюдаемому колебательному эффекту. Следует также отметить, что интенсивность этого процесса зависит от скорости седиментации взвесей, т.е. косвенно от таких факторов, как размеры и заряд адсорбирующих ионы меди частиц.

Факторы, определяющие миграцию тяжелых металлов в водных системах

Способность элементов к перемещениям в водной массе во многом определяется степенью их окисления. Чем выше заряд иона металла, тем прочнее он удерживается в виде соединений в составе минералов породы или твердых отходов, тем менее выражена его растворимость в природ-

ных водах и тем ниже его водная миграция. Например, растворимость соединений K^+ больше, чем соединений Ca^{2+} , а соединений Ca^{2+} больше, чем соединений Fe^{3+} , т.е. $K^+ > Ca^{2+} > Fe^{3+}$.

Водная миграция ионов металлов в степени окисления n существенно зависит от их массы: чем больше масса иона Me^{n+} , тем прочнее он связан в соединении, входящем в минеральную породу, тем хуже переходит в водную фазу и тем интенсивнее выпадает в осадок из раствора природных вод.

Концентрация металла в природных водах зависит также от его ионного радиуса: чем больше радиус Me^{n+} , тем легче он переходит в водную фазу и тем сильнее его участие в процессах растворения.

Миграция ионов металлов в водной фазе определяется в значительной мере величиной *ионного потенциала*, под которым понимается величина отношения заряда иона к его радиусу.

Большое число ионов металлов с величиной заряда менее 3+: Li^+ , Rb^+ , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ , Au^{2+} , – переходят в воду и хорошо ею переносятся. Элементы, ионы которых имеют заряд 3+ и выше, слабо переходят в воду, т.е. их соединения обладают малой растворимостью в воде. К ним можно отнести такие многозарядные ионы металлов: Fe^{3+} , Ga^{3+} , Al^{3+} , U^{4+} , Zr^{4+} , Ti^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , Mn^{4+} .

По интенсивности миграции в водной среде можно выделить три группы металлов и их соединений. Первая группа представлена наиболее легко растворимыми и подвижными галоидными, гидрокарбонатными и сульфатными соединениями Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} . Во вторую группу входят менее растворимые и менее подвижные соединения, такие как $SrCO_3$, $SrSO_4$, $BaCO_3$. Третью группу составляют наименее растворимые и наименее подвижные соединения металлов в высшей степени окисления: Fe^{3+} , Mn^{4+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Th^{4+} .

Состав вод и состав твердых загрязнителей при их контакте предопределяет характер процессов растворения (выщелачивания) соединений тяжелых металлов. Наибольшее значение для распределения металлов между фазами играет *фактор pH среды* – водородный показатель, характеризующий кислотность среды. Большинство металлов (Cu^{2+} , Cr^{3+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+}) осаждаются при значениях pH, лежащих обычно в пределах 6–7. Причем осаждение идет в виде оксидов, гидроксидов, карбонатов, сульфидов, фосфатов. При снижении pH, а также недостатке кислорода и в присутствии хелатообразователей происходит переход металла из грунта в водную фазу.

Формы существования металлов в поверхностных водах

Токсичные формы – формы существования ионов металлов, негативно действующих на живой организм:

- гидратированные ионы металлов $[M \cdot (H_2O)_x]^{n+}$;
- простые комплексы с неорганическими анионами: MCl_x^{n-x} , $[M(HCO_3)]^{n-1}$ и т.д.

Формы пониженной токсичности вследствие образования комплексных соединений с органическими лигандами:

- комплексы с серосодержащими лигандами и аминокислотами: $M[S-R]^{n+}$, где R – органический радикал; $M[NH_2-CH_2-\dots-CH_2COOH]$ и т.д.;
- комплексы металлов с гуминовыми и фульвокислотами.

Коллоидные частицы – металлы, адсорбированные на поверхности взвешенных частиц: $M^{n+}[Fe_2O_3 \cdot xH_2O]$; $M^{n+}[MnO \cdot yH_2O]$ и т.д.

Рассмотрим характеристику наиболее распространенных в окружающей среде тяжелых металлов.

Железо. Главными источниками соединений железа в поверхностных водах являются процессы химического выветривания горных пород, сопровождающиеся их механическим разрушением и растворением. Значительные количества железа поступают с подземным стоком и со сточными водами предприятий металлургической, металлообрабатывающей, текстильной, лакокрасочной промышленности и с сельскохозяйственными стоками.

Основной формой нахождения $Fe(III)$ в поверхностных водах являются его комплексные соединения с растворенными неорганическими и органическими соединениями, главным образом гумусовыми веществами. При pH 8,0 основной формой является $Fe(OH)_3$.

Концентрация железа подвержена заметным сезонным колебаниям, что связано с осенне-весенним перемешиванием водных масс – гомотермия, которая сопровождается окислением $Fe(II)$ в $Fe(III)$ и выпадением последнего в виде $Fe(OH)_3$.

В природных водах и источниках питьевого водоснабжения содержание железа колеблется в больших пределах – от 0,01 до 26,0 мг/дм³. Содержание железа в воде выше 1–2 мг/дм³ значительно ухудшает органолептические свойства, придавая ей неприятный вяжущий вкус, и делает воду малопривлекательной для использования в хозяйственно-питьевых и технических целях.

Малые концентрации железа, оставаясь в растворе при низком значении pH, оказывают токсичное действие на рыб и мелкие водные организмы. Механизм вредного действия железа на рыб сводится к тому, что железо, находящееся в воде в виде гидроксида, осаждаваясь на слизистой оболочке жабр рыб, закупоривает их и разъедает. Хлорид железа в сточных водах в концентрации 5 мг/дм³ (в пересчете на ион железа) задерживает образование активного ила на очистных сооружениях и сбрасывание осадка в метантенках; при этой концентрации гибнет микрофлора биологических фильтров.

Кадмий. В природные воды он поступает при выщелачивании почв, полиметаллических и медных руд, в результате разложения водных организмов, способных его накапливать. Соединения кадмия выносятся в поверхностные воды со сточными водами свинцово-цинковых заводов, рудообогатительных фабрик, ряда химических предприятий (например, производства серной кислоты), гальванического производства, а также с шахтными водами. Растворенные формы кадмия в природных водах представляют собой главным образом минеральные и органо-минеральные комплексы. Понижение концентрации растворенных соединений кадмия происходит за счет процессов сорбции, выпадения в осадок гидроксида и карбоната кадмия и потребления их водными организмами. Значительная

часть кадмия может мигрировать в составе клеток гидробионтов. В речных незагрязненных и слабозагрязненных водах кадмий содержится в субмикрограммовых концентрациях, в загрязненных и сточных водах концентрация кадмия может достигать 10 мкг/дм^3 .

Медь – один из важнейших микроэлементов. Физиологическая активность меди связана главным образом с включением ее в состав активных центров окислительно-восстановительных ферментов. Недостаточное содержание меди в почвах отрицательно влияет на синтез белков, жиров и витаминов и способствует бесплодию растительных организмов. Медь участвует в процессе фотосинтеза и влияет на усвоение азота растениями. Вместе с тем избыточные концентрации меди оказывают неблагоприятное воздействие на растительные и животные организмы.

Основным источником поступления меди в природные воды являются сточные воды предприятий химической, металлургической промышленности, шахтные воды, альдегидные реагенты, используемые для уничтожения водорослей. Медь может появляться в результате коррозии медных трубопроводов и других сооружений, используемых в системах водоснабжения. В подземных водах присутствие меди обусловлено взаимодействием воды с медьсодержащими горными породами (халькопирит, халькозин, ковеллин, борнит, малахит, азурит, хризаолла, бротантин).

Содержание меди в природных пресных водах колеблется от 2 до 30 мкг/дм^3 , в морских – от 0,5 до $3,5 \text{ мкг/дм}^3$. Повышенные концентрации меди (до нескольких граммов в 1 дм^3) характерны для кислых рудничных вод.

Медь придает воде неприятный привкус при концентрации $1,5 \text{ мг/дм}^3$, окрашивает воду при концентрации $0,5 \text{ мг/дм}^3$. При концентрации меди $0,01 \text{ мг/дм}^3$ замедляются процессы самоочищения водоемов, а при концентрации $0,4\text{--}0,5 \text{ мг/дм}^3$ медь губительно действует на микрофлору, задерживает размножение микроорганизмов. Поступая со сточными водами в почву при поливе, медь аккумулируется почвой и растениями, оказывает на них вредное действие, начиная с концентрации $0,1 \text{ мг/дм}^3$. ОДК (ориентировочная допустимая концентрация меди в почве, установленная расчетным путем) с учетом фона: 33 мг/кг для песчаных и суперпесчаных почв, 66 мг/кг для кислых (суглинистых и глинистых) почв, 132 мг/кг для близких к нейтральным.

Свинец. Естественными источниками поступления свинца в поверхностные воды являются процессы растворения. Значительное повышение содержания свинца в окружающей среде (в том числе, и в поверхностных водах) связано со сжиганием углей, с применением тетраэтилсвинца в качестве антидетонатора в моторном топливе, с выносом в водные объекты со сточными водами рудообогатительных фабрик, некоторых металлургических заводов, химических производств, шахт и т.д.

Свинец находится в природных водах в растворенном и взвешенном (сорбированном) состоянии. В растворенной форме встречается в виде минеральных и органоминеральных комплексов, а также простых ио-

нов, в нерастворимой – главным образом в виде сульфидов, сульфатов и карбонатов. В речных водах концентрация свинца колеблется в пределах 0,1–2 мкг/дм³. Даже в воде водных объектов, прилегающих к районам залегания полиметаллических руд, концентрация его редко достигает 10–20 мг/дм³.

Существенными факторами понижения концентрации свинца в воде является адсорбция его взвешенными веществами и осаждение с ними в донные отложения. В числе других металлов свинец извлекается и накапливается гидробионтами.

Свинец в организм человека проникает главным образом через органы дыхания и пищеварения. Он накапливается в костях и поверхностных тканях и относится к цитоплазматическим ядам. Соединения свинца не выводятся из организма и тем самым оказывают длительное токсичное воздействие.

Хром. В поверхностные воды соединения хрома (III) и (VI) попадают в результате выщелачивания из пород (хромит, крокоит, уваровит и др.). Некоторое их количество поступает из почв в процессе разложения организмов и растений. Значительные количества могут поступать в водоемы со сточными водами гальванических цехов, красильных цехов текстильных предприятий, кожевенных заводов и предприятий химической промышленности. Понижение концентрации ионов хрома может наблюдаться в результате потребления их водными организмами и процессов адсорбции.

В поверхностных водах соединения хрома находятся в растворенном и взвешенном состояниях, соотношение между которыми зависит от состава вод, температуры, pH раствора. Взвешенные соединения хрома представляют собой в основном сорбированные соединения хрома. Сорбентами могут быть глины, гидроксид железа, высокодисперсный оседающий карбонат кальция, остатки растительных и животных организмов. В растворенной форме хром может находиться в виде хроматов и бихроматов. Хром также аккумулируется в тканях растений.

В речных незагрязненных и слабозагрязненных водах содержание хрома колеблется от 0,1 до 5 мкг/дм³, в загрязненных водоемах оно достигает 10–100 мкг/дм³. Средняя концентрация в морских водах – 0,05 мкг/дм³, в подземных водах – обычно в пределах 10–102 мкг/дм³. В водопроводной воде средняя концентрация составляет 2,3 мкг/дм³, максимальная – 79 мкг/дм³. Соединения хрома (VI) в водоемах очень стабильны; в анаэробных условиях хром (VI) переходит в хром (III), соединения которого выпадают в осадок. В щелочной среде осаждение происходит быстрее.

Хромат и бихромат калия в концентрации 1 мг/дм³ придают воде горький привкус, а запах не ощущается даже при концентрации 50 мг/дм³. В присутствии никеля вредное действие хрома проявляется при концентрации хрома 2 мг/дм³.

Соединения хрома (VI) оказывают на организм общетоксическое, раздражающее, канцерогенное, кумулятивное, аллергическое и мутагенное действие, губительно действуют на флору и фауну водоемов и тем самым замедляют процессы самоочищения.

Цинк попадает в природные воды в результате разрушения и растворения горных пород и минералов (сфалерит, цинкит, госларит, смитсонит, каламин), а также со сточными водами рудообогатительных фабрик и гальванических цехов, производств пергаментной бумаги, минеральных красок, вязкого волокна и др.

В воде цинк существует главным образом в ионной форме или в формах его минеральных и органических комплексов, иногда встречается в нерастворимых формах: в виде гидроксида, карбоната, сульфида и др.

В природных водах цинк содержится в концентрациях 1–5770 мкг/дм³. В речных водах концентрация цинка обычно колеблется от 3 до 120 мкг/дм³, в морских – от 1,5 до 10 мкг/дм³, в рудных и особенно в шахтных водах с низкими значениями pH содержание может быть значительным. При концентрации 2 мг/дм³ в воде появляется привкус, при 5 мг/дм³ – вяжущий привкус, опалесценция, пескоподобный осадок. При 30 мг/дм³ вода становится непригодной для питья по вкусу и приобретает мутный молочный цвет.

Цинк относится к числу активных микроэлементов, влияющих на рост и нормальное развитие организмов. В то же время многие соединения цинка токсичны, прежде всего его сульфат и хлорид.

Для рыб цинк во много раз токсичнее, чем для людей и теплокровных животных, и его вредное действие проявляется намного раньше, чем изменяются органолептические свойства воды. Цинк способен к кумуляции тканями рыб и низших водных организмов, в концентрациях от 0,1 мг/дм³ воды вредно действует на сельскохозяйственные культуры. Цинк аккумулируется почвой, поэтому сточные воды, содержащие цинк, непригодны для орошения сельскохозяйственных культур.

Химико-аналитический аспект решения проблемы определения форм существования металлов в природных водах стал возможен с появлением новейших методов анализа. Раньше определяли лишь валовое содержание тяжелого металла в воде и устанавливали распределение между взвешенной и растворенной формами. О качестве вод, загрязненных металлами, судили на основании сопоставления данных по их валовому содержанию с величинами ПДК. Сейчас такая оценка считается неполной и необоснованной, так как биологическое действие металла определяется его состоянием в водах, а это, как правило, комплексы с различными компонентами. Поскольку имеет место комплексообразование ТМ с органическими соединениями естественного происхождения, эти комплексы не только малотоксичны, но нередко оказывают стимулирующее действие на развитие гидробионтов, поскольку при этом они становятся биологически доступны организмам.

При разработке существующих ПДК процессы комплексообразования не учитывали и оценку влияния неорганических солей тяжелых металлов на живые организмы проводили в чистых водных растворах при отсутствии растворенных органических веществ естественного происхождения. А знание формы нахождения металла в воде важно не только при изучении процессов, протекающих в природных водных объектах, но и при выборе метода очистки сточных вод от тяжелых металлов.

1.2.3.6. Процессы самоочищения в природных водах

Под самоочищением природных вод понимают совокупность физических, биологических и химических внутриводоемных процессов, направленных на снижение содержания загрязняющих веществ в воде до уровня, не представляющего угрозы для функционирования экосистемы.

Самоочищение связано с техногенными круговоротами веществ, которые включаются в биогеохимические циклы углерода, азота, серы и других элементов.

Вклад отдельных процессов в способность природных вод к самоочищению зависит от физико-химических свойств, фазового состава и чужеродности загрязняющих веществ. В соответствии с этим загрязняющие вещества условно можно разделить на три группы.

1. Так называемые **консервативные** вещества – неразлагающиеся или разлагающиеся в природной среде очень медленно. Это ионы металлов, минеральные соли, гидрофобные соединения типа хлорорганических пестицидов, тяжелые нефтяные углеводороды. К этой группе загрязняющих веществ можно отнести и радионуклиды.

Снижение концентраций консервативных веществ в природных водах происходит за счет:

- разбавления;
- физических процессов массопереноса в сопредельные среды;
- физико-химических процессов комплексообразования;
- сорбции;
- бионакопления.

Поэтому самоочищение имеет кажущийся характер, поскольку происходит лишь перераспределение (фиксация, ограничение подвижности) и рассеяние загрязняющего вещества в окружающей среде, перенос его в сопредельные объекты.

2. **Биогенные** вещества (углерод, азот, фосфор, калий и др.), участвующие в биологическом круговороте, минеральные формы азота и фосфора, легкоусвояемые органические соединения. В этом случае самоочищение природных вод происходит преимущественно за счет биохимических процессов, протекающих с участием преимущественно микроорганизмов.

3. **Водорастворимые** вещества, не вовлекаемые в биологический круговорот, зачастую токсичные, промышленного и сельскохозяйственного происхождения. Самоочищение природных вод от этих веществ осуществляется в основном за счет биоразложения и превращения в результате протекания химических реакций.

В общем случае различные загрязняющие вещества участвуют в совокупности процессов массопереноса и трансформации.

Наиболее значимыми для самоочищения природных вод являются:

а) физические процессы массопереноса:

- разбавление (перемешивание);
- вынос загрязняющих веществ в соседние водные объекты (вниз по течению);
- испарение;

- сорбция (взвешенными частицами и донными отложениями);
 - бионакопление;
- б) микробиологическая трансформация;
- в) химическая трансформация:
- гидролиз;
 - фотолиз;
 - окисление.

Рассмотрим некоторые из этих процессов подробнее.

Физико-химические процессы на границе раздела фаз

Испарение и растворение газов на поверхности раздела воздух – вода имеет важное значение для массопереноса веществ с высокой летучестью.

Поскольку процессы испарения–растворения зачастую неравновесны, для описания кинетики используют различные физико-математические модели. Согласно двухпленочной модели, как в газовой, так и в жидкой фазах имеются две зоны: зона молекулярной диффузии с градиентом концентрации вблизи поверхности раздела фаз и зона конвективного переноса вещества (при постоянной концентрации) вдали от поверхности.

В рамках модели можно рассчитать поток вещества через поверхность раздела в виде функции независимо измеряемых параметров водной системы и данного вещества. В частности, поток зависит от значения константы Генри (отношения давления насыщенных паров к растворимости в воде) и от скорости молекулярной диффузии вблизи поверхности раздела фаз.

Скорость молекулярной диффузии зависит:

- от скорости воздуха над поверхностью воды. Обычно предполагается, что приповерхностная скорость движения воды составляет 3,5% от скорости ветра над водой;
- от испарения воды. Это связано с тем, что в силу высокой концентрации вода переходит через границу раздела воздух–вода со скоростью, в несколько тысяч раз превышающей скорость испарения любого другого компонента.

Время, за которое концентрация вещества в жидкой фазе уменьшается вдвое за счет испарения, определяется соотношением

$$\tau_{1/2} = \frac{0,69 \cdot d}{\beta \cdot H \cdot f};$$

$$f = \sqrt{\frac{M}{2 \cdot \pi \cdot R \cdot T}};$$

$$H = \frac{16,04 \cdot P_p \cdot M}{T \cdot S_p},$$

где d – глубина слоя воды, из которого происходит испарение; H – константа Генри; $\beta = (2,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$ – множитель, учитывающий испарение вещества в воздух; M – молекулярная масса вещества; T – абсолютная температура; P_p – давление паров вещества; S_p – растворимость вещества в воде.

Таблица 1.22. Физико-химические параметры газожидкостных процессов (25°C, pH 7)

Вещество	Давление паров, Па	Растворимость в воде, мг/дм ³	$\tau_{1/2}$, ч
н-пентан	68 400	40	0,012
бензол	12 700	1780	0,065
циклогексан	10 245	55	0,08
п-ксилол	1170	180	0,71
этилбензол	935	152	0,81
н-декан	175	0,05	4,7
линдан	0,017	17	4900
фенантрен	0,2	1,2	42 000
антрацен	0,001	0,04	530 000
гексахлорбензол	0,0015	0,11	570 000
пирен	0,001	0,14	830 000
ДДТ	0,000022	0,003	31 000 000

Таким образом, чем выше давление паров вещества, тем быстрее при прочих равных условиях оно испаряется. Напротив, вещества с низким давлением паров и высокой растворимостью в воде меньше подвержены процессам испарения по сравнению с веществами, характеризующимися высокими значениями давления паров вещества и меньшей растворимостью. Из данных табл. 1.22 следует, что наиболее быстро испаряются низкомолекулярные алифатические и ароматические углеводороды, в особенности алканы, циклоалканы и бензолы.

Сорбционные процессы занимают важное место в перераспределении в природных водах нейтральных, как правило, гидрофобных молекул. Равновесие сорбционного процесса можно записать в виде

$$P_w \xleftrightarrow{K_{oc}} P_s,$$

где P_w – вещество P в водной фазе; P_s – вещество P в сорбированном состоянии; K_{oc} – коэффициент распределения вещества P в системе органическое вещество – вода.

Величина K_{oc} для разных химических веществ зависит от коэффициентов активности веществ в воде при относительно постоянных коэффициентах активности в органической фазе. Этим, в частности, обусловлено существование корреляции между коэффициентами распределения в системах октанол – вода (K_{ow}) и твердое органическое вещество – вода (K_{oc}):

$$K_{oc} \approx 0,4 K_{ow},$$

а также между K_{ow} и фактором биоконцентрирования загрязняющих веществ K_b .

Величина K_{ow} связана с растворимостью вещества в воде S простым соотношением

$$\lg K_{ow} = (4,5 \div 0,75) \lg S.$$

Это соотношение выполняется для многих классов органических соединений, включая углеводороды, галогенированные углеводороды, ароматические кислоты, хлорорганические пестициды, полихлорированные бифенилы.

В природных сорбентах органическое вещество составляет лишь некоторую долю от массы сорбента, поэтому коэффициент распределения вещества P в системе сорбент–вода (K_p) принято нормировать на содержание органического углерода (OC) в сорбенте:

$$K_p = K_{oc} [OC],$$

где $[OC]$ – содержание органического вещества в сорбенте.

При этом доля сорбированного вещества в природной воде (P) описывается уравнением

$$F = \frac{K_p \cdot [C]}{1 + K_p \cdot [C]},$$

где $[C]$ – концентрация суспензированного в воде сорбента.

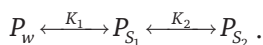
С ростом $[C]$ величина F стремится к 1, т.е. все вещество P будет находиться в сорбированном состоянии. В донных отложениях величина $[C]$ велика, так что для многих загрязняющих веществ $K_p [C] > 1$. В открытых водоемах обратная ситуация: сорбция оказывается существенной только для соединений с $K_{oc} > 10^5$.

Американские исследователи изучали распределение инсектицида дильдрин – типичного представителя гидрофобных загрязняющих веществ в водохранилище Коралвилл (США). Они обнаружили, что 40% поступившего в водохранилище дильдрин осаждается на дно и скапливается в донных отложениях, 50% – выносится вниз по течению через шлюзы. Около 10% поступившего дильдрин накапливалось в рыбах. В толще воды дильдрин распределяется следующим образом: 64% накапливается в рыбах, 24% растворяется в воде и 12% сорбируется взвешенными твердыми частицами. Концентрация вещества в рыбах и донных отложениях находилась в равновесии со средней концентрацией растворенного дильдрин, причем количество дильдрин в рыбах было прямо пропорционально содержанию в них жира и концентрации в воде независимо от характера питания, вида, массы, размера рыб или других условий. Данные полевых измерений соответствовали лабораторным измерениям, нормированным на содержание жира, и соответствовали коэффициенту распределения в системе октанол–вода.

По-видимому, такое равновесное распределение – общее правило концентрирования гидрофобных (липофильных) соединений в неполярных фракциях седиментарных частиц и гидробионтов.

Предположение о равновесности сорбционных процессов может не выполняться, если вещество претерпевает химические превращения. В этом случае скорость процессов сорбции – десорбции может лимитировать скорость химической трансформации загрязняющего вещества.

Изучение кинетики процессов сорбции показало наличие двух стадий:



На первой стадии сорбция вещества протекает быстро и обратимо. Это поверхностная сорбция. Дальнейшее проникновение вещества внутрь макромолекулярного клубка твердого органического сорбента – процесс медленный и может протекать в течение нескольких суток. Доля поверхностно-сорбированного вещества обычно составляет 0,35–0,6.

Сорбция многих загрязняющих веществ с растворимостью в воде менее 10^{-3}М является одним из основных процессов удаления химического вещества из жидкой фазы. К таким веществам относятся хлорорганические пестициды, полихлорбифенилы, полиароматические углеводороды. Эти соединения малорастворимы в воде и имеют большие значения K_{ow} (10^4 – 10^7). Для них сорбция является наиболее эффективным процессом самоочищения природных вод.

Микробиологическое самоочищение

Микробиологическая трансформация загрязняющих веществ считается одним из основных каналов самоочищения природных вод. Микробиологические биохимические процессы включают реакции с участием окислительно-восстановительных и гидролитических ферментов (оксидаз, оксигеназ, дегидрогеназ, гидролаз и др.). Оптимальная температура для протекания процессов биodeградации загрязняющих веществ составляет 25–30 °С.

В природных условиях микробное сообщество получает энергию из различных источников. При этом микроорганизмы, существующие на следовых количествах того или иного загрязняющего вещества как на единственном источнике углерода, находятся в состоянии конкуренции друг с другом.

Таким образом, скорость микробиологической трансформации вещества зависит не только от его химических свойств и структуры, но и от метаболической способности микробного сообщества, от фазы роста популяции, от местности и видового состава микробного сообщества. Как правило, константа скорости микробиологической трансформации загрязняющего вещества коррелирует с константой скорости его щелочного гидролиза:

$$\lg k_B = a + b \cdot \lg k_{OH}.$$

Это свидетельствует о роли гидролитических процессов в микробиологической трансформации веществ, подверженных щелочному гидролизу.

На процессы биodeградации загрязняющих веществ оказывают влияние множество факторов – освещение, содержание в воде O_2 , питательных веществ, кофакторов (веществ небелковой природы, необходимых ферментам для осуществления реакции).

Даже если микроорганизмы обладают необходимым для разложения загрязняющего вещества набором ферментов, они могут не проявлять активности из-за отсутствия дополнительных субстратов или кофакторов. Поэтому многие загрязняющие вещества могут микробиологически распадаться только в условиях кометаболизма, т.е. при обеспечении соответствующими косубстратами, кофакторами и т.д.

В естественных условиях в результате микробиологических процессов наиболее быстро распадаются н-алканы (на 60–90% за три недели). Разветвленные алканы и циклоалканы распадаются медленней, чем н-алканы (за неделю на 40%). Низкомолекулярные ароматические углеводороды минерализуются быстрее насыщенных углеводородов, однако полиароматические углеводороды разрушаются медленно. Биодegradация ароматических углеводородов сопровождается раскрытием ароматических колец за счет промежуточного образования орто-диолов. Фенолы и крезолы также эффективно разрушаются микроорганизмами. Замещенные ди- и трихлорфенолы разлагаются полностью в донных отложениях в течение 5–7 дней, нитрофенолы – в течение 14–20 дней.

В природных условиях, несмотря на высокие потенциальные возможности бактерий в отношении химической трансформации загрязняющих веществ, они не всегда могут быть реализованы. Так, внесение активных микроорганизмов в водоем зачастую не оказывает влияния на скорость трансформации загрязняющих веществ в природных условиях.

Необходимо остановиться на еще одной особенности микробиологических процессов трансформации ксенобиотиков (от греч. ксенос – чужой, биос – жизнь). Это возможность образования продуктов трансформации, которые оказываются более токсичными, канцерогенными и мутагенными соединениями, чем исходные вещества. Возник даже специальный термин “токсификация”, т.е. процесс, при котором исходно малотоксичный ксенобиотик подвергается в организме воздействию ферментов и становится более токсичным. Это касается трансформации некоторых ароматических аминов (гидроксилирование), соединений, содержащих ароматические нитро- и азогруппы (образование нитрозосоединений), ароматических соединений (образование эпоксидов) и др.

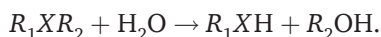
Химическое самоочищение

Процессы перераспределения загрязняющих веществ в природных водах могут сопровождаться их химической трансформацией. При этом трансформация веществ может осуществляться как в растворенном, так и в сорбированном состояниях. Рассмотрим некоторые особенности кинетики трансформации загрязняющих веществ в природных водах в результате процессов гидролиза, фотолитиза и окисления.

Гидролиз

Многие загрязняющие вещества участвуют в кислотно-основных превращениях.

Как правило, гидролизу подвергаются эфиры и амиды карбоновых и различных фосфорсодержащих кислот. При этом вода участвует в реакции не только как растворитель, но и как реагент:



Реакции гидролиза могут осуществляться как некаталитически, так и с участием в качестве катализаторов растворенных в природных водах соединений.

Сложные эфиры карбоновых кислот широко используются в качестве гербицидов, при их гидролизе образуются соответствующие карбоновая кислота и спирт. Амиды карбоновых кислот гидролизуются с образованием кислоты и амина. Гидролиз характерен для производных карбаминовой кислоты ($\text{HO}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}_2$) с заместителями у атома азота или HO -группы. В результате гидролиза разрываются связи $\text{C}-\text{O}$ и $\text{N}-\text{C}$.

Относительно легко гидролизуются фосфорорганические соединения, обладающие высокой инсектицидной активностью. Эфиры и амиды фосфорной кислоты гидролизуются до фосфорной кислоты. Тиофосфаты более устойчивы к гидролизу, чем фосфаты. Характерное время гидролиза некоторых фосфорорганических инсектицидов представлено в табл. 1.23.

Константа скорости гидролиза вещества в сорбированном состоянии мало отличается от константы скорости аналогичных процессов в гомогенной водной среде (менее чем в три раза). Соответственно в открытых водных объектах, где доля загрязняющих веществ в сорбированном состоянии невелика, вкладом седиментарных частиц в гидролитическую трансформацию веществ можно пренебречь.

Фотолиз

Фотолитические превращения загрязняющих веществ осуществляются в природных водах под действием ультрафиолетовой составляющей солнечного излучения.

Поверхности Земли достигает свет длиной волны > 300 нм, причем интенсивность УФ-излучения зависит от толщины озонового слоя и может претерпевать значительные изменения под воздействием как природных, так и антропогенных факторов. Несмотря на то что доля УФ-составляющей в общем потоке энергии солнечного излучения невелика, в химических превращениях большинства загрязняющих веществ участвует свет с длиной волны < 350 нм. Фотохимически активен свет в области перекрывания спектра солнечного излучения и спектра поглощения рассматриваемого вещества. Эта область спектра солнечного излучения представляет собой “спектр действия”. Для большинства загрязняющих веществ максимум “спектра действия” находится в диапазоне длин волн 310–330 нм.

Таблица 1.23. Полупериод гидролиза фосфорорганических инсектицидов

Инсектицид	$\tau_{1/2}$
Фосмет	7,1 ч
Диалифор	14,0 ч
Малатион	10,5 сут
Дикаптон	29 сут
Диметилпаратион	53 сут
Паратион	130 сут

Фотохимические превращения загрязняющих веществ в природных водах могут осуществляться в результате прямого и сенсibilизированного фотолиза – при участии свободных радикалов и электронно-возбужденных частиц. Реакции прямого фотолиза происходят, если химическое превращение претерпевает вещество, поглощающее свет. Скорость трансформации вещества Р при прямом фотолизе определяется скоростью поглощения квантов света и квантовым выходом процесса.

Квантовый выход характеризует вероятность осуществления химической реакции при поглощении одного кванта света. Обычно квантовый выход слабо зависит от длины волны.

При сенсibilизированном фотолизе свет поглощается сенсibilизатором и возбуждение передается с первичного приемника солнечной энергии на вещество, участвующее в превращении. В природных водах сенсibilизаторами служат растворенные в воде фульвокислоты, для которых максимум “спектра действия” солнечного излучения находится при 365 нм.

Исследования с использованием как солнечного излучения, так и монохроматического света из искусственных источников показали, что гумусовые вещества в различных водоемах, а также гуминовые и фульвокислоты, извлеченные из почв, имеют сходные фотосенсibilизирующие свойства.

Синглетный кислород (кислород в возбужденном состоянии) обладает широким спектром реакционной способности. Он взаимодействует с полиненасыщенными жирными кислотами липидов, стероидами, некоторыми аминокислотами (метионином, гистидином, триптофаном), в том числе с входящими в состав белков и пептидов, а также со многими загрязняющими веществами – пестицидами, фуранами, сульфидами и другими веществами, богатыми электронами. В то же время в отношении большинства органических соединений (углеводородов, спиртов, эфиров и др.) синглетный кислород не реакционноспособен.

Образующийся в фотосенсibilизированных реакциях синглетный кислород может взаимодействовать с полициклическими углеводородами (ПАУ) с образованием надкислот, являющихся источниками ОН-радикалов, которые в свою очередь способны окислять ПАУ до эндопероксидов. Тем самым процесс фотохимической трансформации загрязняющих веществ тесно связан с радикальными процессами окисления.

Особенность фотохимических превращений в природных водах заключается, с одной стороны, во влиянии на скорость их протекания погодных факторов, суточных и сезонных изменений солнечной радиации, широты местности, а с другой – в поглощении фотохимически активного солнечного излучения в толще воды.

Как правило, толщина слоя воды, в котором осуществляются фотохимические превращения, невелика – не превышает нескольких метров. Поэтому фотохимические превращения наиболее существенны для трансформации загрязняющих веществ в неглубоких водных объектах: реках и прудах, а также в прибрежных зонах морей, озер и водохранилищ.

Окисление

Процессы окисления загрязняющих веществ в природных водах могут быть двух типов:

1) в качестве окислителя участвуют ионы металлов в окисленной форме (Fe^{3+} , Mn^{4+} , Cu^{2+} и др.). Эти процессы наиболее вероятны для загрязняющих веществ, обладающих выраженными лигандными и восстановительными свойствами;

2) в окислении загрязняющих веществ участвуют свободные радикалы и другие реакционноспособные частицы.

Среди ионов переходных металлов каталитические свойства в природных водах наиболее ярко проявляют ионы и комплексы меди, а также микроколлоидные частицы гидроксида железа.

Редокс-каталитические процессы самоочищения природных вод не ограничиваются лишь трансформацией загрязняющих веществ, обладающих электронно-донорными свойствами, за счет их прямого окисления ионами металлов переменной валентности. Наряду с фотохимическими реакциями редокс-каталитические процессы с участием O_2 , H_2O_2 приводят к образованию в природных водах активных промежуточных частиц, в частности свободных радикалов.

Таким образом, система самоочищения природных вод может быть охарактеризована совокупностью функциональных зависимостей между параметрами среды и внешних факторов, с одной стороны, и физико-химическими свойствами загрязняющих веществ – с другой.

Зная свойства загрязняющих веществ, можно прогнозировать их наиболее вероятные пути трансформации в окружающей среде, а зная параметры природных вод – оценивать допустимую нагрузку на водоем по тому или иному загрязняющему веществу.

Литература к разделам 1.2.3.1–1.2.3.6

- Справочник химика, 2012. 2 изд., т. 3, М.-Л., 1964, с. 740.
- Голдовская Л.Ф., 2007. Химия окружающей среды / Л.Ф. Голдовская. М.: Мир, 294 с.
- Гусакова Н.В., 2005. Химия окружающей среды. Серия “Высшее образование”. Ростов-на-Дону: Феникс, 192 с.
- Драйвер Дж., 1985. Геохимия природных вод. М.: Мир, 432 с.
- Линник П.Н., Набиванец Б.И., 1988. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. – Л.: Гидрометеиздат, 271 с.
- Орлов Д.С., Садовникова Л.К., Лозановская И.Н., 2002. Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении. М.: Высш. шк., 334 с.
- Скурлатов Ю.И., 1999. Введение в экологическую химию. М.: Высш. шк., 410 с.
- Тарасова Н.П., Кузнецов В.А. и др., 2002. Задачи и вопросы по химии окружающей среды. М.: Мир, 368 с.
- Тинсли И., 1982. Поведение химических загрязнителей в окружающей среде. М.: Мир, 281 с.
- Трифонов К.И., Девисилов В.А., 2007. Физико-химические процессы в техно-сфере.

1.2.3.7. Общее состояние природных вод

1.2.3.7.1. Общее состояние природных вод в мире

Предполагается, что количество пресной воды в мире, доступной для потребления человеком, колеблется от 12 500 до 14 000 км³ в год (Hinrichsen et al., 1998; Jackson et al., 2001). Во многих странах Африки, Ближнего Востока, Западной Азии и некоторых странах Восточной Европы количество водных ресурсов, доступных для человека, ниже среднего. В связи с быстрым ростом численности населения потенциальное количество воды для него снизилось с 12 900 м³ на душу населения в год в 1970 году до 9000 м³ – в 1990 году и до менее чем 7000 м³ – в 2000 году (Clarke, 1991; Jackson et al, 2001; Shiklomanov, 1999). В густонаселенных районах Азии, Африки и Центральной и Южной Европы, текущее водообеспечение на душу населения составляет от 1200 до 5000 м³ в год (Shiklomanov, 1999).

Глобальные запасы пресной воды, согласно прогнозам, снизятся до 5100 м³ на душу населения к 2025 году. Этого количества было бы достаточно, чтобы удовлетворить индивидуальные потребности человека, если бы оно было распределено равномерно между населением всего мира (Shiklomanov, 1999). Рис. 1.32 иллюстрирует изменение водообеспеченности на душу населения при постоянном объеме пресной воды с учетом ее неравномерного распределения, урбанизации и роста населения Земли.

Проблема пресной воды станет одной из самых острых к середине XXI века. По данным ООН [Всемирный День воды. http://www.cawater-info.net/all_about_water?p=1332], уже сегодня дефицит воды, включая сельскохозяйственные и промышленные нужды, оценивается в 230 млрд м³ в год. К 2025 году 3,2 млрд жителей нашей планеты будут страдать от недостатка питьевой воды (< 1000 мг/дм³ солесодержание), дефицит которой к этому времени увеличивается до 1,3–2,0 трлн м³ в год. А к 2025 году, согласно данным ЮНЕСКО, уже 7 млрд человек в 60 странах (по пессимистическим прогнозам) или в 48 странах (по оптимистическим) столкнутся с проблемой катастрофической нехватки пресной воды.

1.2.3.7.2. Общее состояние природных вод в Европе

Неравномерное распределение, урбанизация и изменение климата влияют на водообеспечение жителей Европы. На рис. 1.33 представлены результаты оценки имитационного моделирования сценариев на 2070–2099 годы. Как видно, некоторые районы получают больше воды, в то время как в районах с дефицитом воды ее станет еще меньше.

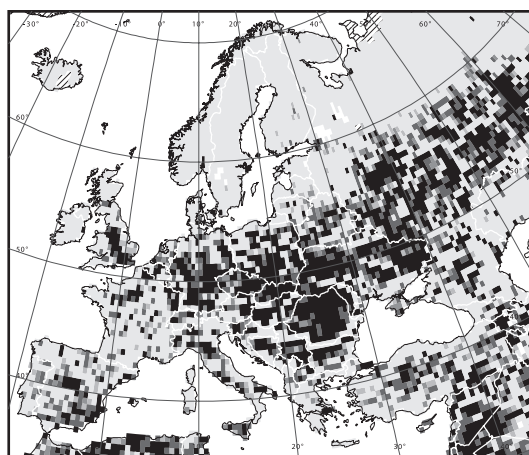
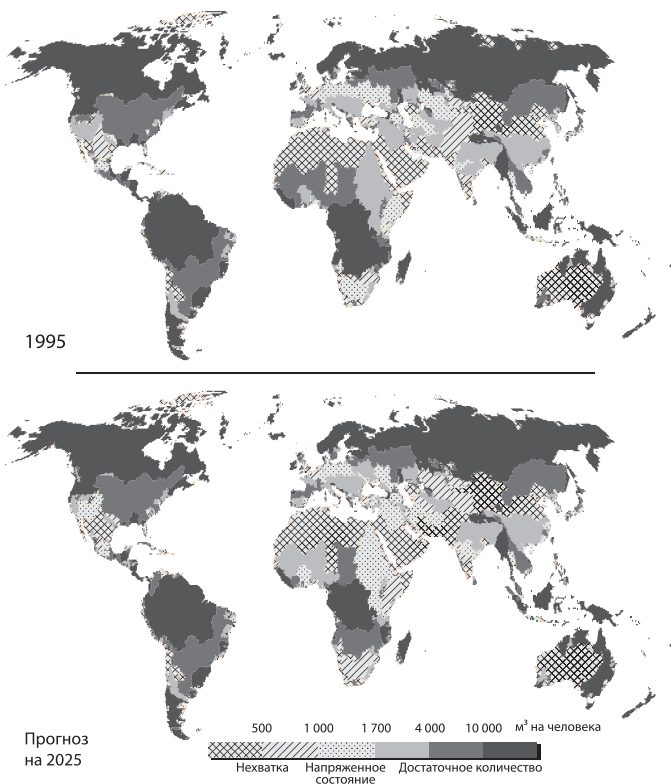
Водная Рамочная Директива ЕС оказывает существенное влияние на качество воды в Европе уже сегодня и нацелена на продолжение работы по повышению качества воды в будущем. На рис. 1.34 представлены показатели качества воды в европейских странах в 2012 году.

Хотя в реализации Водной Рамочной Директивы ЕС наблюдается значительный прогресс, однако окончательно поставленные цели не достигнуты, что отдалает решение намеченных экологических задач. Рассеянные и точечные загрязнения по-прежнему является значительной нагрузкой на водную среду в соответственно 38% и 22% странах – членах ЕС. Эвтрофикация (зарастание водоемов), вызванная чрезмерной биогенной нагрузкой, все еще остается главной угрозой для водоемов, находящихся

Рисунок 1.32.

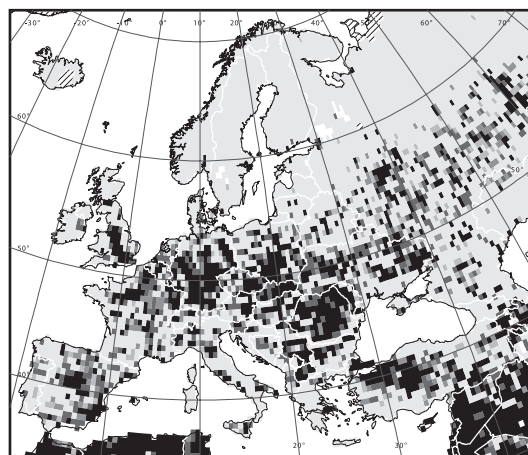
Изменения в водообеспеченности
на душу населения, м³
(GRIDA-UNEP, 2000)

	м ³ на человека на год
Северная Америка	
Юкон	1 249 832
Маккензи	408 243
Нельсон	15 167
Миссисипи	8 973
Река Святого Лаврентия	9 095
Южная Америка	
Амазонка	273 767
Парана	8 025
Европа	
Дунай	2 519
Африка и Ближний Восток	
Нигер	4 076
Бассейн озера Чад	7 922
Конго	22 752
Нил	2 207
Замбези	—
Оранжевая	1 050
Евфрат и Тигр	2 189
Азия и Австралия	
Волга	4 260
Обь	14 937
Енисей	79 083
Лена	161 359
Колыма	722 456
Амур	4 917
Янцзы	2 265
Бассейн Муррей и Дарлинг	361
Хуанхэ	830
Инд	830



**Нынешнее годовое водообеспечение
на душу населения (среднее за период 1971–2000)**

м ³ /чел./год	
0–500	1300–1700
500–1000	> 1700
1000–1300	Без водообеспечения



**Прогноз годового водообеспечения на душу населения
в «2080-е» (среднее за период 2070–2099)**

м ³ /чел./год	
0–500	1300–1 000
500–1000	> 1700
1000–1300	Без водообеспечения

Рисунок 1.33.

Изменение водообеспеченности на душу населения (EEA, 2012)

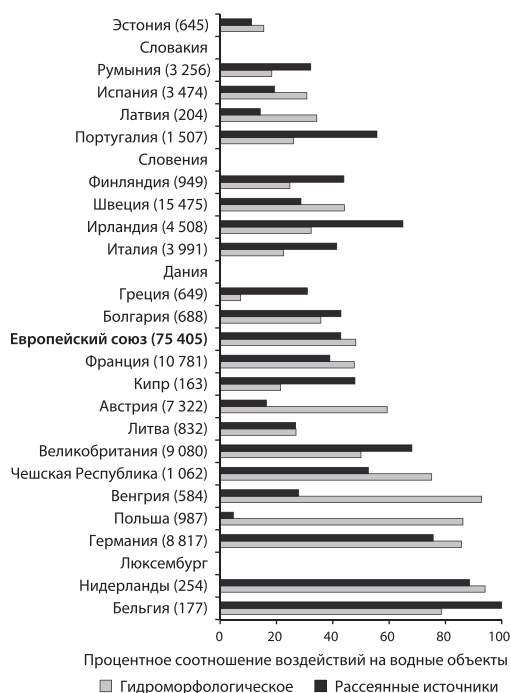
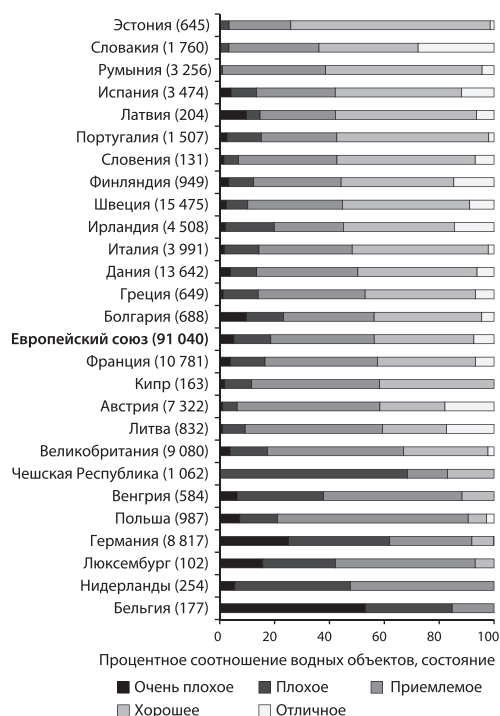


Рисунок 1.34.

Качество воды водных объектов в Европе (ЕЕА, 2012)

пока что в удовлетворительном состоянии: биогенные вещества присутствуют в ~30% крупных водных объектах в 17 государствах – членах ЕС. Нормы и уровень очистки сточных вод все еще имеют существенные отличия в странах Европы, что определяющим образом влияет на загрязнение воды в европейских водоемах. ЕЕА (2011) сообщает, что состояние очистки сточных вод в Юго-Восточной Европе весьма далеко от удовлетворительного.

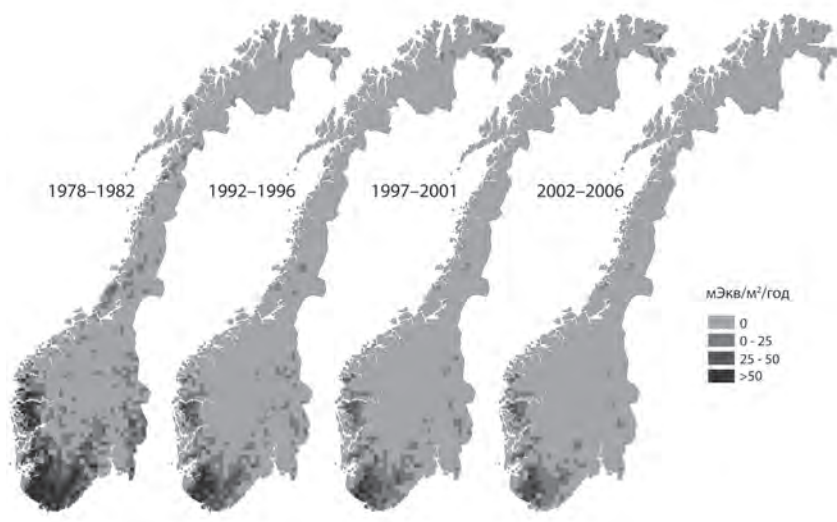
1.2.3.7.3. Общее состояние природных вод в Норвегии

Вода в Норвегии в целом менее, чем в остальной Европе, загрязнена городскими сточными водами, несмотря на то что подкисление уже много лет является одной из главных проблем как результат промышленной деятельности как в Норвегии, так и во многих странах Европы. Как видно из рис. 1.35, ситуация в Норвегии постепенно улучшается из-за благоприятного изменения состава сточных вод и совершенствования методов их очистки. Кроме того, существенный прогресс достигнут за многие десятилетия в сохранении природного благополучия региональных норвежских акваторий.

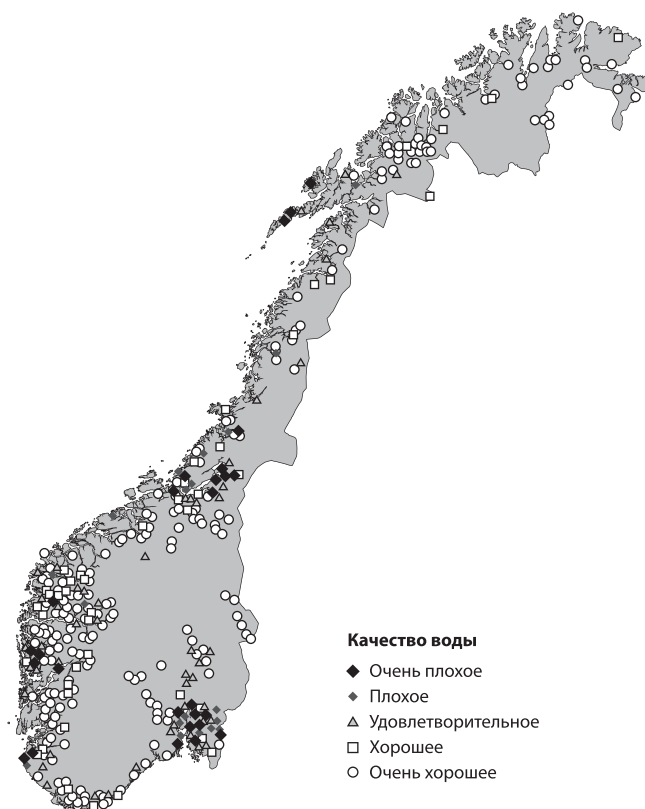
Эвтрофикация (зарастание водоемов) была основной угрозой в начале 1970-х, но быстрые инвестиции в очистку сточных вод и в сельскохозяйственный сектор снизили число факторов, влияющих на эвтрофикацию. Хотя все еще имеются некоторые проблемные регионы (показаны точками на рис. 1.36).

Рисунок 1.35.

Подкисление воды
в Норвегии
(NIVA, 2008)

**Рисунок 1.36.**

Качество воды рек и озер
в Норвегии: эвтрофикация,
вызванная фосфатами
(Statistics Norway, 2009)



1.2.3.7.4. *Общее состояние природных вод в Украине*

Водные ресурсы Украины составляют поверхностные и подземные воды.

К крупным рекам принадлежат Дунай, Тиса, Днестр, Южный Буг, Днепр, Припять, Десна, Северский Донец, Западный Буг.

Учитывая различные природно-климатические условия регионов Украины, проблема их водоснабжения решается за счет межбассейнового перераспределения водных ресурсов с использованием уникальных водохозяйственных систем – Северо-Крымского и Каховского магистральных каналов, каналов Днепр–Донбасс и Днепр–Ингулец, межобластных, межрайонных и межхозяйственных водорегулирующих и водно-транспортных систем.

Большая часть зарегулированного стока в Украине приходится на Днепровский каскад водохранилищ – общим объемом 43,8 км³ и полезным – 18,5 км³. Все шесть водохранилищ днепровского каскада имеют комплексное назначение. За счет водных ресурсов Днепра значительно повышено водообеспечение в Крыму (в 3 раза), в Херсонской (в 5,5 раз), Кировоградской (в 2,5 раза), Днепропетровской (в 3 раза) областях.

Сегодня ежегодная потребность населения и отраслей экономики в водных ресурсах составляет около 20 км³.

Основными водопользователями являются промышленность – 36%, сельское хозяйство – 41%, коммунальное хозяйство – 23%.

Специализированные организации Украины контролируют качество поверхностных вод в районах основных водозаборов на 50 источниках питьевого водоснабжения в 78 створах.

Содержание радионуклидов в поверхностных водах Украины, в том числе в зонах влияния Ровенской, Хмельницкой, Южно-Украинской и Запорожской атомных электростанций и местах расположения водозаборов, в последние годы значительно ниже допустимых уровней.

Ниже приведены данные о гидрохимическом состоянии основных поверхностных водных объектов – источников питьевого водоснабжения – по бассейнам основных рек Украины.

Бассейн реки Днепр

Река Днепр является крупнейшей рекой Украины имеет площадь водосборного бассейна 291,4 тыс. км² в пределах Украины. Днепр основной источник водоснабжения крупных промышленных центров в пределах бассейна, а также юга и юго-востока страны.

Гидрохимическое состояние водохранилищ Днепровского каскада и водотоков бассейна в последние годы имеет тенденцию к ухудшению. Превышение нормативных показателей качества воды для хозяйственно-питьевого водопользования наблюдается преимущественно по таким показателям, как химическое (ХПК) и биохимическое потребление кислорода (БПК) (отражающие содержание органических соединений), содержание железа, марганца, а также цветность. Прослеживается устойчивая тенденция к повышению содержания фосфатов в воде, что является следствием техногенной нагрузки на водные объекты государства.

Рост ХПК свидетельствует как о неэффективной работе очистных сооружений городов и промышленных предприятий (что приводит к

увеличению сбросов в реку Днепр и его притоки неконтролируемых, неочищенных или недостаточно очищенных сточных вод), так и о поступлении органических соединений из болотистых территорий водосбора верхнего Днепра и его притоков: рек Припять и Уж.

Значительное количество “органики” (преимущественно высокогуминовых соединений), а также железа и биогенных элементов образуется в слабо проточных водохранилищах Днепровского каскада вследствие активного размножения сине-зеленых водорослей (“цветение воды”) в определенные периоды. Наибольшее биогенное загрязнение из всех водохранилищ Днепровского каскада наблюдается в Киевском водохранилище, на качественное состояние воды которого и верхней части Каневского водохранилища существенно влияют воды реки Припять, в которую поступает основная часть загрязнений с заболоченных территорий Белорусского Полесья.

Гидрохимическое состояние вод реки Днепр в районе столицы Украины – Киева, как свидетельствуют данные инструментально-лабораторного контроля, удовлетворительное и остается без существенных изменений в течение последних пяти лет с незначительным колебанием среднегодовых показателей.

Гидрохимическое состояние верхних водохранилищ реки Днепр и ее притоков в значительной мере влияет на качество воды средних водохранилищ, особенно Кременчугского, где аккумулируется основная часть промышленных сбросов загрязняющих веществ. По данным лабораторных измерений, в этом водохранилище наблюдается завышенное содержания марганца, железа общего, а также высокое органическое загрязнение воды. В Кременчугском водохранилище, которое является источником питьевого водоснабжения нескольких крупных городов, в частности Кременчуга, ежегодно снижается содержание растворенного в воде кислорода, увеличивается содержание марганца, железа общего и в целом сохраняется высокое органическое загрязнение воды.

Бассейн реки Десна

Основным притоком реки Днепр является река Десна, для вод которой характерны более низкие, чем в днепровской воде, значения показателей ХПК и завышенные показатели БПК₅.

В целом же гидрохимическое состояние воды реки Десна на протяжении последних лет остается почти неизменным с незначительным колебанием показателей качества воды, хотя водам Десны присуще несколько повышенное содержание общего железа и марганца, что объясняется спецификой водосбора реки – речные воды вымывают их из кристаллических пород Украинского гранитного щита и проходят по лесистой и заболоченной местности.

В нижнем течении Десны, в районе водозабора Киева, на качество воды существенно влияет Каневское водохранилище. Вода в указанном створе – практически смесь вод рек Десна и Днепр. В целом качество воды по гидрохимическим показателям в створе Деснянского водозабора Киева отвечает, кроме показателей цветности и ХПК, нормативам качества для воды хозяйственно-питьевого использования по всем показателям.

Бассейн реки Днестр

Река Днестр в Украине является второй по водности, имеет общую водосборную площадь 72,9 тыс. км², в том числе на территории Украины находится 53,5 тыс. км².

Экологическая ситуация в водном бассейне реки Днестр в последние годы заметно улучшается, на что повлияло ситуативное сокращение сельскохозяйственного и промышленного производства в регионе.

В нижнем течении реки Днестр (на территории Ивано-Франковской и Черновицкой областей) качественное состояние воды характеризуется показателями, не превышающими предельно допустимые концентрации, за исключением содержания органических загрязнений, концентрация которых бывает выше ПДК в контрольном створе города Галич.

Бассейн реки Южный Буг

Река Южный Буг относится к числу рек бассейна Черного моря. Длина реки 806 км, водосборная площадь 63,7 тыс. км².

Для воды реки Южный Буг характерно повышенный показатель цветности (до 100 градусов и более), особенно в летние месяцы. Воды бассейна Южный Буг также имеют повышенные значения показателей по рН и БПК₅.

Наиболее загрязненными участками реки Южный Буг являются территории Хмельницкой и Винницкой областей: преимущественно происходит загрязнение органическими соединениями.

Содержание биогенных соединений группы азота находится значительно ниже ПДК для водоемов хозяйственно-питьевого водопользования, хотя наблюдаются случаи превышения по аммонийному азоту на территории Хмельницкой области. Это объясняется влиянием загрязняющих стоков водопроводно-канализационных коммунальных предприятий Хмельницкой области. В большинстве створов Винницкой, Кировоградской и Николаевской областей содержание аммонийного азота стабильно.

Концентрации солей тяжелых металлов в поверхностных водах Юго-Бугского бассейна, за исключением железа общего и марганца, не превышают норм для водоемов хозяйственно-питьевого водопользования. Хром и кадмий в воде не обнаружены.

Бассейн реки Западный Буг

Результаты мониторинга качества поверхностных вод бассейна Западного Буга свидетельствуют о том, что гидрохимические показатели качества воды с каждым годом ухудшаются, особенно в пунктах наблюдений на территории Львовской области. Превышения ПДК отмечались по содержанию фосфатов, общего железа и БПК₅.

Вследствие неэффективной работы очистных сооружений промышленных и коммунальных предприятий (Добротворская ТЭС), водопроводно-канализационных предприятий городов Львов, Каменка-Бугская, Сокаль наблюдается увеличение объемов сбросов в реку Западный Буг неочищенных и недостаточно очищенных сточных вод.

Бассейн реки Северский Донец

Бассейн реки Северский Донец расположен на территории двух государств: Российской Федерации и Украины. Общая площадь бас-

сейна составляет 98,9 тыс. км², из них в пределах Украины находится 54,5 тыс. км² (55%).

Незначительные колебания показателей качества воды имеют сезонный характер. Превышение нормативов наблюдаются по содержанию органических веществ, нефтепродуктов, жесткости и по pH.

Одной из проблем качества водных ресурсов реки Северский Донец является увеличение по течению минерализации воды, содержания хлоридов и сульфатов.

Основными элементами загрязнения воды рек бассейна Северского Донца на участке после впадения притоков Уда, Казенный Торец, Лугань и водных объектов бассейнов рек Приазовья и Днепра являются органические соединения и солевые сбросы. Это объясняется неэффективной работой очистных сооружений городов и промышленных предприятий-водопользователей. Качество воды рек Приазовья характеризуется также высоким солесодержанием природного происхождения.

Реки Закарпатья

Река Тиса является крупнейшей левым притоком реки Дунай.

Состояние водных объектов Закарпатья по результатам гидрохимических и радиологических измерений на протяжении последних лет существенно не изменяется. По большинству санитарных показателей качество воды отвечало нормативам. Превышение нормативов для водоемов хозяйственно-питьевого использования наблюдается преимущественно по таким показателям: содержание железа общего и марганца.

Бассейн реки Дунай

Использование части стока реки Дунай имеет большое значение для Украины, особенно для ее юго-западных регионов. Состояние воды реки Дунай по гидрохимическим показателям можно характеризовать как стабильная. Наблюдается только повышение содержания взвешенных веществ в воде в паводковый период. Следует отметить, что качество воды в трансграничном створе города Рени практически не отличается от качества воды в замыкающем створе (устье, города Вилково), что свидетельствует о формировании качества воды Дуная за счет антропогенной нагрузки на участках, расположенных выше по течению (вне Украины).

1.2.3.7.5. Общее состояние природных вод Республики Беларусь

Оценка состояния водных объектов и уровня их загрязнения проводится в основном по среднегодовым концентрациям приоритетных загрязняющих веществ, используемых в расчетах индекса загрязненности вод (ИЗВ), – растворенного кислорода; органических веществ, нормируемых по БПК₅; азота аммонийного; азота нитритного; фосфора фосфатного и нефтепродуктов. Перечисленные показатели, кроме растворенного кислорода и нефтепродуктов, относятся к экологическим показателям, применяемым в странах Восточной Европы, Кавказа и Центральной Азии для проведения оценки состояния поверхностных вод. В дополнение к ним определяется нитратная форма минерального азота.

Основным стандартом качества речных вод в Беларуси является предельно допустимая концентрация химических веществ, устанавливаемая для водных объектов рыбохозяйственного назначения. Для

оценки загрязнения речных вод органическими веществами принята предельно-допустимая концентрации для величины БПК₅, которая составляет 3,00 мг О₂/дм³.

В Беларуси действует отлаженная сеть мониторинга поверхностных вод. Регулярные наблюдения ведутся на 153 водных объектах в бассейнах рек Западной Двины, Немана, Западного Буга, Днепра и Припяти. Кроме того, наблюдениями охвачено 35 трансграничных участков водотоков, расположенных в районах пересечения государственной границы. На отдельных водных объектах ведется радиационный мониторинг.

Особенностью подземных вод Беларуси, обусловленной геохимическими процессами взаимодействия воды и вмещающих пород, является повышенное содержание железа и марганца. На территории Беларуси присутствие железа в подземных водах отмечается практически повсеместно, что требует специальной обработки воды перед использованием на хозяйственно-питьевые нужды. Более 70% артезианских скважин на территории Беларуси имеют воду с содержанием железа, превышающим уровень ПДК (0,3 мг/дм³), а в зоне Полесья доля этих скважин достигает 90–95%. Наряду с железом в подземных водах отмечается повышенное содержание марганца (ПДК 0,1 мг/дм³), в отдельных случаях бора, фтора и некоторых других компонентов.

Естественный геохимический фон подземных вод Беларуси существенно нарушен вследствие антропогенного загрязнения подземных вод, особенно в районах интенсивного агропромышленного производства. Участками интенсивного загрязнения неглубоко залегающих подземных вод являются животноводческие фермы и поля орошения животноводческими стоками. Загрязнение выражается здесь в росте содержания в воде нитратов, аммония, хлоридов и других компонентов.

В Беларуси основной объем сточных вод сбрасывается в реки. Объем сточных вод составляет около 990 млн м³ (с учетом дождевых вод). В отраслевой структуре водоотведения самое большое количество сточных вод, как правило, приходится на жилищно-коммунальное хозяйство (около 60%), промышленность и сельское хозяйство – соответственно 16 и 24%. Со сточными водами в реки ежегодно сбрасывается органических веществ (по БПК₅), азота аммонийного, азота нитритного, фосфора фосфатного 7930, 5390, 200 и 1120 т соответственно.

Весьма остро стоит проблема загрязнения рек биогенными веществами и защиты их от эвтрофикации. Среднегодовые концентрации азота аммонийного, превышающие ПДК, отмечаются в воде большинства рек Беларуси и свидетельствуют о загрязнении речных вод, которое по-разному выражено для каждого водного объекта как по годам, так и по ореолу распространения загрязняющего вещества. Среднегодовые концентрации нитратов в воде рек Беларуси не превышают ПДК. Наиболее серьезная ситуация наблюдается в отношении фосфора фосфатного, среднегодовое содержание которого в воде целого ряда рек превышает ПДК.

Радиационный мониторинг поверхностных вод проводится на шести реках Беларуси, протекающих по территориям, загрязненным в результате аварии на Чернобыльской АЭС: Днепре, Припяти, Соже, Ипути,

Беседи, Нижней Брагинке, а также на озере Дрисвяты, которое является прудом-охладителем Игналинской АЭС.

Концентрации цезия-137 и стронция-90 в воде контролируемых рек, за исключением Нижней Брагинки, как правило, значительно ниже гигиенических нормативов, предусмотренных Республиканскими допустимыми уровнями для питьевой воды (РДУ-99 для цезия-137 – 10 Бк/дм³, для стронция-90 – 0,37 Бк/дм³).

В воде реки Нижняя Брагинка, водосбор которой частично находится на территории зоны отчуждения Чернобыльской АЭС, наблюдается более высокое содержание радионуклидов по сравнению с другими контролируемыми реками. Высокое содержание стронция-90 во время паводков наблюдается в водах малых рек, водосборы которых полностью или частично находятся в зоне отчуждения Чернобыльской АЭС.

Радиационная обстановка на средних и малых реках, находящихся вне зоны отчуждения Чернобыльской АЭС, остается стабильной. Среднегодовые концентрации стронция-90 имеют тенденцию к снижению. Увеличение концентрации этого элемента непосредственно связано с водностью года и его смывом с тальми и дождевыми водами с водосбора, который заметно усиливается во время паводков.

1.2.3.7.6. *Общее состояние природных вод Республики Казахстан*

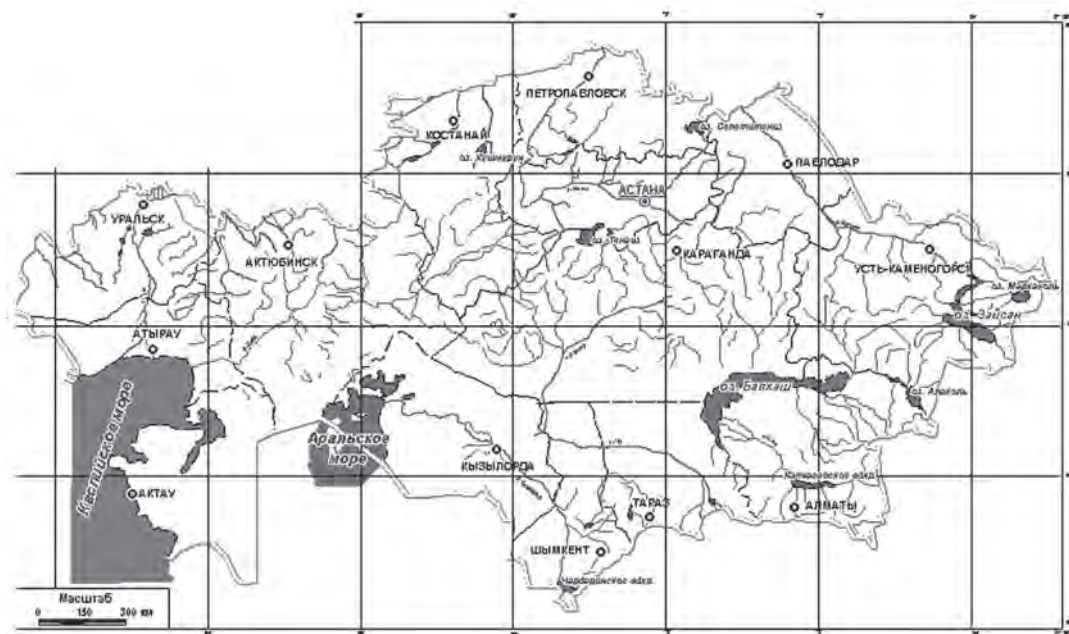
Среди стран Евразийского континента Казахстан входит в состав наиболее вододефицитных. По данным Комитета по водным ресурсам Министерства сельского хозяйства удельная водообеспеченность составляет 37 тыс. м³ на 1 км² и 6,0 тыс. м³ на 1 человека в год. На основании информационно-аналитического обзора, подготовленного в мае 2009 года ведущими экспертами стран Центральной Азии в рамках Меморандума CARNet-РЭЦЦА (Регионального Экологического Центра Центральной Азии), лишь 56,5 км³ водных ресурсов формируется на территории республики, а остальной объем из 100,5 км³ поступает из соседних государств (Узбекистана, Китая, Кыргызстана, России).

В Казахстане сложилась ситуация, когда способность водных экосистем к самовосстановлению в десятки раз отстает по сравнению с ростом антропогенной нагрузки.

Неблагоприятные климатические изменения, нарастание трансграничного воздействия, нерациональное использование водных ресурсов, интенсивный рост воздействия техногенных сбросов, применение устаревших технологий привели к значительным проблемам в водохозяйственном секторе страны. Совокупность воздействия этих и других негативных факторов влечет за собой масштабные социально-экологические проблемы.

Особую роль в становлении и развитии водного хозяйства в Казахстане играет деятельность таких государственных органов, как бассейновые инспекции, комитет по водным ресурсам Министерства сельского хозяйства, Министерство охраны окружающей среды, Министерство энергетики и минеральных ресурсов и многие другие ведомства.

Водную структуру Казахстана условно образуют Арало-Сырдарьинский, Балхаш-Алакольский, Иртышский, Ишимский (Есильский), Жайык-

**Рисунок 1.37.**

Гидрографическая сеть Республики Казахстан

Каспийский (Урало-Каспийский), Нура-Сарысусский, Тобол-Тургайский и Шу-Таласский речные бассейны (рис. 1.37).

По данным РГП “Казгидромет” в ходе мониторинга за состоянием поверхностных вод в конце 2008 года на территории республики наблюдалось преобладание водных объектов, относящихся к 3 классу загрязненности – “умеренно загрязненная”, где ИЗВ варьируется от 1,01 до 2,5. К основным водным объектам данного класса относят реки: Тихая, Брекса, Ульби, Глубочанка, Краснаярка, Деркул, Тобол, Тогызак, Ак-Булак, Сары-Булак, Киши Алматы, Текес, Нура, Коргас, Шу, Талас, Аксу, Асса, Бадам, Сырдарья (Кызылординская); озера: Шалкар, Балкаш, Улькен Алматы; водохранилища: Тасоткель и Капшагай. Из обследованных водных объектов в 2008 году к “чистым” отнесены реки – Ертис, Буктырма, Чаган, Оба, Шароновка, Кигач, Урал, Есиль, Беттыбулак, Беркара, Бугунь, озера – Копа, Бурабай, Улькен Шабакты, Шортан и водохранилища – Сергеевское, Самаркандское, Вячеславское. Чрезвычайно грязными оказались воды реки Кара-Кенгир, где индекс загрязнения превысил 10 условных единиц. Большой интерес у специалистов, занимающихся вопросами мониторинга и охраны водной среды в целях дальнейшего прогнозирования состояния водных экосистем, вызывает анализ динамики изменения индекса загрязнения воды.

1.2.3.7.7. Общее состояние природных вод

Республики Таджикистан

Характерной особенностью поверхностных речных вод Республики Таджикистан является повышенная мутность, особенно в весенний и осенний периоды, что связано с половодьем и дождевыми паводками.

Данные по мутности и в целом по гидрохимическому режиму рек страны издаются Гидрометеослужбой Республики Таджикистан отдельной серией “Ежегодные данные о качестве поверхностных вод Республики Таджикистан”, являющейся частью государственного Водного кадастра. Минерализация (по составу растворенных солей) является в Таджикистане основным показателем пригодности воды для питья (рис. 1.38).

Действующими в стране нормативами приняты следующие градации пригодности поверхностных вод для питья по минерализации;

- 0–600 мг/дм³ – хорошая питьевая вода;
- 600–1000 мг/дм³ – удовлетворительная питьевая вода;
- 1–1,5 г/дм³ – допустимая для питья вода;
- 1,5–2,5 г/дм³ – допустимая для питья по необходимости;
- 2,5–4,0 г/дм³ – допустимая для питья в крайнем случае;
- более 4 г/дм³ – не пригодная для питья вода.

Нормы качества воды, применяемой для централизованного водоснабжения, регламентируются Государственным стандартом (ГОСТ 2874-83 – Вода питьевая) и Правилами охраны поверхностных вод от загрязнения. Применительно к вышеизложенным условиям большинство рек Таджикистана обладают хорошими питьевыми качествами в течение всего года. В меженный период питьевые качества воды некоторых рек ухудшаются в связи с повышением минерализации.

Анализ и обобщение фактических данных санэпидемиологических станций показал, что качество воды в источниках водоснабжения (род-

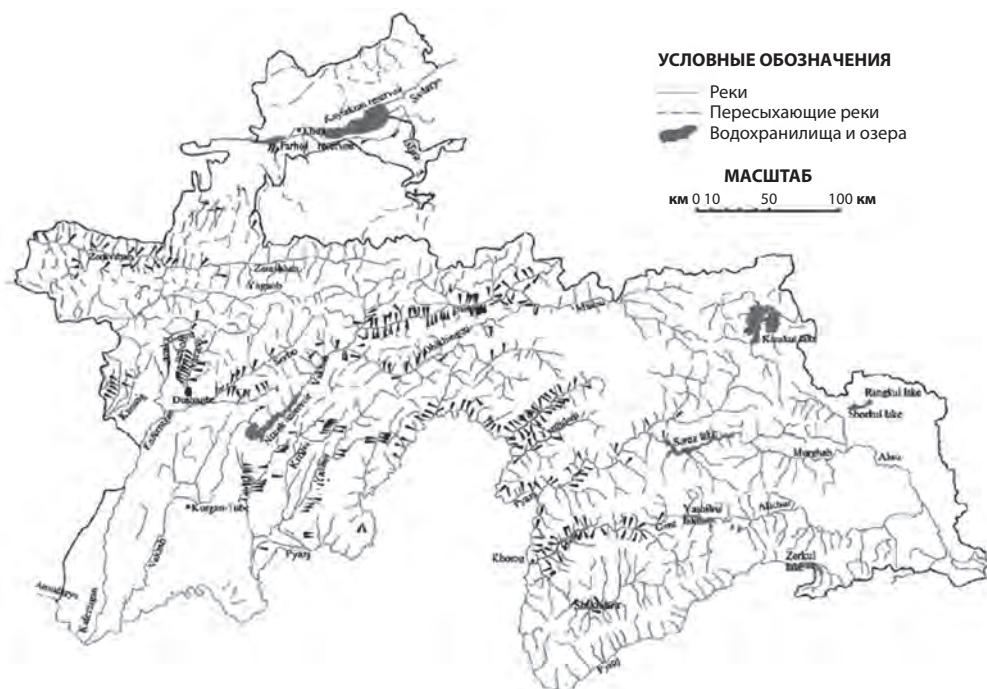


Рисунок 1.38.

Гидрографическая сеть Республики Таджикистан (ММиВР РТ, Душанбе 2010)

ники, скважины, колодцы, водопроводы, открытые водоемы) в Таджикистане находится в пределах:

- по водородному показателю pH от 6 до 8,5;
- по хлоридам во всех источниках от 2,2 до 170 мг/дм³, в том числе в водопроводной сети – от 6 до 170 мг/дм³, в родниках – от 2,2 до 20 мг/дм³ и в скважинах от 17 до 150 мг/дм³ (т.е. в пределах нормы);
- по сульфатам в водопроводной воде – в пределах нормы – от 1,3 до 378 мг/дм³;
- по жесткости воды родниковые источники не превышают допустимые нормы, а водопроводные находятся в пределах нормы от 4,1 до 7,2 мг экв/дм³.

Структура внутреннего водопотребления в республике существенно трансформировалась в последние годы: свыше 97% объемов воды в среднем расходуются на нужды орошаемого земледелия, около 1% – на нужды промышленности, около 0,43% – на хозяйственно-питьевые нужды, 0,65% – на нужды сельскохозяйственного водоснабжения. Прочие же водопотребляющие секторы экономики и сфера услуг в совокупности используют около 0,2% суммарного внутреннего водопотребления. Сельскохозяйственное производство, в том числе основанное на орошаемом земледелии, занимает ведущее место в экономике страны. Площади орошаемых земель превышают 0,74 млн га (7400 км²).

В целом водные ресурсы Таджикистана оцениваются как чистые и очень чистые. Тенденций существенного ухудшения качества водных ресурсов за последнее десятилетие не отмечено, более того, объемы сброса загрязняющих веществ в природные водные объекты уменьшились почти в три раза.

В настоящее время основными источниками загрязнения являются сбросы минерализованных коллекторно-дренажных вод и неочищенных сточных вод в реки, а также неупорядоченная утилизация бытовых отходов в сельских населенных пунктах, расположенных вблизи водосборных бассейнов.

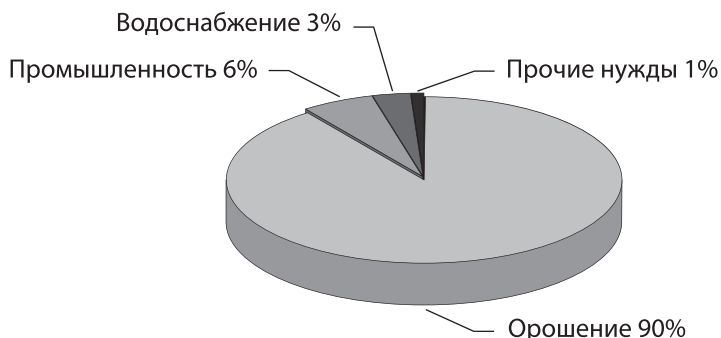
1.2.3.7.8. Общее состояние природных вод Кыргызской Республики

Максимальные показатели водозабора (13,93 км³/год) и использования воды (10,05 км³/год) в Кыргызстане были достигнуты в 1988 году. Однако в последующие годы объемы водозабора уменьшились до 7,5–10 км³/год, а использование подземных вод также сократилось с 1,0 до 0,2–0,3 км³ в год (на 2013 год).

Структура внутреннего водопотребления в Кыргызстане (рис. 1.39) достаточно стабильна – около 90% объемов воды в среднем ежегодно расходуется на нужды орошаемого земледелия, около 6% – на нужды промышленности, менее 3% – на коммунально-бытовые нужды, включая питьевое водоснабжение городского и сельского населения. Лесное, рыбное хозяйство, энергетика, другие водопотребляющие секторы экономики и сфера услуг в совокупности используют менее 1% суммарного внутреннего водопотребления. Сельскохозяйственное производство, в том числе основанное на орошаемом земледелии, занимает ведущее место. Площади орошаемых земель составляют 1,02 млн га.

Рисунок 1.39.

Структура
водопотребления
в Республике
Кыргызстан



Качество питьевой воды в городских районах остается неизменным на протяжении многих лет. В сельских районах качество водопроводной воды ухудшилось из-за повышенного использования поверхностных вод в качестве питьевой воды.

Начиная с советских времен из-за недостатка инвестиций состояние водоочистных сооружений ухудшилось до опасного уровня и большая часть водопроводной воды вообще не проходит никакой обработки. Питьевая вода из собственных колодцев обычно не дезинфицируется, и ее качество в целом не очень удовлетворительное (табл. 1.24).

Из-за закрытия многих крупных промышленных предприятий после распада Советского Союза объем воды, используемой в промышленности, значительно сократился. Самыми важными отраслями промышленности в настоящее время являются горнодобывающая промышленность (золото и уголь) и энергетика. Другие важные отрасли – это строительство, пищевая и текстильная промышленность.

Таблица 1.24. Состояние централизованных источников водоснабжения и качество питьевой воды

Индикатор	Снабжение подземными водами	Снабжение поверхностными водами
Количество источников централизованных водозаборных станций	1207	93
% источников воды, несоответствующих санитарным нормам и правилам	3,6	18,2
% источников воды, несоответствующих санитарным нормам и правилам из-за нехватки зон санитарной охраны	1,5	3,2
Количество образцов, проверенных на наличие санитарных и химических индикаторов	31 953	275
% образцов, несоответствующих гигиеническим нормам	0,2	11,1
Количество образцов, проверенных на присутствие микробиологических индикаторов	2860	163
% образцов, несоответствующих гигиеническим стандартам	6,2	17,1

В целом водные ресурсы Кыргызстана оцениваются как чистые и очень чистые. Тенденции существенного ухудшения качества водных ресурсов за последнее десятилетие не наблюдается. Тем не менее отмечается периодические превышения нормативов загрязнения вод в бассейнах р. Чу и южных регионах страны, в основном вблизи крупных населенных пунктов. Основными источниками загрязнения вод являются сельскохозяйственные, в меньшей степени – промышленные предприятия, муниципальные системы канализации и бытовые отходы населения. Потенциальную опасность для природных водных объектов и условий жизнеобеспечения населения представляют отвалы и хвостохранилища горнодобывающей промышленности, расположенные в конусах выноса и в поймах рек, где хранятся радиоактивные отходы и соли тяжелых металлов.

Существенным фактором, оказывающим негативное влияние на качество водных ресурсов, является неупорядоченная хозяйственная деятельность в водоохранных зонах и полосах поверхностных водных объектов, а также неудовлетворительное состояние зон санитарной охраны месторождений подземных вод.

1.2.3.7.9. *Общее состояние природных вод Российской Федерации*

Показатель качества питьевой воды позволяет определить риск негативного воздействия некачественной питьевой воды на здоровье человека, а также характеризует уровень соответствия питьевой воды санитарным требованиям.

В водные объекты Российской Федерации сбрасывается 45,5 км³ в год сточных вод, из которых 17,3 км³ (32,2%) подлежат очистке. Свыше 72% сточных вод, подлежащих очистке, сбрасываются в водные объекты недостаточно очищенными, 17% – загрязненными без очистки и только 11% – очищенными до установленных нормативов. Вместе со сточными водами в поверхностные водные объекты Российской Федерации ежегодно поступает около 11 млн т загрязняющих веществ. Основными источниками загрязненных сточных вод являются предприятия жилищно-коммунального хозяйства, промышленности и агропромышленного комплекса, на долю которых приходится свыше 90% общего объема сброса загрязненных сточных вод (табл. 1.25).

Доля загрязненных сточных вод, сброшенных без очистки, в Российской Федерации в общем объеме стоков составила в 2012 году 6,78%.

Объем сброса загрязненных сточных вод предприятиями жилищно-коммунального хозяйства составляет свыше 60% общего объема сброса загрязненных сточных вод в Российской Федерации. Причинами этого являются значительный износ очистных сооружений, применение устаревших технологий очистки сточных вод, прием объектами жилищно-коммунального хозяйства загрязненных стоков промышленных предприятий.

На долю промышленности приходится 25% общего объема сброса загрязненных сточных вод. Основными источниками загрязнения водных объектов являются предприятия, осуществляющие целлюлозно-бумажное, химическое, металлургическое производство, полиграфическую деятельность, производство кокса, нефтепродуктов, добычу металлических руд, а также предприятия угольной промышленности.

Таблица 1.25. Поступление загрязняющих веществ со сточными водами в водоемы Российской Федерации (Росстат, 2013)

Показатель	Год					
	1990	2000	2005	2010	2011	2012
Объем сброса сточных вод, млрд км ³	75,2	55,6	50,9	49,2	48,1	45,5
В составе сточных вод сброшено:						
сульфатов, млн т	52,9	2,7	2,2	1,9	1,9	2,0
хлоридов, млн т	55,0	7,3	6,7	6,7	5,4	5,6
общего азота, тыс. т	151,8	41,3	34,5	36,4	34,2	32,0
нитратов, тыс. т	77,8	208,5	374,7	366,4	409,9	432,2
жиров и масел, тыс. т	48,5	15,2	8,1	4,1	3,4	2,9
фенола, т	264,6	66,6	42,9	28,0	24,5	22,4
свинца, т	144,8	34,9	14,8	9,0	6,4	6,2
ртути, т	13,9	0,2	0,1	0,02	0,01	0,01

Высокую степень воздействия на водные объекты оказывает рассредоточенный (диффузный) сток с сельскохозяйственных и селитебных территорий, площадей, занятых отвалами и отходами промышленного производства, а также трансграничные загрязнения. Сложившийся уровень антропогенного загрязнения является одной из основных причин, вызывающих деградацию рек, водохранилищ, озерных систем, накопление в донных отложениях, водной растительности и водных организмах загрязняющих веществ, в том числе токсичных, и ухудшение качества вод поверхностных водных объектов, используемых в качестве источников питьевого и хозяйственно-бытового водоснабжения и являющихся средой обитания водных биологических ресурсов.

О качестве воды, используемой на питьевые и хозяйственно-бытовые нужды можно судить по данным мониторинга водных систем (табл. 1.26).

Большинство водохозяйственных участков на территории Российской Федерации характеризуются высокой степенью загрязнения водных объектов и низким качеством воды. Наиболее напряженная экологическая ситуация сложилась в бассейнах рек Волга, Обь, Енисей, Амур,

Таблица 1.26. Характеристика качества воды, используемой на питьевые и хозяйственно-бытовые нужды по данным мониторинга (Минприроды РФ, 2013)

Показатель, %	Год		
	2010	2011	2012
Доля проб, не отвечающих гигиеническим показателям	10,45	10,02	10,04
в том числе:			
по микробиологическим показателям	6,47	5,68	5,50
по радиологическим показателям	4,62	2,97	4,38
по паразитологическим показателям	0,09	0,12	0,12

Северная Двина и Печора, загрязнены также поверхностные воды бассейнов рек Дон, Кубань, Терек и рек бассейна Балтийского моря.

В табл. 1.27 показан объем сброса загрязненных сточных вод по бассейнам отдельных морей и рек.

Несмотря на наметившуюся в последние годы положительную тенденцию уменьшения антропогенной нагрузки на отдельные водные объекты, адекватное улучшение качества поверхностных вод не происходит. Основными причинами являются: отсутствие на многих предприятиях необходимых очистных сооружений; сброс неочищенных ливневых стоков с территорий больших городов, промышленных и сельскохозяйственных предприятий; большие объемы накопившихся загрязняющих веществ в донных отложениях, являющихся источниками вторичного загрязнения поверхностных вод.

По экспертным оценкам в целом по Российской Федерации доля загрязненных вод не превышает 5–6% общей величины их использования для питьевого водоснабжения населения. Загрязнение 2483 участков (38% общего количества) связано с деятельностью промышленных предприятий, 967 участков (15%) – с сельскохозяйственной деятельностью, 863 участков (14%) – с коммунальным хозяйством, 410 участков (6%) – в результате подтягивания некондиционных природных вод при нарушении режима их эксплуатации, 733 участков (11%) обусловлено деятельностью промышленных, коммунальных и сельскохозяйственных объектов (загрязнение подземных вод “смешанное”), а для 1000 участков (16%) источник загрязнения подземных вод не установлен. Основными

Таблица 1.27. Объем сброса загрязненных сточных вод по бассейнам отдельных морей и рек, млрд м³ (Росстат, 2013)

Бассейны морей и рек	Год					
	1990	2000	2005	2010	2011	2012
Всего	27,8	20,3	17,7	16,5	16,0	15,7
Бассейн Балтийского моря	2,7	2,2	2,0	2,0	1,9	1,8
в том числе р. Нева	1,6	0,5	0,4	0,4	0,3	0,3
Бассейн Черного моря	0,4	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2
Бассейн Азовского моря	3,9	2,0	1,6	1,6	1,6	1,6
в том числе бассейны рек:						
Дон	0,9	0,8	0,7	0,7	0,6	0,6
Кубань	1,7	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5
Бассейн Каспийского моря	11,8	9,2	8,0	7,3	7,1	7,0
в том числе бассейн р. Волга	11,1	8,3	7,3	6,4	6,2	6,2
Бассейн Карского моря	6,2	4,2	3,8	3,3	3,2	3,0
в том числе бассейны рек:						
Енисей	3,1	1,4	1,2	0,9	0,9	0,9
Обь	2,8	2,6	2,4	2,3	2,2	2,1
Бассейн Белого моря	1,1	0,9	0,8	0,7	0,7	0,7

загрязняющими подземные воды веществами являются соединения азота (нитраты, нитриты, аммиак или аммоний – на 2939 участках), нефтепродукты (на 1812 участках), сульфаты и хлориды (определены на 889 участках), тяжелые металлы (медь, цинк, свинец, кадмий, кобальт, никель, ртуть или сурьма – на 479 участках), фенолы (на 407 участках).

Для 4745 участков (73%) интенсивность загрязнения подземных вод составляет 1–10 ПДК, на 1221 участках (19%) изменяется в пределах 10–100 ПДК, на 490 участках (8%) превышает 100 ПДК. Согласно нормативам СанПиН 2.1.4.1074-01, чрезвычайно опасной степени загрязнения подземных вод (1-й класс опасности загрязняющих веществ) подвержены 253 участка (4% общего количества загрязняющих участков), высокоопасному (2-й класс) – 1141 участок (18%), опасному (3-й класс) – 2628 участков (40%) и умеренно опасному (4-й класс) – 1081 участок (17%).

В целях повышения качества воды в водных объектах, восстановления водных экосистем и рекреационного потенциала водных объектов требуется решить следующие задачи:

- сокращение антропогенного воздействия на водные объекты и их водосборные территории;
- предотвращение деградации малых рек;
- охрана и предотвращение загрязнения подземных водных объектов.

Основным направлением повышения рациональности водопользования является экономическое стимулирование сокращения удельного водопотребления, непроизводительных потерь воды и внедрения водосберегающих технологий.

Гидробиологические наблюдения включают в себя изучение основных экологических сообществ: фитопланктона, зоопланктона, перифитона и зообентоса. Каждое из этих экологических сообществ наблюдается по ряду параметров. Первичные наблюдения позволяют рассчитать специальные обобщенные гидробиологические индексы, по значению которых можно дать оценку качества вод по шестибальной шкале: от I класса (очень чистые воды) до VI класса (очень грязные воды).

Влияние загрязнения на водные объекты можно выразить также через категории экологических градаций, в которых могут находиться экосистемы. При этом по мере роста нагрузки загрязнения на водную среду наблюдается последовательное изменение состояния водных экосистем.

В зависимости от нагрузки на водную среду различают следующие последовательные градации состояния экосистем:

- экологическое благополучие;
- антропогенное экологическое напряжение;
- антропогенный экологический регресс;
- антропогенный метаболический регресс.

Применение такого двойного подхода к оценке качества экосистем – через категории экологических градаций и по шкале качества вод – дает возможность наиболее объективно и всеобъемлюще охарактеризовать состояние изучаемых систем.

В 2012 году такая оценка была произведена на 93 водных объектах Российской Федерации на 188 створах в шести гидрографических райо-

Таблица 1.28. Тенденции в изменении состояния экосистем водных объектов в Российской Федерации (Минприроды РФ, 2013)

Экологическое состояние	Количество водных объектов					
	2007 г.	2008 г.	2009 г.	2010 г.	2011 г.	2012 г.
Экологическое благополучие	18	20	21	24	30	32
Антропогенное экологическое напряжение с элементами экологического регресса	74	65	44	36	38	40
Экологический и метаболический регресс	8	25	35	30	32	28
Всего	100	100	100	100	100	100

нах: Карельском, Балтийском, Каспийском, Восточно-Сибирском, Карском и Тихоокеанском. По результатам исследования водных объектов были выявлены наиболее загрязненные водоемы. Экосистемы этих водоемов испытывают сильное негативное воздействие загрязнения и находятся в состоянии экологического регресса. В рассматриваемом году водные объекты по качеству экосистем в процентном отношении распределились следующим образом. В состоянии экологического благополучия находятся экосистемы 32% обследованных водных объектов, в состоянии антропогенного экологического и метаболического регресса – 28%, а в промежуточном состоянии, т.е. в состоянии антропогенного экологического напряжения и с элементами экологического регресса, находятся 40% пресноводных экосистем водных объектов. Таким образом, видно, что количество благополучных объектов подвержено лишь незначительным колебаниям, в то время как соотношение числа объектов в антропогенном напряжении и объектов в состоянии экологического и метаболического регресса поменялось в пользу первых, превзойдя конкурентов почти в полтора раза. Распределение наблюдаемых водных объектов по экологическому состоянию за последние семь лет представлено в табл. 1.28 (в процентах от наблюдаемого количества водных объектов за каждый год, который берется за 100%).

По результатам мониторинга можно увидеть, что улучшение экологического состояния является основной тенденцией, наблюдаемой на протяжении последних нескольких лет, хотя и немного замедлившей свой темп. Происходит это за счет снижения числа объектов, находящихся в экологическом и метаболическом регрессе, однако также отмечается рост числа объектов, находящихся в состоянии антропогенного напряжения.

1.2.3.7.10. *Общее состояние природных вод Республики Молдовы*

Днестровская вода хорошего качества: без запаха, приятная на вкус, имеет небольшую минерализацию. На всем протяжении реки Днестр (рис. 1.40) вода ее пригодна для питья, орошения, промышленного использования.

Однако экосистемы Днестра в последние 70 лет подверглись сильному воздействию результатов человеческой деятельности, что резко снизило их способность к качественному водообеспечению. Так, берега

Рисунок 1.40.

Река Днестр
в среднем
течении



Днестра подверглись обвалованию для защиты сельхозугодий от залития в период паводков, а долина была распахана. В 1950-х годах на Днестре была построена Дубоссарская ГЭС, прервавшая ход осетровых и других рыб к местам нереста. Наконец, в 1980-х годах в Украине, на границе с Молдовой, был сооружен огромный гидроэнергокомплекс с водохранилищем и двумя плотинами, коренным образом изменивший гидрологический и температурный режимы реки и снизивший ее способность к самоочищению.

Проблема правильного использования и охраны водных ресурсов и изыскания новых источников является важной для густонаселенной Молдовы.

Прут, приток Дуная – вторая по величине река Молдовы, протекающая вдоль западной границы страны, не столь многоводна как Днестр, берет свое начало в украинских Карпатах. По своему режиму, типу паводков, Прут тоже мало отличается от Днестра. Вода в Пруте схожа по качеству с днестровской. Низовья обеих рек на территории страны признаны водно-болотными угодьями международного значения (рамсарские угодья), хотя и подверглись в 1960–70-х годах обвалованию, а поймы – осушению в целях использования для интенсивного поливного земледелия.

Внутренние реки Молдовы по режиму очень отличаются от Днестра и Прута. Все они маловодны, летом сильно мелеют, а иногда полностью пересыхают, воду имеют довольно минерализованную, подчас непригодную для питья.

Мелкие реки Молдовы часто высыхают летом, чему содействует создание на них многочисленных прудов, нарушающих естествен-

ный ток воды, и распашка окружающих земель практически до уреза воды, что вызывает смыв почвы, заиление и органическое загрязнение. Нередки ночные сбросы отходов винного производства в малые реки. В 1950–60-х годах их меандры были спрямлены, а водоохранные зоны – разрушены. Вопреки требованиям законодательства не восстановлены эти зоны и сейчас, когда земли приватизированы. Кроме того, поскольку сельскохозяйственные угодья в целом по стране занимают более 76% территории, потери влаги от испарения чрезвычайно велики, а засухи повторяются с частотой один раз в несколько лет. В таких случаях, как правило, выращиваемая в русловых прудах рыба погибает от недостатка воды и заморов.

Большое значение имеют в Молдове грунтовые и артезианские воды. Всего там насчитывается около 2200 родников с хорошей питьевой водой. Подземные воды образуют несколько горизонтов, приуроченных к различным геологическим слоям. Для водоснабжения и частичного орошения больше всего используются воды меловых и палеогеновых отложений. Имеется более 7000 артезианских скважин. Однако их воды не везде высокого качества, подчас содержат много солей и при использовании на орошение могут вызвать засоление почвы. В этом случае она годится только для водопоев. В 2009 году к улучшенным системам водоснабжения имели доступ 55% населения: 1,958 млн человек из общего количества населения в 3,56 млн, без Приднестровья, в том числе 93% (1,4 млн) городского и 27% сельского (558 тыс.). В настоящее время в результате постепенного внедрения Протокола ЕЭК ООН по проблемам воды и здоровья ситуация постепенно улучшается. Этот вопрос, входящий в приоритеты Целей тысячелетия ООН, является одним из главных приоритетов молдавского правительства.

Самые близкие к земной поверхности грунтовые воды залегают в четвертичных отложениях. Эти воды очень разнообразны по своему качеству. Воду получают из шахтных колодцев, которых в Молдове насчитывается 101 862, и широко используют в быту. Как видно из данных табл. 1.29 о состоянии объектов водопользования, с качеством подземных вод существуют большие проблемы. Во-первых, примерно в четверти районов страны в подземных водах повышено содержание фтора, что вызывает заболевания зубов. Кроме того, в около 80% всех колодцев вода непригодна для питья в силу нитратного и нитритного загрязнения, связанного с просачиванием органических веществ из незащищенных выгребных ям туалетов и хлевов в подземные водоносные слои.

Приповерхностные грунтовые воды залегают на глубине 10–30 м. Из-за сравнительно малых осадков (табл. 1.30) их восстановление происходит в недостаточной мере. Глубокий слой составляет около 70% ресурсов грунтовых вод. Они залегают на глубине 50 м в северной части страны, 100–200 м – в центральной и от 200 до 2000 м – на юге страны. Естественное восстановление этого слоя ограничено, и его использование требует бережного подхода. В некоторых зонах аквосферы уже проявляются признаки истощения.

Поскольку и Днестр, и Прут являются трансграничными реками, по обоим их бассейнам с соседними странами – Украиной и Румынией –

Таблица 1.29. Состояние объектов водопользования Молдовы
(бюро статистики Молдовы, 2013)

Типы объектов	Функционируют, шт.	Взято проб на соответствие химическим нормам	Проб, не соответствующих химическим нормам	Взято проб на соответствие микробиологическим нормам	Проб, не соответствующих микробиологическим нормам
Централизованные подземные источники	2182	1575	1127	1497	164
Централизованные поверхностные источники	8	126	38	81	17
Городские водопроводы из подземных источников	43	2409	1077	3197	337
Городские водопроводы из поверхностных источников	32	1826	151	2183	17
Сельские водопроводы	745	2635	1569	4150	580
Колодцы	101 862	5633	4652	6542	2577

Таблица 1.30. Годовое количество осадков в Молдове, мм
(бюро статистики Молдовы, 2013)

Регион страны	Год		
	2010	2011	2012
Север	960	439	552
Центр	734	428	522
Юг	699	371	595

заключены международные соглашения. Так, в 2012 году Молдова и Украина подписали межправительственный бассейновый договор по Днестру очень хорошего качества, который охватывает практически все аспекты интегрированного управления его бассейном. К сожалению, по состоянию на сентябрь 2014 года этот документ не вступил в силу, поскольку не ратифицирован Украиной. По бассейну Прута и Дуная действует соглашение 2010 года, однако его качество и комплексность уступают днестровскому договору, в том числе и потому, что сторонами являются лишь Молдова и Румыния, а Украина не была приглашена к участию в нем. Оба договора предусматривают создание международных бассейновых комиссий. Кроме того, Молдова является стороной Хельсинкской конвенции по трансграничным водам ЕЭК ООН и Дунайской конвенции, так как ей принадлежит около 500 м берега Дуная и крупный трансграничный приток Дуная Прут. В настоящее время Молдова подписала Соглашение об ассоциировании с Европейским Союзом и приняла на себя обязательства по внедрению Водной рамочной директивы ЕС (ВРД). В 2013 году вступил в силу Закон о воде, основанный на ВРД.

Таблица 1.31. Основные показатели использования пресной воды, млн м³ в год (бюро статистики Молдовы, 2013)

Показатель	Год							
	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012
Забор воды, всего	852	854	885	861	865	851	847	850
в том числе из подземных источников	136	136	129	127	129	130	130	129
Потребление воды	785	787	809	794	795	785	785	786
Потери при транспортировке	67	67	76	67	70	66	62	64
Сброс загрязненных вод	9	7	10	14	10	8	8	9
Сброс нормативно-чистых вод	124	119	119	115	116	119	115	113

Таблица 1.32. Водозабор из бассейнов рек Днестр и Прут в 2012 году, млн м³ в год (бюро статистики Молдовы, 2013)

Бассейны рек	Забор, всего	Включая подземные воды
Днестр	814,9	107,8
Прут	24,2	12,5

Таким образом, реформа в водохозяйственном комплексе еще не завершена. Поскольку Молдова сильно зависит от состояния трансграничных рек, следует завершить модернизацию водных отношений с соседями по бассейнам. Тем не менее в настоящее время идет разработка бассейновых планов управления водными ресурсами, которые должны быть утверждены в ближайшие два года с перспективой пересмотра через 6 лет после принятия.

Основные показатели использования пресной воды (млн. м³ в год) представлены в таблице 1.31. Главными источниками пресной воды являются реки Днестр и Прут (табл. 1.32). Использование воды для ирригации во много раз уступает таковому в советское время. Проблемой является доступность воды на территориях, удаленных от ее источников, особенно в сельской местности. При этом в ближайшее время вдоль Днестра и Прута вступят в действие 11 мощных оросительных систем, сооружаемых в рамках американской программы технической помощи Comrap. Кроме того, прогнозируется вызванное изменением климата постепенное снижение стока крупных рек, примерно на 20% за следующие 20–25 лет.

Следует отметить, что благодаря введению учета и существенной платы за использование водных ресурсов пользователями удалось достигнуть их существенной экономии. Однако в этом вопросе есть еще множество резервов. Так, не все артезианские скважины учтены. Структуры, ответственные за водоснабжение, малоэффективны и требуют реформирования.

Литература к разделу 1.2.3.7

- Назифов Ш.Г., 2012. Водные ресурсы Таджикистана. Душанбе.
- Мухаббатова Х., 2010. Проблемы водопотребления в Республике Таджикистан. Душанбе.
- Ca-Water info, 2013. Информация БВО “Сырдарья”, 2013.
- EEA, 2011. <http://www.eea.europa.eu/publications/european-waters-assessment-2012>
- UNESCO, 2007. Безопасность плотин в Центральной Азии: создание потенциала и региональное сотрудничество, ООН, Женева. http://www.unesco.org/fileadmin/DAM/env/water/publications/documents/Water_Series_Publication5_r.pdf
- UNESCO, 2010. Второй Обзор результативности экологической деятельности Кыргызстана, Женева. <http://www.unesco.org/?id=14802&L=2>
- UNESCO, 2013. Национальный диалог по водной политике в Кыргызстане в сфере интегрированного управления водными ресурсами, 2013. Процесс и результаты за 2008–2013 годы. Бишкек. http://www.unesco.org/fileadmin/DAM/env/water/meetings/NPD_meetings/2013/Kyrgyzstan/pb_rus.pdf
- EEA, 2012: The European environment – state and outlook 2010.
- NIVA, 2008. Exceedances of critical loads for acidification of surface water and soil and for nitrogen effects on vegetation in Norway 2002–2006, NIVA report 5697-2008.
- Statistics Norway, 2009: Natural Resources and the Environment. Statistics Norway. <http://www.ssb.no/a/english/publikasjoner/pdf/sa109/sa109.pdf>
- Издание Министерства мелиорации и водных ресурсов Республики Таджикистан Душанбе, 2010.
- Минприрод РФ, 2013: Государственный доклад “О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2012 году”. М., с. 15. <http://www.mnr.gov.ru/upload/iblock/cef/gosdoklad%20za%202012%20god.pdf>
- Росстат, 2013. Российский статистический ежегодник. Стат. сб. М., с. 64.
- Состояние окружающей среды Республики Беларусь: нац. доклад / М-во природ. ресур. и окружающей среды Республики Беларусь, 2010, гос. науч. учр-е “Ин-т природопользования Нац. Академ. наук Беларуси”. Минск : Белтаможсервис, 150 с. http://www.minpriroda.gov.by/uploads/files/000597_79443_part_0.pdf
- Коробов Р. и др., 2014. Уязвимость к изменению климата: Молдавская часть бассейна Днестра. Кишинев: Еко-TIRAS, 326 с. <http://eco-tiras.org/docs/ecotirasFinal-small.pdf>
- UNESCO, 2010. Национальный доклад Республики Молдова о выполнении Протокола ЕЭК ООН по проблемам воды и здоровья. http://www.unesco.org/fileadmin/DAM/env/water/Protocol_reports/reports_pdf_web/Moldova_summary_report_rus.pdf
- Бюро статистики, 2013. Природные ресурсы и окружающая среда в Республике Молдова, статистический отчет за 2013 год. Кишинев: Национальное бюро статистики, 108 с.
- Ca-Water info, 2011. 6-й Всемирный водный форум сессия “Вклад Центральной Азии в решение водных проблем на глобальном уровне”, Алма-Ата. <http://www.cawater-info.net/6wwf/pdf/ca-specific-priorities-targets-solutions.pdf>
- UNESCO, 2014. 3rd Environmental Performance Review of Republic of Moldova. <http://www.unesco.org/index.php?id=35481>