

Д 23.03.06-1001/05

*На правах рукописи*



ЛОЗОВИК Петр Александрович

**ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ СОСТОЯНИЯ  
ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД ГУМИДНОЙ ЗОНЫ И  
ИХ УСТОЙЧИВОСТИ  
К АНТРОПОГЕННОМУ ВОЗДЕЙСТВИЮ**

Специальность 25.00.36 – геоэкология

**Автореферат**  
диссертации на соискание ученой степени  
доктора химических наук

Москва 2006

Работа выполнена в Институте водных проблем Севера Карельского научного центра РАН и ГОУ ВПО "Карельский Государственный педагогический университет".


**Официальные оппоненты:** доктор биологических наук,  
член-корреспондент РАН Т.И. Моисеенко,  
доктор химических наук,  
профессор И.И. Волков,  
доктор геолого-минералогических наук,  
заслуженный деятель науки РФ В.П. Зверев

**Ведущая организация:** Институт озероведения РАН

Защита состоится "22" февраля 2006 г. в 11<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета Д 002.109.02 при Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН по адресу: 119991, г. Москва, ГСП-1, В-334, ул. Косыгина, 19. Факс: (495) 938-20-54

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН.

Автореферат разослан "19" января 2006 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
кандидат геолого-минералогических наук  А.П. Жидикова

## Введение

*Актуальность проблемы.* В связи с продолжающимся антропогенным воздействием на окружающую среду, в том числе и на водную, все более возрастает потребность в достоверности оценки ее состояния и изменений, а также необходимость нормирования антропогенной нагрузки на водные объекты. Решение этих проблем возможно только при наличии теоретически и экспериментально обоснованных методических подходов. Применительно к водной среде они должны базироваться на изучении геохимических особенностей территорий с учетом климатических и гидрологических факторов, оценке доминирующих видов антропогенной нагрузки и внутриводоемной трансформации веществ.

Имеющиеся в настоящее время подходы к решению указанных выше проблем базируются, как правило, на оценке отдельных факторов воздействия без учета всего комплекса процессов, происходящих в водной среде. В настоящей работе рассмотрены важные, но недостаточно разработанные аналитические, геохимические и геоэкологические методы исследования функционирования водных экосистем. Анализ и обобщение многочисленных натуральных и экспериментальных данных, а также теоретические разработки позволили создать методологическую основу гидрохимических исследований в этом направлении. В результате разработаны гидрогеохимические критерии оценки состояния и устойчивости к антропогенному воздействию водных объектов гумидной зоны, яркими представителями которых являются поверхностные воды Карелии.

*Цель работы* заключается в разработке гидрогеохимических критериев состояния и устойчивости поверхностных вод гумидной зоны к антропогенному воздействию с учетом как внешних факторов воздействия, так и внутриводоемной трансформации веществ. Для достижения этой цели решались следующие задачи:

1) обеспечение аналитической репрезентативности гидрохимических данных, полученных различными методами за длительный период исследований;

2) совершенствование и разработка методов химического анализа природных и загрязненных вод;

3) выявление геохимических особенностей поверхностных вод гумидной зоны на примере водных объектов Карельского гидрографического района;

4) разработка теории кислотно-основного равновесия поверхностных вод и их геохимической классификации;

5) анализ процессов формирования химического состава озерных и речных вод;

6) определение уровней антропогенных нагрузок от точечных и рассеянных источников загрязнения;

7) выработка критериев устойчивости водных объектов к минеральной, биогенной, органической, кислотной и токсической нагрузке;

8) анализ состояния водных объектов Карелии и нормирование антропогенного воздействия на них.

*Новизна и научная значимость* работы заключаются в теоретическом и экспериментальном обосновании гидрогеохимических критериев состояния и устойчивости водных объектов к антропогенному воздействию. Разработана методология гидрохимических исследований, обеспечивающая получение надежных данных по функционированию водных объектов, формированию химического состава их воды и его трансформации под действием внешних физических факторов и внутриводоемных процессов. Предложены новые высокочувствительные методы анализа природных и загрязненных вод. Разработана теория кислотно-основного равновесия поверхностных вод и на ее основе проведена геохимическая классификация вод гумидной зоны. Установлены геохимические константы и кинетические закономерности процессов, протекающих в водной среде. Обоснованы критерии оценки допустимой минеральной, биогенной, органической, кислотной и токсической нагрузки на водные объекты.

*Практическая значимость.* Разработанная методология оценки состояния поверхностных вод под влиянием внешних факторов и внутриводоемных процессов позволяет использовать ее для нормирования антропогенного воздействия на водные объекты. Критерии устойчивости водных объектов к нагрузкам различных видов необходимы для разработки региональных нормативов по сбросу загрязняющих веществ, сельскохозяйственному использованию земель, их мелиорации, критическим кислотным, биогенным, минеральным и органическим нагрузкам. В конечном итоге это дает возможность осуществлять природоохранную деятельность на научной основе. Предложенная методология может быть применена к другим климатическим зонам.

#### *Основные защищаемые положения*

1. Сравнительная характеристика методов химического анализа природных вод применительно к поверхностным водам гумидной зоны. Проведенное сопоставление использованных методов определения одних и тех же компонентов показало несоответствие данных анализа сульфатов по сумме сильных кислот, кремния – визуальным методом с пикриновой кислотой, фосфора общего по Кьельдалю, железа – с роданидом, нитратов – с салициловой кислотой и ионселективным электродом истинному содержанию элементов. По ряду компонентов выявлены систематические

отклонения результатов анализа по сравнению с современными методами: аммония – с реактивом Несслера и индофенольным, азота органического – по Кьельдалю и персульфатным, Mn – с формальдоксимом без избытка солей Fe(II) и атомно-абсорбционным, хлоридов – титриметрическим меркуриметрическим и фотометрическим с  $\text{Hg}(\text{CNS})_2$  и  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ .

2. Разработанные и усовершенствованные методы анализа природных и загрязненных вод: цветности по интегральной интенсивности поглощения света в видимой области спектра, гидрокарбонатов по щелочности воды с поправкой на анионы органических кислот, лигниновых веществ – методом дифференциальной УФ-спектроскопии, фотохимического определения  $S_{\text{орг}}$  в системе непрерывного газового потока, п-хинонов с 4-аминоантипирином, фенольных соединений – газохроматографическим методом. Определена средняя константа диссоциации гумусовых кислот потенциометрическим и кондуктометрическим методами, а также по “нулевой щелочности” растворов солей органических кислот и природных вод.

3. Основные геохимические характеристики поверхностных вод гумидной зоны на примере Карельского гидрографического района. Выявлена взаимосвязь и взаимообусловленность компонентов химического состава воды, установлены корреляционные зависимости между ними. Определены основные источники поступления и формы нахождения N, P, Fe, Mn, Al, Si, F в природных водах различных типов. На современной методической основе определены уровни содержания тяжелых металлов (Zn, Cu, Pb, Cd, Ni, Cr), фенолов и нефтепродуктов в поверхностных водах Карелии.

4. Теория кислотно-основного равновесия поверхностных вод гумидной зоны и их геохимическая классификация. Получены уравнения связи pH с компонентами, обуславливающими кислотно-основное равновесие, исходя из традиционного анализа воды (щелочности, кислотности, суммы  $\text{HCO}_3^- + A_{\text{орг}}^-$  и содержания слабых кислот). На основании этой теории разработана геохимическая классификация поверхностных вод гумидной зоны по щелочности и гумусности воды, которая дополнена классификацией по уровню трофии. Представлено распределение поверхностных вод Карелии по геохимическим классам с учетом трофности водных объектов. Приведена интегральная оценка качества поверхностных вод для различных видов водопользования.

5. Основные закономерности формирования и трансформации химического состава поверхностных вод гумидной зоны. Приведена количественная оценка поступления веществ в водные объекты с атмосферными осадками, с водосборной территории и в результате внутриводоемных процессов. Теоретически получено уравнение связи концентрации

веществ в озере с внешним поступлением и временем водообмена, что позволяет определять скорости трансформации лабильных соединений. Показана возможность определения массы, элементного состава, доли аллохтонного и автохтонного органического вещества (ОВ) в водном объекте на основе данных по ХПК, ПО, цветности воды, содержанию органического углерода и азота. На модельных растворах фенольных соединений установлены закономерности трансформации органических веществ в природных водах в зависимости от факторов среды: разбавления, содержания кислорода и биогенных элементов.

6. Методы определения критических антропогенных нагрузок при закислении, евтрофировании, минеральном, органическом и токсическом загрязнении водных объектов. Предложены способы установления антропогенной фосфорной нагрузки от рассеянных источников загрязнения. Устойчивость водных объектов к кислотной нагрузке определяется их буферной емкостью и удельным водосбором. Установлено существенное различие величин критических кислотных нагрузок, полученных по буферной емкости и по модели Хенриксена. На основании химико-токсикологического моделирования выявлена важная закономерность: увеличение минеральной нагрузки будет оказывать существенное влияние на гидробионтов при изменении соотношения щелочноземельных и щелочных металлов, а также отношения ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ . Получено эмпирическое уравнение связи экологически допустимой концентрации калия с жесткостью воды и содержанием  $\text{Na}^+$ . Для оценки степени загрязнения водного объекта предложено сравнивать кратность разбавления сточных вод в самом водоеме с недействующей кратностью разбавления сточных вод, определяемой токсикологическим экспериментом. Индексы загрязнения вод определяются по региональным ПДК, учитывающим геохимический фон элемента и его токсичность по критерию ПДК для рыбохозяйственных водоемов. Нормирование фосфорной и органической нагрузки осуществляется по принципу сохранения геохимического класса вод и не более 1.5-кратного превышения природного содержания ОВ и фосфора.

7. На основании разработанных методических подходов проанализировано изменение гидрохимического режима водных объектов Карелии, подверженных антропогенному влиянию: северной части Ладожского озера и его притоков, Онежского озера и его притоков, Северного Выгозера и р. Н. Выг, водоемов района Костомукши, малых озер Суоярви и Исо-Пюхярви. Определены уровни их загрязнения, установлены допустимые антропогенные нагрузки, предложены приоритетные водоохраные мероприятия.

*Основы исследования.* Геохимическую основу диссертации составили гидрохимические исследования более 800 водных объектов Карелии, выполненные в 1980-2000 гг. на единой методической основе при непосредственном участии автора и под его научным руководством. Для химического анализа воды использованы высокочувствительные современные методы: атомной и молекулярной спектроскопии, газо-жидкостной хроматографии, потенциометрии и кондуктометрии. Осуществлялось сравнение результатов анализа с данными зарубежных лабораторий. Для обработки массива натуральных и экспериментальных данных использовались: СУБД Paradox, Microsoft Excel 2000, пакет прикладных программ “Статистика”.

*Апробация работы и публикации.* Материалы исследований доложены и обсуждены на 27, 28 и 30-м гидрохимических совещаниях (Ростов-на-Дону, 1983, 1988; Азов, 2005), II Всесоюзном симпозиуме по современным проблемам самоочищения и регулирования качества воды (Таллин, 1979), IV Всесоюзном симпозиуме “Органическое вещество и биогенные элементы во внутренних водоемах” (Петрозаводск, 1983), всесоюзных совещаниях “История озер. Рациональное использование и охрана озерных водоемов” (Минск, 1989), “Антропогенные изменения экосистем малых озер” (С.-Петербург, 1990), третьем карело-финском симпозиуме по водным проблемам (Йоэнсуу, 1991), Всероссийских совещаниях “Экологические проблемы Севера Европейской территории России” (Апатиты, 1996), “Антропогенное воздействие на природу Севера и его экологические последствия” (Апатиты, 1998), трех международных симпозиумах по Ладожскому озеру (Йоэнсуу, 1996; Петрозаводск, 1999; В. Новгород, 2002), рабочем совещании по мониторингу больших озер (Йоэнсуу, 1998), Международном симпозиуме “Классификация экологического статуса озер и рек” (Хельсинки, 2001).

Основные результаты исследований автора опубликованы в 1980–2003 гг. в трех монографиях: “Поверхностные воды озерно-речной системы Шуи в условиях антропогенного воздействия”, “Современное состояние водных объектов Карелии. По материалам мониторинга 1992–1997 гг.”, “Поверхностные воды Калевальского района и территории Костомукши в условиях антропогенного воздействия”, а также в 50 статьях тематических сборников и в журналах “Водные ресурсы”, “Геоэкология”, “Журнал аналитической химии”, “Гидрохимические материалы”, “Экологическая химия”, “Инженерная экология”.

*Структура и объем работы.* Диссертация состоит из введения, семи глав, заключения, списка литературы (366 наименований), приложения и содержит 448 страниц, включая 109 рисунков и 178 таблиц. В первой главе рассматриваются различные аналитические методы, использованные для

получения гидрохимической информации. Во второй представлены методические разработки автора. Третья посвящена гидрохимической характеристике поверхностных вод Карелии. В четвертой главе рассмотрены кислотно-основное равновесие и геохимическая классификация поверхностных вод гумидной зоны. В пятой анализируются процессы формирования химического состава поверхностных вод. Две последние главы посвящены проблеме устойчивости и нормирования антропогенного воздействия на примере водных объектов Карелии.

*Благодарности.* Автор выражает глубокую благодарность и признательность коллективу сотрудников лаборатории гидрохимии и гидрогеологии ИВПС КарНЦ РАН, внесших огромный вклад в получение гидрохимической информации по региону, студентам-дипломникам, помогавшим экспериментально обосновать теоретические положения, а также О.Ф. Шкиперовой за помощь в обработке данных и оформлении работы, М.И. Басову за анализ гидрохимических материалов по региону, М.В. Калмыкову за организацию и проведение полевых работ и д.х.н. А.В. Леонову за полезные советы и внимательный просмотр рукописи диссертации.

## **Глава 1. Методы химического анализа и обеспечение аналитической репрезентативности гидрохимических данных**

Для выяснения репрезентативности гидрохимических данных различных лет наблюдений было проведено сопоставление всех использованных методов анализа на примере искусственных и природных образцов воды или по результатам анализов вод близкого генезиса, выполненных в разное время и разными методиками, или же на основании результатов межлабораторного сравнения анализов одних и тех же проб воды.

Проведенное сравнение различных методов анализа одних и тех же проб показало, что несопоставимы данные по содержанию следующих компонентов:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , полученные расчетным методом с пламенно-фотометрическим определением, сульфатов – титриметрическим по сумме сильных кислот с фотометрическим, кремния – визуальным с пикриновой кислотой и фотометрическим, фосфора общего по Кьельдалю с персульфатным, железа общего – с роданидом и фотометрическим с о-фенантролином и атомно-абсорбционным (табл. 1). По ряду компонентов установлены систематические отклонения при их анализе разными методами. Так, определение  $\text{Mn}_{\text{общ}}$  фотометрическим методом с формальдоксимом без добавления избытка солей  $\text{Fe(II)}$  приводит к завышению результатов на 1/20 от содержания  $\text{Fe}_{\text{общ}}$ . Определение аммония с реактивом Несслера дает на



0.05–0.15 мг N/л больше, чем индофенольным методом, а содержание азота органического по Кьельдалю – в среднем на 0.2–0.3 мг/л выше, чем установленное персульфатным окислением в щелочной среде. В то же время определения  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  трилонометрическим методом,  $\text{Fe}_{\text{общ}}$  с о-фенантролином,  $\text{Mn}_{\text{общ}}$  с формальдоксимом при избытке солей Fe(II) дают такие же значения, что и их атомно-абсорбционный анализ. Результаты определения ХПК и БО (бихроматной окисляемости), а также щелочности воды в разные годы наблюдений достаточно хорошо согласуются между собой, несмотря на некоторые методические различия. Анализы последних лет показали, что расхождения данных, полученных нами и зарубежными лабораториями, не превышают 20% допуска, принятого в рамках проекта ICP-Waters [Intercomparison, 1999–2003].

Таблица 1. Сравнительная характеристика методов анализа воды

Компонент	Методы определения	$\pm \sqrt{\sigma}$	Сопоставимость результатов анализа
$\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , мг/л	1. Расчетный по разности суммы анионов и жесткости воды 2. Пламенно-фотометрический	$\text{Na}^+ - 0.2$ $\text{K}^+ - 0.1$	Несопоставимы
$\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , мг/л	1. Трилонометрический 2. Атомно-абсорбционный	$\text{Ca}^{2+} - 0.2$ $\text{Mg}^{2+} - 0.2$ $\text{Ca}^{2+} - 0.1$ $\text{Mg}^{2+} - 0.04$	Результаты близки
Alk, мг $\text{HCO}_3^-$ /л	1. Обратное титрование с метилоранжем 2. Потенциометрическое двухточечное титрование до pH 4.5 и 4.2	0.2–0.3 0.2–0.3	Расхождение не более 3 мг $\text{HCO}_3^-$ /л
Сульфаты, мг/л	1. Титриметрический по сумме сильных кислот 2. Фотометрический с нитрохромом $\text{Ba}^{2+}$ 3. Фотометрический с $\text{BaCl}_2$ и сульфазо III	0.1–0.3 0.3–0.5 0.2	Расхождение 1-го метода со 2-м и 3-м до 200%
Окисляемость мгО/л	1. С выпариванием проб воды (БО) 2. Без выпаривания проб воды (ХПК)	0.8–1.6 0.8–1.2	Расхождение 1–3 мгО/л
$\text{NH}_4^+$ , мгN/л	1. Фотометрический с реактивом Несслера после коагуляции проб или микродиффузионный 2. Фотометрический индофенольный	0.1 0.005	Результаты 1-го метода завышены на 0.05–0.15 мгN/л по сравнению со 2-м
$\text{NO}_3^-$ , мгN/л	1. Дифениламинный 2. С салициловой кислотой 3. Ионселективным электродом 4. Восстановления на Cd-Cu редуторе	0.01	Методы 1, 2, 3 неприменимы для анализа поверхностных вод
$\text{N}_{\text{общ}}$ , мг/л	1. Кьельдаля (восстановление до $\text{NH}_3$ ) 2. Персульфатный (окисление до $\text{NO}_3^-$ )	0.3 0.02	По Кьельдалю $\text{N}_{\text{общ}}$ на 0.2–0.3 мг/л больше

Окончание табл. 1

Компонент	Методы определения	$\pm \sqrt{\sigma}$	Сопоставимость результатов анализа
Fe <sub>общ</sub> мг/л	1. Фотометрический с роданидом	0.1	Несопоставим 1 метод со 2-м и 3-м Результаты 2 и 3 методов близкие
	2. Фотометрический с о-фенантролином	0.05	
	3. Атомно-абсорбционный	0.02	
Mn <sub>общ</sub> мкг/л	1. Фотометрический с формальдоксимом без добавления соли Fe(II)	50	Результаты 1 метода завышены на 5% от содержания Fe <sub>общ</sub> Результаты 2 и 3 методов близкие
	2. Фотометрический с формальдоксимом при избытке соли Fe(II)	20	
	3. Атомно-абсорбционный	10	
SiO <sub>2</sub> , мгSi/л	1. Визуальный с пикриновой кислотой	0.1	Несопоставим 1 метод со 2-м и 3-м Результаты 2 и 3 методов близкие
	2. Фотометрический в виде желтой гетерополикислоты		
	3. Фотометрический в виде синей гетерополикислоты	0.05	
P <sub>общ</sub> мкг/л	1. Кьельдаля	4	Большой частью несопоставимы
	2. Персульфатный		

По некоторым компонентам для повышения чувствительности и достоверности анализа использовался ряд методических приемов. Так, для определения в воде взвешенных веществ целесообразно использовать фильтрацию под вакуумом до полного "забивания" мембранных фильтров. Анализ взвешенных форм Fe, Mn и P проводился непосредственно с фильтров после их кипячения в кислой среде в присутствии персульфата калия. Для выделения иловых вод и всех форм взвешенного вещества из воды использовалось центрифугирование при 6000 об/мин в течение 30 мин. Экспериментальные опыты показали, что постановка БПК-тестов должна осуществляться только после достижения равновесного распределения O<sub>2</sub> между водой и воздухом, которого легко добиться барботированием воздуха через образец воды. В противном случае получаются недостоверные результаты. Потребление кислорода илами изучалось скляночным методом в лабораторных условиях в течение 1 суток. В две заполненные водой склянки добавляли 1 мл ила натуральной влажности, в одной из них сразу фиксировали кислород по Винклеру, относительно которого и рассчитывали потребление кислорода.

Для осуществления внутреннего контроля точности анализа целесообразнее использовать искусственные образцы природной воды, а не метод добавок стандартных образцов к анализируемой воде, что позволяет выявить систематические ошибки.

Немаловажным моментом в обеспечении аналитической репрезентативности данных является оптимизация методических приемов по отбору, хранению и первичной обработке проб воды, чтобы исключить случайное загрязнение проб и потерю лабильных компонентов.

## **Глава 2. Разработка и совершенствование методов аналитического контроля природных и загрязненных вод**

Наряду с традиционными использовали новые разработанные или усовершенствованные и модифицированные методы определения в воде п-хинонов, органического углерода, лигниновых веществ, гидрокарбонатов, цветности воды и фенолов с учетом специфики поверхностных вод гумидной зоны, а также установили среднюю константу диссоциации гумусовых кислот.

Газохроматографический метод определения летучих фенолов. Летучие фенольные соединения отделяли от остальной массы органических веществ отгонкой из кислой среды с водяным паром, затем экстрагировали этилацетатом и концентрировали в 0.2 мл труднолетучего дифенилового эфира. Наилучшее хроматографическое деление было достигнуто на слабополярной фазе полифенилметилсилоксан (ПФМС-4) в условиях программирования температуры от 120 до 180°C со скоростью 1.5°C/мин на колонке длиной 3 м, заполненной хромосорбом W (60/80 меш) с 7% силиконового масла «ПФМС-4». Скорость газа-носителя He – 50 мл/мин, детектор – ионизационно-пламенный. Температура испарителя – 300°C, детектора – 265°C. Чувствительность метода – 2 мкг каждого из индивидуальных фенолов в исходной пробе воды. Относительное стандартное отклонение при концентрациях фенолов 10 мкг/л составляло 15% (n = 10).

Определение фенольных соединений реакционной газовой хроматографией. Фенольные соединения выделяли экстракцией диэтиловым эфиром из водных растворов и переводили в феноляты тетраметиламмония, которые и использовались для хроматографического анализа. В испарителе хроматографа происходило разложение фенолятов тетраметиламмония до метиловых эфиров, наилучшее разделение которых было достигнуто на фазе полиэтиленгликольадипинате (ПЭГА) при программировании температуры от 110 до 190°C. Для хроматографического анализа использовались колонки длиной 2.4 м и диаметром 3 мм, заполненные 10% ПЭГА на хромосорбе W (80–100 меш). При этом скорость газоносителя He составляла 60 мл/мин, температура испарителя – 240°C. В течение первых двух минут при 110°C выдерживали изотермический режим. Затем температуру поднимали до 150°C со скоростью

2°C/мин, далее 8°C/мин до 190°C. Пробы анализировались на хроматографе с ионизационно-пламенным детектором. Содержание фенолов в смеси находили по методу абсолютной калибровки. Чувствительность метода – 2 мкг/л каждого из индивидуальных фенолов в исходной пробе воды. Относительное стандартное отклонение при содержании каждого из фенолов 10 мкг в пробе воды составляло 15% (n = 10).

Спектрофотометрическое определение п-хинонов в природных и сточных водах разработано с использованием реакции их конденсации с 4-аминоантипирином в кислой среде. На основании детальных исследований установлено, что максимальный выход 4-(п-бензохинонимина-4) антипиринов наблюдается при рН водного раствора  $3.2 \pm 0.2$ , концентрации 4-аминоантипирина – 0.02% и времени проведения реакции – 45 мин. Чувствительность прямого фотометрического определения п-хинонов составляет 20, экстракционнофотометрического – 1 мкг 1,4 бензохинона в пробе воды. Относительное стандартное отклонение при концентрации 2 мг/л – 5% (n = 10), 0.1 мг/л – 10% (n = 10).

Определение органического углерода в природных водах разработано на основе фотохимического метода с использованием системы непрерывного газового потока в присутствии сенсбилизатора –  $\text{HgCl}_2$ . Оптимальная скорость газа (воздуха, очищенного от  $\text{CO}_2$ ) составляет 10 мл/мин ( $\pm 20\%$ ). В качестве измерителя  $\text{CO}_2$  используется весьма чувствительный оптико-акустический анализатор (0.00–0.01 объемных %  $\text{CO}_2$ ). Для построения калибровочной кривой применена лимонная кислота, фотолиз которой в большей степени соответствует фотолизу ОВ природной воды в отличие от уксусной кислоты, рекомендуемой в качестве стандарта [Руководство..., 1977]. В диапазоне концентраций от 1 до 20 мгС/л стандартное отклонение при 95%-й обеспеченности составляет 0.2–0.5 мгС/л, чувствительность метода – 0.5 мкгС в пробе.

Для определения лигниновых веществ применен метод дифференциальной УФ-спектроскопии (измерение светопоглощения щелочного раствора (рН > 12.5) относительно нейтрального в интервале 240–400 нм). Как природные лигнины, так и технические, образующиеся при сульфатной и сульфитной варке целлюлозы, обладают значительным количеством фенольных хромофоров, спектр поглощения которых сильно изменяется в щелочной среде по сравнению с кислой и нейтральной за счет ионизации фенольного гидроксила и увеличения сопряжения с ароматическим ядром.

Гумусовые вещества не оказывают мешающего влияния на определение лигниновых веществ в загрязненных водах в связи с одинаковым изменением дифференциального спектра природной воды при ее подщела-

чивании во всем спектральном диапазоне. Оптическая плотность в дифференциальном спектре определяется по методу базисной линии при длинах волн 250, 303 нм для сульфатного лигнина и 254, 298 нм – для лигносульфонатов. Именно наличие этих полос в дифференциальном спектре указывает на их принадлежность к лигнину, а не к другим веществам. Расчет концентрации осуществляется по калибровочному графику для каждой из полос дифференциального спектра. При получении близких значений можно однозначно сделать вывод о загрязнении вод техногенным лигнином. Чувствительность метода составляет 0.1 мг/л, что вполне достаточно для контроля загрязнения водоемов сточными водами целлюлозно-бумажной промышленности.

Для определения цветности воды разработан метод, учитывающий интегральную интенсивность поглощения света в видимой области спектра

(400–700 нм), определяемую по формуле:  $J = \frac{1}{l} \int_{25000}^{14300} D(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$ , где  $D(\tilde{\nu})$  – оп-

тическая плотность при волновом числе  $\tilde{\nu}$  ( $\text{см}^{-1}$ ), измеренная относительно нулевой линии,  $l$  – толщина кюветы (см). По своему физическому смыслу  $J$  есть цветность воды, только выражаемая в других единицах ( $\text{см}^{-2}$ ). При использовании интегральной интенсивности поглощения света можно отказаться от классического показателя цветности воды, определяемой на основе платиново-кобальтовой или имитационной шкалы. Переход от одной размерности к другой соответствует  $1 \text{ град} = 0.07 \text{ см}^{-2}$ .

Определение гидрокарбонатов осуществлено по щелочности воды, устанавливаемой двухточечным титрованием до pH 4.5 и 4.2, с поправкой на анионы органических кислот по методу итерации:  $[\text{HCO}_3^-] =$

$[\text{A}_{\text{орг}}^-] \left\{ \frac{2 - 2 \text{anti} \lg(4.5 - \text{pH})}{1 + \text{anti} \lg(4.5 - \text{p}K_{\text{гум}})} - \frac{1 - \text{anti} \lg(4.2 - \text{pH})}{1 + \text{anti} \lg(4.2 - \text{p}K_{\text{гум}})} \right\}$ , где  $[\text{A}_{\text{орг}}^-]$  – содержа-

ние анионов органических кислот, рассчитываемое по ионному балансу воды,  $[\text{A}_{\text{орг}}^-] = \sum_{\text{Кат.}} - \sum_{\text{Анионов сильных кислот}} - [\text{Alk}]$ ; pH – величина pH исходной воды;  $\text{p}K_{\text{гум}}$  – отрицательный lg средней константы диссоциации гумусовых кислот. Обычно достаточно трех приближений для установления истинного содержания  $[\text{HCO}_3^-]$  и  $[\text{A}_{\text{орг}}^-]$ . Метод был апробирован на модельных растворах гидрокарбонатов и ацетатов натрия и показал полное соответствие расчетных концентраций исходным. Для образцов природной воды было получено, что в среднем  $[\text{HCO}_3^-]$  составляет около 10% от  $[\text{A}_{\text{орг}}^-]$ . На основании анализа теоретических кривых связи  $\text{p}K$  органических кислот с pH растворов их солей, при котором наблюдается нулевая щелочность, и натуральных данных в области перехода

положительных значений щелочности в отрицательные в зависимости от рН природной воды установлено, что  $pK_{гум}$  соответствует значению 4.0 (рис. 1, 2).

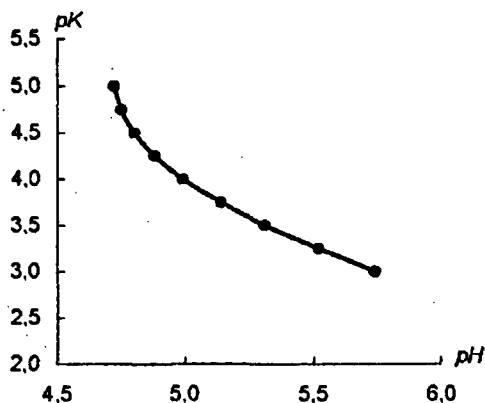


Рис. 1. Связь между  $pK$  органических кислот и  $pH$  воды, при которых наблюдается нулевой вклад их анионов в щелочность

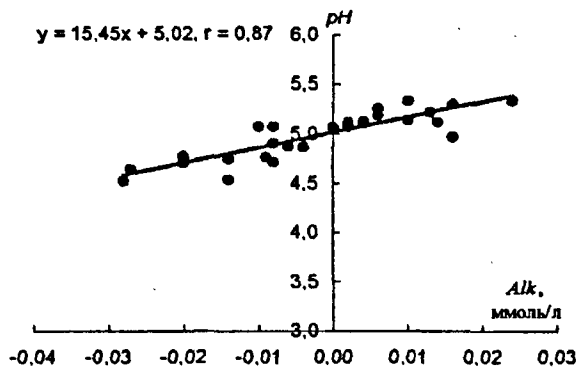


Рис. 2. Величина  $pH$  и щелочность высокогумусных кислых вод (некоторая выборка из базы данных)

Для определения константы диссоциации гумусовых кислот применены также потенциометрический и кондуктометрический методы по измерению  $pH$  и удельной электропроводности их водных растворов в присутствии сильных кислот. На примере модельных растворов смеси органической (уксусной, бензойной и щавелевой) и сильной минеральной (соляной) кислот было установлено, что более надежные результаты определения констант диссоциации получаются по измерению электропроводности растворов как исходной смеси кислот, так и при нейтрализации сильных кислот щелочью. По измерению  $pH$  растворов достаточно реальные значения констант диссоциации определяются после нейтрализации сильной кислоты щелочью. Водные растворы гумусовых и сильных кислот были получены из воды природного высокогумусного объекта методом ионообменной хроматографии на катионите КУ-2 в  $H^+$ -форме. На основании измерений  $pH$  и электропроводности непосредственно катионированных проб и после нейтрализации сильных кислот щелочью была установлена средняя константа диссоциации гумусовых кислот ( $pK_{гум} = 4.02$ ). Эта же величина была получена и по методу «нулевой щелочности». По средней величине  $pK_{гум}$  гумусовые кислоты природных вод близки к большинству одноосновных органических кислот и прежде всего к оксибензойным, что в определенной степени

согласуется и с их структурой как полиэлектролита, имеющего в своем составе ароматические звенья, карбоксильные и гидроксильные группы.

### Глава 3. Гидрохимическая характеристика поверхностных вод Карельского гидрографического района гумидной зоны

Поверхностные воды Карельского гидрографического района отличаются высокой изменчивостью содержания минеральных и органических веществ, биогенных элементов, микроэлементов, газового состава и рН воды. В общей сложности концентрации химических веществ в поверхностных водах Карелии отражают всю специфику вод гумидной зоны и могут использоваться для их надежной характеристики. Важно, что низкая освоенность территории Карелии и незначительное хозяйственное использование ее водных ресурсов позволяют характеризовать именно природные особенности вод гумидной зоны.

Минерализация и ионный состав воды. По минерализации (сумме ионов) поверхностные воды Карелии относятся к ультрапресным. Большинство водных объектов (85%) имеют сумму неорганических ионов < 50 мг/л, в редких случаях она > 100 мг/л (табл. 2).

Таблица 2. Минерализация и ионный состав поверхностных вод Карелии, мг/л

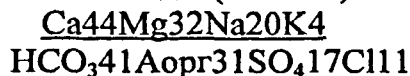
Статистич. показатели	χ, мкСм/см (при 18°C)	Σ <sub>и</sub>		Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Alk, мгHCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /л	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	A <sub>орг</sub> , ммоль-экв/л
		мг/л	ммоль-экв/л								
Мин	6.7	2.0	0.04	0.1	0.1	0.1	0.04	-1.8	0.2	0.3	0.01
Макс	586	464	7.16	81	32	40	8.6	271	87	72	1.24
Медиана	26	19.4	0.28	2.4	1.1	1.3	0.5	7.6	2.5	1.2	0.08
n	482	605	684	800	800	686	687	801	475	792	440

Распределение щелочности по накопленным процентам выглядит так, что 90% водных объектов имеют Alk < 30 мгHCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/л. Данное распределение можно считать лог-нормальным ( $\chi^2 = 6.5$ ,  $p = 0.17$ ), достоверно отличающимся от нормального ( $\chi^2 = 292$ ,  $p = 0.00$ ) [Налимов, 1960]. Если рассмотреть зависимость минерализации от ионного состава, то прежде всего обращает на себя внимание высокая степень корреляции весовых и эквивалентных величин Σ<sub>и</sub> и содержания Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> и HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>:

Весовые, мг/л Эквивалентные, ммоль-экв/л

$$\begin{aligned} \Sigma_{\text{и}} &= 6.0 [\text{Ca}^{2+}] + 4.4, \quad r = 0.97, \quad n = 605; & \Sigma_{\text{и}} &= 1.77 [\text{Ca}^{2+}] + 0.08, \quad r = 0.98, \quad n = 684; \\ \Sigma_{\text{и}} &= 14.7 [\text{Mg}^{2+}] + 3.6, \quad r = 0.96, \quad n = 605; & \Sigma_{\text{и}} &= 2.64 [\text{Mg}^{2+}] + 0.06, \quad r = 0.97, \quad n = 684; \\ \Sigma_{\text{и}} &= 1.5 [\text{Alk}] + 6.2, \quad r = 0.98, \quad n = 605; & \Sigma_{\text{и}} &= 1.33 [\text{Alk}] + 0.13, \quad r = 0.95, \quad n = 684. \end{aligned}$$

Средняя масса моль-эквивалента растворенных в воде солей составляет 67 г, а среднеионный состав воды (% – экв) соответствует формуле:



Высокая доля гидрокарбонатов и анионов органических кислот указывает на то, что поступление минеральных веществ в поверхностные воды обусловлено в первую очередь выщелачиванием карбонатов и гуматов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  на водосборной территории.

В общем виде при увеличении концентрации ионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{Cl}^-$  растет и  $\Sigma_{\text{и}}$ . При этом выделяются две области генерации данных: одна с незначительной изменчивостью концентрации рассматриваемого иона и высокой вариабельностью  $\Sigma_{\text{и}}$ , вторая – с большой изменчивостью содержания ионов и менее выраженными колебаниями  $\Sigma_{\text{и}}$ . Первая обусловлена незначительным выщелачиванием ионов  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  из глинистых пород и атмосферным происхождением хлоридов и сульфатов. Вторая связана с поступлением в поверхностные воды хлоридно-натриевых подземных вод или же с антропогенным влиянием.

Важным моментом в гидрохимии является типизация вод по преобладающим ионам. Для этих целей использована общепринятая в России для поверхностных вод классификация О.А. Алекина. Единственное и существенное отличие заключается в том, что для анионов учитывалась органическая составляющая  $[\text{A}_{\text{орг}}^-]$ , и при их преобладании такие воды относились к карбоксилатному классу.

Анализируя в целом распределение вод Карельского региона по классам и группам, следует отметить, что ионы становятся доминирующими, если их эквивалентная доля составляет не менее 30–40%. Подразделение вод по преобладающим катионам и анионам выглядит так, что половина объектов (49.6%) относится к гидрокарбонатному классу группе  $\text{Ca}^{2+}$  или смешанной группе  $\text{Ca}^{2+} - \text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+} - \text{Ca}^{2+}$ . К карбоксилатному классу групп  $\text{Ca}^{2+}$ ;  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ ;  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  причислено 26.8% водных объектов, а к смешанным гидрокарбонатно-карбоксилатному и карбоксилатно-гидрокарбонатному классам аналогичных групп – 8.7%, что в общей сложности составляет 85%. С учетом вод групп ( $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Na}^+$ ) общее число водных объектов гидрокарбонатного, карбоксилатного и смешанных их классов достигает 89%. Преобладание именно объектов гидрокарбонатного, карбоксилатного и смешанного их классов группы щелочноземель-



ных элементов вполне логично, поскольку основным процессом формирования ионного состава воды является выщелачивание  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  из карбонатных и силикатных пород под действием углекислого газа и гумусовых кислот, растворенных в воде.

Остальные объекты, несмотря на свою малочисленность и пестроту ионного состава воды, также представляют определенный гидрохимический интерес. Так, водные объекты, в которых преобладают хлориды, или  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{Cl}^-$ , или  $\text{A}_{\text{орг}}^-$  и  $\text{Cl}^-$ , расположены вблизи Белого моря, или для этих объектов велика доля подземного питания, или характерно поступление хозяйственно-бытовых сточных вод. Воды сульфатного класса (преимущественно группы  $\text{Ca}^{2+}$ ) имеют весьма низкую минерализацию ( $\Sigma_{\text{и}} < 20$  мг/л), малую цветность ( $< 20$  град) и слабокислую реакцию среды (рН 4.5–6.0). Водные объекты этого класса характеризуются малым удельным водосбором, что приводит к преобладанию атмосферного питания.

В противоположность водам сульфатного класса воды смешанного гидрокарбонатно-сульфатного класса группы  $\text{Ca}^{2+}$ , а в некоторых случаях группы  $\text{Na}^+$  или  $\text{Na}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$  или  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Na}^+$  имеют повышенную минерализацию (до 75 мг/л), и происхождение их ионного состава обусловлено выщелачиванием сульфидсодержащих пород, наряду с карбонатными. К таким водам относится ряд притоков Ладожского озера (реки Аурайоки, Тохмайоки, Хиитоланйоки, Иийоки и другие). В ряде случаев наличие гидрокарбонатно-сульфатного класса вод группы натрия обусловлено антропогенным влиянием – поступлением сточных вод ЦБК с сульфатной варкой целлюлозы. Такое, например, наблюдается в реках Н. Выг, Бурная (Вуокса) и в Выгозерско-Ондском водохранилище. Весьма необычным является наличие вод группы  $\text{K}^+$ , которое вообще не характерно для природных вод, и связано оно с антропогенным влиянием – поступлением техногенных вод Костомукшского ГОКа по добыче и обогащению железной руды. Повышенная эквивалентная доля  $\text{K}^+$  наблюдается также в водных объектах, водосборы которых используются в сельском хозяйстве или же испытывают воздействие отходов животноводства.

Таким образом, ионный состав воды отражает особенности формирования водного режима объекта, влияние водосборной территории на химический состав и является важным показателем генезиса вод. Поверхностные воды гумидной зоны по ионному составу можно подразделить на воды болотного генезиса (карбоксилатного класса), атмосферного происхождения (сульфатный класс), морского генезиса (хлоридно-натриевый тип), атмосферно-грунтового питания (гидрокарбонатный класс), смешанного грунтового-болотного питания (карбоксилатно-гидрокарбонатный

класс) и подверженные антропогенному влиянию (хлоридно-натриевые, сульфатно-натриевые, сульфатно-калиевые типы вод).

Органическое вещество. Вторым основным компонентом поверхностных вод гумидной зоны является органическое вещество (ОВ), которое не только в значительной степени определяет их специфику по своему содержанию, но сказывается на количестве и миграции других компонентов (биогеенные элементы, Fe, Mn), а также влияет на газовый режим и pH воды. На примере поверхностных вод Карелии рассмотрены основные закономерности содержания и распределения ОВ в водах гумидной зоны. Для ОВ характерна очень высокая вариабельность как косвенных характеристик (ПО, ХПК, ЦВ), так и концентрации  $C_{орг}$  при незначительной изменчивости  $N_{орг}$  (табл. 3):

Таблица 3. Показатели содержания ОВ в поверхностных водах Карелии

Статистические показатели	ПО, мгО/л	Цветность, град	Гумусность	ХПК, мгО/л	БПК <sub>5</sub> , мгО <sub>2</sub> /л	$C_{орг}$ , мг/л	$N_{орг}$ , мг/л
Мин	1.7	3	3	3.6	0.02	1.5	0.12
Макс	82	460	155	70	4.4	33	1.77
Медиана	12.0	66	28	23.6	1.0	9.3	0.44
n	751	747	745	288	236	432	761

Поскольку все без исключения косвенные характеристики отражают содержание ОВ в воде, наблюдается высокая степень корреляции между ними и содержанием  $C_{орг}$ :

$$\text{ЦВ} = 6.39 \text{ ПО} - 1.6, n = 766, r = 0.96; \text{ЦВ} = 3.1 \text{ ХПК} + 2.0, n = 288, r = 0.73;$$

$$\text{ХПК} = 1.52 \text{ ПО} + 7.4, n = 288, r = 0.87; C_{орг} = 0.7 \text{ ПО} + 1.65, n = 432, r = 0.88;$$

$$C_{орг} = 0.394 \text{ ХПК} + 0.65, n = 288, r = 0.82.$$

Различия коэффициентов корреляции обусловлены тем, что ОВ природных вод имеет два источника происхождения – это аллохтонное ОВ, приносимое с водосбора, и автохтонное ОВ, синтезируемое в самом водоеме. Первое, как известно, более окрашенное и легко окисляется перманганатом, второе – почти бесцветное и трудно окисляется  $\text{KMnO}_4$ . По этой причине и наблюдается тесная корреляция ПО и ЦВ ( $r = 0.96$ ) и меньшая ХПК и ЦВ ( $r = 0.73$ ). Поскольку ЦВ и ПО в большей степени отражают содержание аллохтонного ОВ, имеющего гумусную природу, введено понятие гумусности воды. Математически оно выражается как среднее геометрическое значение показателей ЦВ и ПО:  $\text{Hum} = \sqrt{\text{ЦВ} \times \text{ПО}}$ , ед. гумусности. Удобство этого показателя в том, что две косвенные характеристики, отра-

жающие одно и то же свойство природных вод (наличие гумусовых веществ), объединены в одну. Немаловажно и то, что для ПО и ЦВ воды, в связи с простотой их определения, имеется наибольший массив данных. Исходя из критериев  $\chi^2$  и  $p$ , распределение гумусности ближе к лог-нормальному ( $\chi^2 = 22.4$ ,  $p = 0.013$ ), чем к нормальному ( $\chi^2 = 229$ ,  $p = 0.000$ ).

Анализ зависимости концентраций  $N_{\text{орг}}$  и показателей ОВ показал, что практически отсутствует какая-либо корреляция между этими характеристиками. Уравнение линейной регрессии выглядит так, что постоянный член близок к среднему значению концентрации  $N_{\text{орг}}$  для всей выборки данных ( $N_{\text{орг}} = 0.006C_{\text{орг}} + 0.49$ ,  $n = 432$ ,  $r = 0.10$ ). Наблюдается своего рода постоянство содержания  $N_{\text{орг}}$  в природных водах независимо от содержания ОВ. В общей сложности внутриводоемные процессы способствуют созданию условий сбалансированного содержания  $N_{\text{орг}}$ .

Исходя из соотношения ПО и ХПК, органическое вещество поверхностных вод Карелии представлено в наибольшей степени аллохтонным биохимически трудноокисляемым ОВ гумусовой природы, имеющим высокие атомные отношения  $C : N$  (20–30). Незначительная доля лабильного ОВ подтверждается низкими величинами БПК<sub>5</sub>/ПО и БПК<sub>20</sub>/ХПК (9 и 15%, соответственно).

**Биогенные элементы.** При химическом анализе соединений фосфора в воде определялись: минеральный ( $P_{\text{мин}}$ ), или так называемый реакционноспособный фосфор – это все фосфаты, которые реагируют с реактивом Дениже-Аткинса, взвешенный ( $P_{\text{взв}}$ ) – все формы фосфора, которые находятся во взвешенном состоянии, и общий ( $P_{\text{общ}}$ ) – валовое содержание всех форм фосфора в воде. Указанные формы являются наиболее обоснованными и аналитически легко определяемыми (табл. 4).

Таблица 4. Биогенные элементы в поверхностных водах Карелии

Статистические показатели	$P_{\text{общ}}$	$P_{\text{взв}}$	$P_{\text{мин}}$	$N-NH_4^+$	$N-NO_3^-$	$N_{\text{орг}}$	$N-NO_2^-$
	мкг/л			мг/л			
Мин	2	0	0	0.005	0.00	0.12	0.000
Макс	204	63	109	2.034	2.52	1.77	0.030
Медиана	17	5	2	0.050	0.01	0.44	0.003
$n$	799	171	744	775	734	762	610

Содержание  $P_{\text{общ}}$  колеблется в очень широких пределах от 2 до 200 мкг/л, причем верхний предел не связан с антропогенным влиянием, а соответствует природным объектам. В целом распределение  $P_{\text{общ}}$  показывает, что в большинстве объектов (75%) его содержание < 26 мкг/л, у половины объектов оно в пределах 10–26 мкг/л, у четверти < 10 мкг/л.

Анализируя распределение  $P_{\text{общ}}$  по критериям  $\chi^2$  и  $p$ , следует отметить, что оно ближе к лог-нормальному ( $\chi^2 = 11.7$ ,  $p = 0.04$ ), чем к нормальному ( $\chi^2 = 76$ ,  $p = 0.00$ ).

Регрессионный анализ показал, что не наблюдается линейной корреляции между содержанием  $P_{\text{общ}}$  и минерализацией воды, содержанием  $OB$ ,  $N_{\text{орг}}$ . Наиболее тесная связь отмечена с концентрацией  $Fe_{\text{общ}}$  ( $r = 0.49$ ), что указывает на преобладание в воде Fe-связанного фосфора. Но во всех без исключения случаях наблюдается тренд увеличения концентрации  $P_{\text{общ}}$  с ростом содержания других компонентов.

В озерных системах на содержании  $P_{\text{общ}}$  существенно сказываются внутриводоемные процессы и прежде всего седиментация. По этой причине среднее содержание  $P_{\text{общ}}$  в речных водах ( $P_{\text{общ}} = 22$  мкг/л,  $n = 256$ ) почти в 1.5 раза больше, чем в озерных ( $P_{\text{общ}} = 16$  мкг/л,  $n = 543$ ).

Соотношение растворенных и взвешенных форм фосфора в среднем соответствует 2-кратному, поэтому важно учитывать именно эти две основные формы фосфора. Количество  $P_{\text{мин}}$  в природных водах большей частью составляет  $< 10\%$  от  $P_{\text{общ}}$ , т.е. обеспеченность водных систем гумидной зоны легкодоступным фосфором весьма ограничена. Антропогенное влияние (поступление сточных вод или сельскохозяйственное использование и распашка земель) приводит к увеличению содержания  $P_{\text{мин}}$ , которое может достигать  $50\%$  и более от  $P_{\text{общ}}$ .

При анализе распределения основных форм азота ( $NH_4^+$ ,  $NO_3^-$ ,  $N_{\text{орг}}$ ,  $NO_2^-$ ) в поверхностных водах Карелии (см. табл. 4) обращает на себя внимание прежде всего весьма низкое содержание  $NH_4^+$  и  $NO_3^-$ , почти полное отсутствие  $NO_2^-$  и более-менее постоянное содержание  $N_{\text{орг}}$ . Так, в  $80\%$  объектов из числа обследованных ( $n = 734$ ) концентрация  $NH_4^+$  и  $NO_3^-$  составляет  $< 0.1$  мг N/л, а нитритов  $< 0.005$  мг N/л, тогда как содержание  $N_{\text{орг}}$  изменяется в пределе  $0.25-1.0$  мг/л, составляя в среднем  $0.44$  мг/л. Это дает основание утверждать, что в природных водах гумидной зоны наблюдается весьма низкое содержание минеральных форм азота и достаточно стабильное —  $N_{\text{орг}}$ .

Особый случай представляет превышение суммы минеральных форм азота над органическими ( $N_{\text{мин}} > N_{\text{орг}}$ ). Таких объектов из 800 обследованных оказалось всего 17 ( $< 2\%$ ). Это прежде всего реки с антропогенно трансформированным водосбором, озера с преобладающим атмосферным питанием и большие стратифицированные озера (Ладожское и Онежское). В глубоких стратифицированных озерах слой гипolimниона намного больше объема эпилимниона и наблюдается сезонная изменчивость содержания  $NO_3^-$  и  $N_{\text{орг}}$  в верхних слоях воды (эпилимнионе), тогда как в гипolimнионе их содержание остается постоянным в течение года,

поскольку поступление их в эпилимнион ограничено температурной стратификацией воды.

Распределение (и соотношение) различных форм азота в водном объекте является важной его характеристикой. Оно необходимо для оценки трофности и условий функционирования экосистемы водоема. При устойчивом и стабильном функционировании водного объекта соблюдается сбалансированность соединений азота. Отклонение от типичного для гумидной зоны распределения форм азота (или наблюдаемый многолетний тренд концентрации хотя бы одной из его фракций) свидетельствует об изменении условий в водоеме и о его загрязнении.

К литофильным элементам в первую очередь отнесены Fe, Mn, Si, Al, т.е. достаточно широко распространенные элементы земной коры, но растворимость соединений которых в воде весьма ограничена.

С учетом многообразия форм Fe в воде аналитически определялись Fe(II), Fe<sub>взв</sub> и Fe<sub>общ</sub>. Содержание растворенных форм Fe(III) (наиболее реально их наличие только в составе ОВ) можно ориентировочно рассчитать по разности:

$$\text{Fe(III)}_{\text{раств}} = \text{Fe}_{\text{общ}} - \text{Fe}_{\text{взв}} - \text{Fe(II)}.$$

Растворенный Mn представлен главным образом ионами Mn<sup>2+</sup>, а взвешенный – оксидом Mn(IV) [Линник, Набиванец, 1986], но определялось в основном общее содержание Mn.

Анализ распределения Fe<sub>общ</sub> и Mn<sub>общ</sub> по региону показывает, что их концентрация в незагрязненных водах колеблется в весьма широких пределах от “аналитического” нуля до 4.7 мг/л (Fe) и до 2.2 мг/л (Mn) (табл. 5). В 80% объектов их содержание изменяется до 1.0 мг/л и 0.1 мг/л соответственно.

Таблица 5. Статистические характеристики содержания Fe<sub>общ</sub>, Mn<sub>общ</sub>, Si, Al, F в поверхностных водах Карелии

Статистические показатели	Fe <sub>общ</sub>	Mn <sub>общ</sub>	Si	F	Al
	мг/л				мкг/л
Мин	<0.02	<0.01	<0.1	<0.02	<1
Макс	4.6	2.11	9.6	0.96	132
Медиана	0.43	0.05	1.7	0.03	21
n	801	616	794	453	85

Наибольшие концентрации Fe и Mn отмечены зимой в озерах в придонных слоях воды с существенным дефицитом или даже с полным отсутствием кислорода, а также в реках со значительной долей подземного питания. Наиболее низкие концентрации как Mn, так и Fe

наблюдаются в кислороднасыщенных озерах с низким содержанием ОВ. При переходе от речных вод к озерным среднее содержание Fe уменьшается в 1.8, а Mn – в 1.4 раза, что связано с седиментацией элементов и их захоронением в донных отложениях. Причем в озерных водах преобладают растворенные формы Fe(II) и Fe(III), а в речных – растворенная Fe(III) и взвешенная. Это позволяет отметить основной путь миграции Fe в озерах: осаждение взвешенных форм, а также гидролиз гумусовых солей Fe(III), переход его во взвешенную форму и поступление в донные отложения. Высокое содержание Fe(III) в речных водах, возможно, связано с наличием не только растворенных комплексных солей Fe(III), но и коллоидно-дисперсных форм гидроксида Fe(III). Соли Fe(II) менее подвержены гидролизу, и даже при наличии кислорода в воде Fe(II) достаточно устойчиво в составе комплексных гумусовых соединений, и не происходит его окисления до Fe(III). Этим обусловлена высокая доля Fe(II) в озерных (42%) и речных (21%) водах. На миграцию и устойчивость в водных растворах соединений Fe по сравнению с Mn в большей степени влияет ОВ, о чем свидетельствует высокая степень корреляции концентрации  $Fe_{\text{общ}}$  от гумусности воды:  $Fe_{\text{общ}} = 0.0143Hum + 0.08$ ,  $r = 0.63$ ,  $n = 756$ , тогда как для  $Mn_{\text{общ}}$  такой зависимости не отмечается ( $r = 0.35$ ,  $n = 616$ ). Для обоих элементов имеют значение окислительно-восстановительные условия в водоеме и прежде всего на границе раздела “вода – дно”. Сопоставление концентраций Fe и Mn с концентрацией  $O_2$  показывает, что поступление Mn из донных отложений в воду наблюдается уже при 40%-м насыщении воды кислородом, а Fe – при более низком (< 10%). Вследствие того что  $Mn^{2+}$  труднее окисляется кислородом, чем  $Fe^{2+}$ , весной отмечается более высокое содержание Mn, чем летом. Фактически весной удается фиксировать остаточное зимнее накопление  $Mn^{2+}$  в водном объекте. Поэтому в отношении Fe и Mn следует учитывать и их внутриводоемный круговорот.

Кремний и алюминий относятся к одним из самых распространенных элементов в земной коре. В 80% объектов содержание  $SiO_2$  (анализировалась только растворенная форма) изменяется от 0 до 2.2 мг Si/л, и распределение Si в большинстве объектов соответствует нормальному, что связано с незначительной растворимостью  $SiO_2$  в воде. Минимальное количество Si обнаруживается в озерах с преобладанием атмосферного питания. В речных водах его среднеарифметическое содержание составляет 2.3 мг/л, в озерных – 1.6 мг/л. Уменьшение количества Si в озерных водах по сравнению с речными обусловлено потреблением кремния фитопланктоном и его седиментацией в составе последнего и захоронением в

донных отложениях. В связи с тем что содержание  $\text{SiO}_2$  в большинстве объектов меньше предела растворимости его аморфной формы, по-видимому, этот процесс является основным, а седиментация собственно кремниевой кислоты незначительна.

В весенне-летний период в фотическом слое содержание Si наименьшее по сравнению с другими сезонами и придонными слоями воды. Считается, что содержание Si может лимитировать развитие планктона при его низких концентрациях, а последнее наблюдается в 10% объектов ( $< 0.2$  мг Si/л).

Максимальное содержание Al в речных водах достигает 132 мкг/л, в озерных – 25 мкг/л, при среднем количестве в первых – 3, во вторых – 46 мкг/л. С учетом легкой гидролизуетости солей Al и весьма низкой растворимости его гидроксида, алюминий больше представлен взвешенной формой, чем растворенной (вероятнее всего, в составе глинистых частиц). В результате седиментации происходит значительное уменьшение концентрации Al в озерных водах по сравнению с речными.

Одной из особенностей поверхностных вод Карелии является весьма низкое содержание фторид-ионов ( $< 0.05$  мг/л в 80% объектов), и только в бассейне Ладожского озера их концентрации наибольшие (0.1–0.47 мг/л), что обусловлено наличием фторсодержащих пород на водосборе северной части Ладожского озера. Наблюдаемое повышенное содержание F в некоторых водных объектах бассейна р. Выг связано с агротехническим влиянием Надвоицкого алюминиевого завода, для которого характерна высокая эмиссия фторидов.

Растворенные газы и рН воды. С учетом того что растворимость кислорода существенно меняется с температурой, целесообразнее рассматривать его распределение в водных объектах в относительных единицах, характеризующих насыщение воды кислородом, по сравнению с равновесным для данной температуры. Анализ данных по региону показывает, что насыщение воды кислородом в целом по водным объектам изменяется от 3 до 116%. В 90% объектов относительное содержание кислорода находится в пределах 60–100%. Из этого следует, что одна из особенностей природных поверхностных вод северной гумидной зоны – “ненасыщенность” воды кислородом. Причиной этого является длительность периода ледостава (почти полгода), а также высокое содержание ОВ (как в воде, так и в донных отложениях), на деструкцию которого затрачивается кислород, а гидродинамические процессы не обеспечивают установления его равновесного распределения. Речные воды зачастую являются более обедненными кислородом, чем озерные.

Сезонный ход изменения содержания кислорода в водных объектах выглядит таким образом, что наименьшее насыщение наблюдается зимой, близкое к 100% – весной и осенью и изменчивое (относительно 100% насыщения) – летом. Данная картина сезонного распределения в целом определяется гидродинамическими и термическими условиями. Наиболее перемешанными и однородными являются водные массы в весенний и осенний периоды, и, как следствие этого, создается равномерное, почти равновесное распределение кислорода по всей толще воды. Наряду с потреблением кислорода в водной толще, во все сезоны года активно идет его потребление донными отложениями, и последние оказывают существенное влияние на кислородный режим озер, особенно в зимний период, когда отсутствует ветровое перемешивание водных масс.

В больших олиготрофных озерах влияние донных отложений на кислородный режим незначительно в связи с низкими темпами осадконакопления в них (< 0.1 мм в год). В целом распределение кислорода в Онежском и в северной части Ладожского озера в летний период характеризуется 90–115% насыщения в эпилимнионе и 75–95% в гиполимнионе. Гиполимниональный дефицит кислорода в обоих озерах незначителен. Исключение составляет Сортавальский залив Ладожского озера и Кондопожская губа Онежского озера, что связано с антропогенным влиянием.

Содержание углекислого газа в поверхностных водах Карелии колеблется в очень широких пределах: от “аналитического” нуля до 46 мг/л. Летом, особенно в евтрофных озерах, может наблюдаться полное отсутствие  $\text{CO}_2$  в поверхностном слое воды в связи с его потреблением фитопланктоном. В то же время в придонных слоях в результате разложения органических остатков накапливается большое количество  $\text{CO}_2$ . В речных водах его содержание в среднем в 2 раза выше, чем в озерных. Общей закономерностью в распределении  $\text{CO}_2$  по вертикали является увеличение его концентрации ко дну, что особенно наглядно наблюдается во всех озерах в зимний период. Это указывает на то, что основным источником  $\text{CO}_2$  в поверхностных водах является углекислый газ, выделяемый из недр земли и в результате разложения  $\text{OB}$  в воде и донных отложениях, а не из атмосферы, в отличие от кислорода. В целом режим углекислого газа в водных объектах противоположен кислородному, в связи с тем что кислород расходуется на окисление  $\text{OB}$ , а углекислый газ при этом выделяется.

Как уже отмечалось, рН воды зависит от соотношения компонентов кислотно-основного равновесия поверхностных вод гумидной зоны: содержания свободных слабых кислот (угольной и гумусовых) и их солей – гидрокарбонатов, гуматов и фульватов щелочноземельных и щелочных



металлов. По величине рН поверхностные воды гумидной зоны характеризуются весьма значительной изменчивостью – от 4 до 8 и более ед. рН. И в этом плане они являются наиболее яркими представителями природных вод с высокой вариабельностью рН. Из числа обследованных объектов в 1.7% случаев изменение рН составляло от 4 до 5, в 12.5% – от 5 до 6, в 61% – от 6 до 7 и в 25% – от 7 до 8, и в большинстве водных объектов (86%) величина рН изменяется в циркумнейтральной области от 6 до 8 ед. рН. Наиболее низкие величины рН характерны для высокогумусных речных систем с сильнозаболоченным водосбором. Низкие величины рН (4.8–5.5) отмечены также в светловодных озерах, находящихся на водоразделе рек, поскольку для этих озер высока доля атмосферного питания. Наиболее высокие значения рН чаще всего наблюдаются в низкоцветных, но нередко и в высокогумусных водах и общей закономерностью для поверхностных вод гумидной зоны является увеличение рН с ростом щелочности воды (рис. 3).

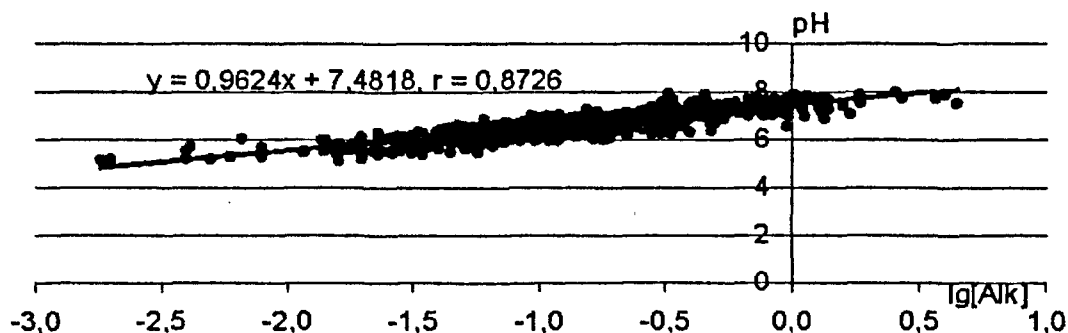


Рис. 3. Зависимость рН воды от  $\lg[\text{Alk}]$  ( $[\text{Alk}]$ , ммоль-экв/л)

Тяжелые металлы (Zn, Cu, Pb, Cd, Ni, Cr). Среднерегиональное медианное содержание большинства микроэлементов (Zn – 2.4, Cu – 1.4, Pb – 0.1, Cd – 0.03, Ni – 0.5, Cr – 0.9 мкг/л) находится на уровне чувствительности их определения и во много раз ниже ПДК для рыбохозяйственных водоемов. Исключение составляет Cu и в какой-то степени Zn, концентрация которых во многих природных объектах превышает допустимый уровень. На содержании Cu и Zn возможно сказывается высокая комплексообразующая способность гумусовых веществ по отношению к этим элементам.

Нефтепродукты. Содержание нефтепродуктов в незагрязненных водных объектах находится на уровне чувствительности их определения ИК-спектроскопическим методом ( $< 0.02$  мг/л) и ниже ПДК для рыбохозяйственных водоемов и питьевой воды (0.05 мг/л). Их концентрация может увеличиваться до 0.05–0.1 мг/л при наличии вблизи водных объектов

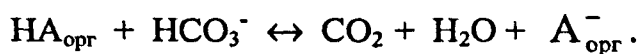
источников загрязнения (нефтебаз, пунктов перевалки нефтепродуктов) или в результате сброса подсланевых вод с судов, а также смыва нефтепродуктов с городской территории и загрязнения ими атмосферы транспортными средствами. Эти факторы являются постоянно действующими, и они приводят к слабому локальному загрязнению водных объектов нефтепродуктами. В случае аварийных ситуаций содержание нефтепродуктов может достигать весьма критической величины (до 0.3 и более мг/л), как это имело место в Петрозаводской губе весной 2001 г. после аварийного их поступления с нефтебазы зимой.

**Фенолы.** Содержание фенолов, определенных экстракционно-фотометрическим методом с 4-диметиламиноантипирином, в поверхностных водах Карелии варьирует в весьма широких пределах: от менее 1 до 20 и более мкг/л. Значительная величина фенольного индекса связана с высокой гумусностью природных вод, а не с антропогенным влиянием. Газохроматографический анализ показал, что не только в природных, но и в сточных водах после биологической очистки отсутствуют летучие одноатомные фенолы. Это обстоятельство необходимо учитывать при оценке загрязненности вод фенольными соединениями и не ориентироваться на ПДК = 1 мкг/л, установленного для простейшего фенола.

#### **Глава 4. Геохимическая классификация поверхностных вод гумидной зоны**

С учетом специфики поверхностных вод гумидной зоны и прежде всего наличия органического вещества кислотной природы, сопоставимого по содержанию с минеральными компонентами, классификация этих вод должна проводиться по показателям, отражающим их содержание. Поскольку действие факторов органической и неорганической природы сказывается в первую очередь на щелочности и кислотности воды, то связующим звеном между классами вод может служить кислотно-основное равновесие вод гумидной зоны, а в качестве критерия перехода от одного класса к другому – изменение рН на одну и ту же величину.

Кислотно-основное равновесие в поверхностных водах гумидной зоны обусловлено двумя системами: карбонатной и гумусовой. В таких водах рН определяется содержанием их равновесных компонентов. Поскольку гумусовые кислоты более сильные, чем угольная, при наличии их в воде устанавливается равновесие типа:



Константа равновесия будет равна  $K = \frac{[\text{CO}_2] [\text{A}_{\text{орг}}^-]}{[\text{HA}_{\text{орг}}] [\text{HCO}_3^-]}$ , которую

можно определить как отношение констант диссоциации гумусовых кислот и угольной, рН можно вычислить по одному из уравнений:

$$\text{pH} = \text{pK}_1 + \lg \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]}, \quad \text{pH} = \text{pK}_{\text{гум}} + \lg \frac{[\text{A}_{\text{орг}}^-]}{[\text{HA}_{\text{орг}}]}, \quad (1)$$

где  $\text{pK}_1$  – показатель диссоциации угольной кислоты по первой ступени ( $\text{pK}_1 = -\lg K_1$ ),  $K_{\text{гум}}$  – средняя константа диссоциации гумусовых кислот.

Исходя из концентраций и форм элементов и наблюдаемых величин рН в поверхностных водах Карелии, установлено, что щелочность воды определяется содержанием гидрокарбонатов и анионов органических кислот  $[\text{Alk}] = [\text{HCO}_3^-] + 0.1[\text{A}_{\text{орг}}^-]$ . В свою очередь, кислотность воды обусловлена содержанием углекислого газа, гумусовых кислот и свободных ионов водорода:  $[\text{Acid}] = [\text{CO}_2] + [\text{HA}_{\text{орг}}] + [\text{H}^+]$ . Расчеты показали, что анионы кремниевой и фосфорной кислот не влияют на щелочность, а соединения Fe, Al – на кислотность воды. На основании традиционного анализа природных вод (определение рН, щелочности, кислотности) с учетом ионного баланса воды, мы можем получить следующие данные по содержанию компонентов кислотно-основного равновесия:

$$[\text{HA}_{\text{орг}}] + [\text{CO}_2] = m, \quad [\text{A}_{\text{орг}}^-] + [\text{HCO}_3^-] = [\sum_{\text{кат}}] - [\sum_{\text{ан. сильн. к.}}] = a.$$

Величина рН таких вод может быть определена по формуле:

$$\text{pH} = \text{pK}_1 + \lg \frac{1+n}{n+k} + \lg \frac{a}{m} = \text{p}\bar{K} + \lg \frac{a}{m}, \quad (2)$$

где  $n = [\text{CO}_2]/[\text{HA}_{\text{орг}}]$ ,  $\text{p}\bar{K} = \text{pK}_1 + \lg \frac{1+n}{n+K}$ . Величина  $\text{p}\bar{K}$  имеет пере-

менное значение, приближаясь то к  $\text{pK}_1$  угольной кислоты (6.4), то к  $\text{pK}_{\text{гум}}$  (4.0) в зависимости от вклада каждой из систем в кислотно-основное равновесие (рис. 4). Удобство формулы (2) в том, что по ней легко вычислить  $\text{p}\bar{K}$  и сразу установить, какой системой определяется кислотно-основное равновесие: если  $\text{p}\bar{K} > 5.8$ , то в основном карбонатной системой, если  $\text{p}\bar{K} < 4.6$ , то гумусовой. В переходной области  $4.6 < \text{p}\bar{K} < 5.2$  доминирует гумусово-карбонатная система, при  $5.2 < \text{p}\bar{K} < 5.8$  – карбонатно-гумусовая.

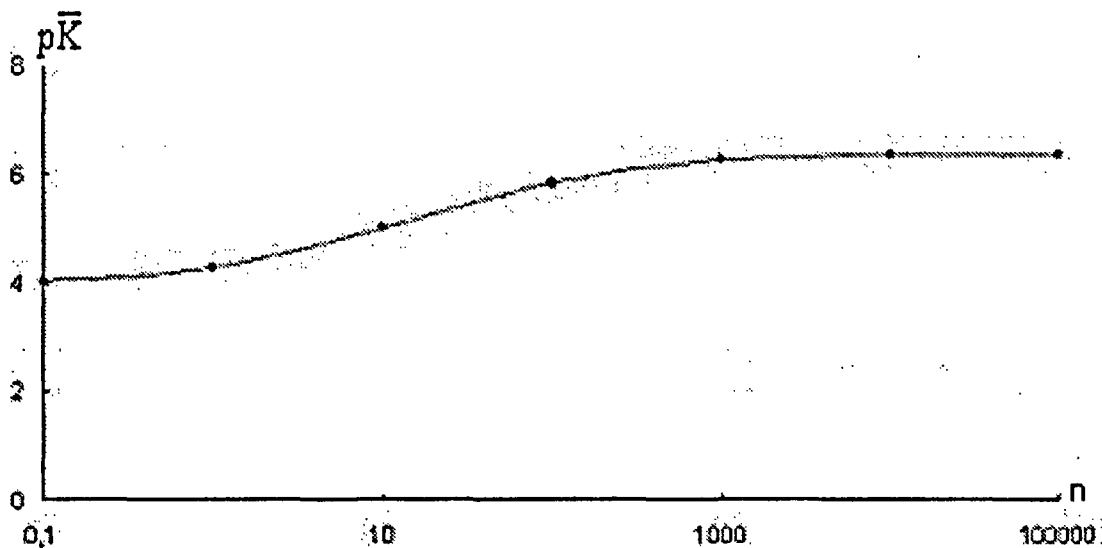


Рис. 4. Зависимость  $\overline{pK}$  от соотношения концентраций углекислого газа и гумусовых кислот ( $n$ )

Для щелочностных вод, у которых щелочность  $> 0$ , и она одного порядка, что и кислотность,  $pH$  может быть выражен формулой:

$$pH = pK_1 + \lg \frac{[Alk]}{[Acid]} \quad (3)$$

Для кислых и слабокислых гумусных вод, у которых щелочность имеет очень малые или даже отрицательные значения, а  $[Alk] \ll [Acid]$ :

$$pH = pK_1 + \lg \frac{a}{[CO_2] + K[HA_{орг}]} \quad (4)$$

Экспериментальная проверка на природных и модельных растворах показала соответствие расчетных и наблюдаемых значений  $pH$ , а использование формул (1–4) позволяет определить концентрации всех компонентов кислотно-основного равновесия. На основании вышеуказанных теоретических представлений можно ранжировать шкалу  $pH$  для природных вод с шагом 0.6 ед. и установить по уравнению (2) при  $a = m$  реперные значения  $pH$ : 4.0 – 4.6 – 5.2 – 5.8 – 6.4 – 7.0 – 7.6 – 8.2, благодаря чему удастся охватить всю область  $pH$ , наблюдаемую в водных объектах гумидной зоны. С учетом возможной двукратной сезонной изменчивости отношения  $a/m$ , диапазоны будут шире и пограничные области будут перекрываться в пределах 0.6 ед.  $pH$ :

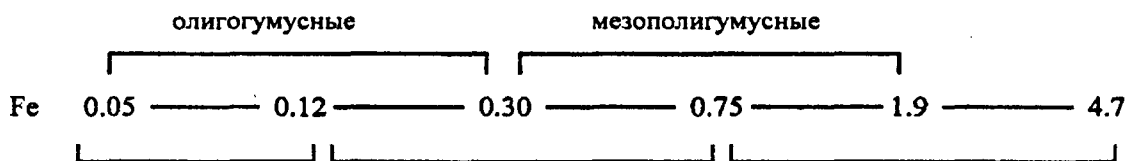


При этом выделяются две крупные области кислых – слабокислых (рН 4.3–6.1) и циркумнейтральных (6.1–7.9) и три малые – кислых (рН 3.7–4.9), слабокислых (5.5–6.7) и слабощелочных (7.3–8.5) вод.

Классификация вод по гумусности. Если рассмотреть чисто гумусную систему кислотно-основного равновесия, то изменение рН на 0.6 ед. будет соответствовать 2–3- кратному изменению гумусности (в среднем 2.5-кратному). В соответствии с ее распределением в поверхностных водах Карелии можно установить ряд гумусности вод в сопоставлении со шкалой содержания ОВ:



Вторым дополнительным фактором отнесения водного объекта к тому или иному классу гумусности является содержание железа, которое распределяется по классам гумусности следующим образом:



Если гумусность воды находится в переходной области между классами, то предпочтение отдается тому классу, которому больше соответствует содержание железа.

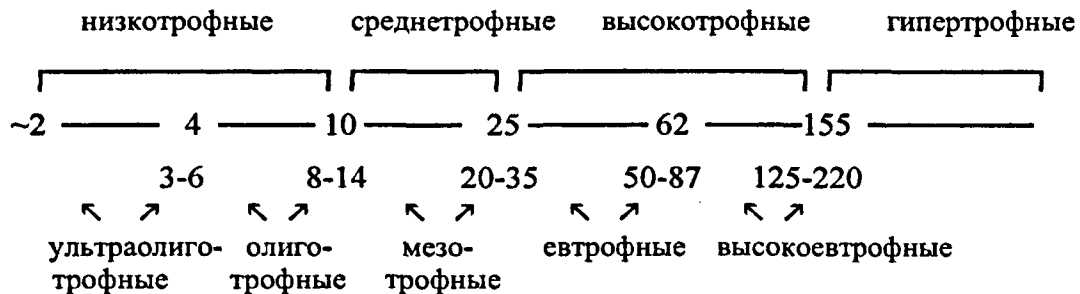
Классификация воды по щелочности. При классификации вод по щелочности используется, как в случае гумусности, принцип геометрической прогрессии, что детерминируется лог-нормальным распределением щелочности в поверхностных водах. Коэффициент перехода от одного

класса щелочности к другому определен по уравнению (3), и при изменении рН на 0.6 ед. он равен 4.0. С учетом сезонной изменчивости содержания  $\text{CO}_2$ , которое в среднем соответствует 0.3 ед. рН для щелочностных вод, установлены интервалы и для щелочности на границе классов. И таким образом удастся получить распределение вод по щелочности в сопоставлении со шкалой рН и минерализацией воды:



При классификации вод по щелочности очень удобно использовать графическое представление данных в координатах рН – lgAlk, что позволяет исключить неопределенность в пограничных областях.

Классификация водных объектов по трофности. Поскольку содержание  $P_{\text{общ}}$  пропорционально концентрации Fe, зависящей в основном от гумусности воды, то при установлении класса трофии по  $P_{\text{общ}}$  использованы те же коэффициенты, что и для классов гумусности, а в качестве точки отсчета принята концентрация перехода от олиго- к мезотрофным водоемам (10 мкг/л), которая является общепризнанной в лимнологии:



В переходной области используется принцип – водам с большей гумусностью соответствует и большее содержание  $P_{\text{общ}}$ , что связано с уменьшением фотического слоя при увеличении цветности воды.

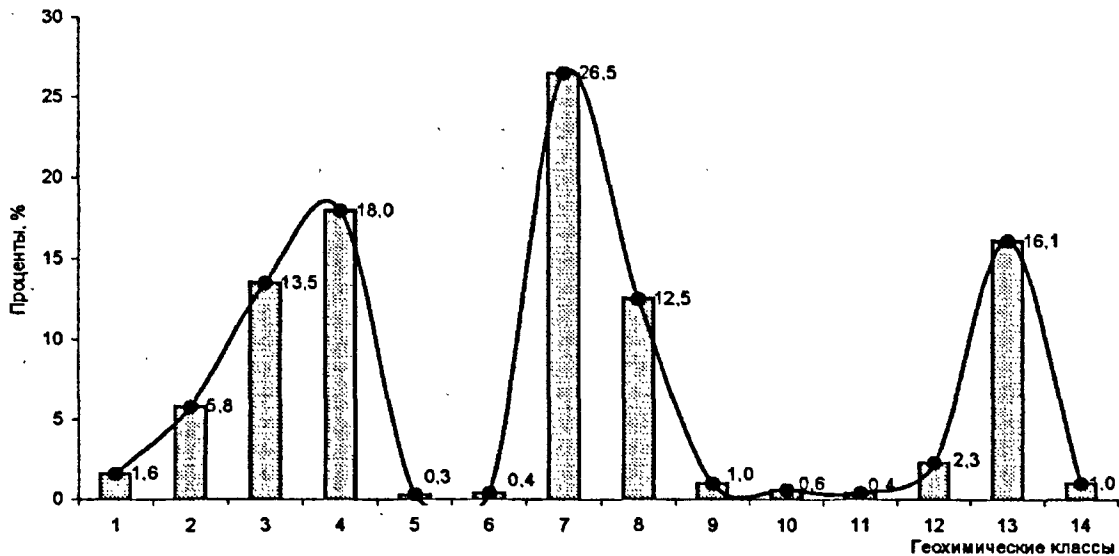
Распределение поверхностных вод Карелии по геохимическим классам. Для классификации использованы данные по химическому составу поверхностных вод Карелии, полученные в 1980–2000 гг. на единой методической основе, а также данные более ранних исследований Н.С. Харкевич [1975] по озерам восточного Заонежья, А.В. Сабылиной и М.И. Басова [1989] по бассейнам рек Кеми, Ковды и некоторым притокам Белого моря. Всего в гидрохимической базе насчитывается более 800 объектов. С учетом того, что водные объекты расположены по всей территории Карелии и сопредельным областям и представлены значительной выборкой данных, имеющаяся информация достаточно подробно характеризует район исследований и отражает общие черты поверхностных вод гумидной зоны.

В соответствии с принятой системой классификации распределение водных объектов Карельского гидрографического района по гумусности выглядит следующим образом: полигумусные (5.8% от числа обследованных), мезополигумусные (33.4), мезогумусные (40.4), олигогумусные (15.4) и ультраолигогумусные (5.0), а по щелочности – бесщелочностные кислые (2.3), низкощелочностные кислые слабокислые (0.8), низкощелочностные слабокислые кислые (6.4), слабощелочностные слабокислые (28.2), среднещелочностные слабощелочные циркумнейтральные (16.5), среднещелочностные слабокислые циркумнейтральные (44.1), высокощелочностные слабощелочные (1.6%). Картина их распределения отражает одну из особенностей гумидной зоны – значительную заболоченность территории, которая для Карелии составляет 30%, следствием чего и является высокое поступление гумусовых веществ с поверхностным стоком, обуславливающее низкую щелочность воды.

Объединенная классификация вод с учетом классов гумусности и щелочности включает 15 геохимических классов. В действительности получилось на один класс меньше из-за отсутствия мезогумусного кислого класса вод (рис. 5). Причина заключается в том, что кислые воды могут быть либо болотного, либо атмосферного генезиса, а мезогумусные воды не соответствуют этим категориям. Из рисунка видно, что среди водных объектов Карелии преобладают среднещелочностные воды различной гумусности (около 60%). Высока доля слабокислых мезогумусных (12.5%) и высокогумусных (13%) вод. Количество объектов, отнесенных к шести основным классам вод, в общей сложности составляет около 92% от числа обследованных. Остальные классы представлены незначительным числом объектов (менее 20).

По уровню трофии наиболее представительным классом являются среднетрофные (мезотрофные) водные объекты (42.7%). Низкотрофные

(30.5%) имеют близкое к ним распространение, тогда как высокотрофных в 2.5 раза меньше (17.3%). Поверхностные воды с кислой – слабокислой реакцией среды, т.е. низко- и бесщелочностные классы вод, выделены в отдельную группу трофии (ацидо-дистрофных вод) независимо от содержания  $P_{\text{общ}}$  и их доля составляет около 10%.



**Рис. 5.** Распределение водных объектов Карелии по геохимическим классам

- 1 – высокогумусные бесщелочностные кислые (21\*)
- 2 – высокогумусные низкощелочностные кислые – слабокислые (22, 23, 32, 33)
- 3 – высокогумусные слабощелочностные слабокислые (24, 34)
- 4 – высокогумусные среднещелочностные циркумнейтральные (25, 26, 35, 36)
- 5 – высокогумусные высокощелочностные слабощелочные (37)
- 6 – мезогумусные высокощелочностные слабощелочные (47)
- 7 – мезогумусные среднещелочностные циркумнейтральные (45, 46)
- 8 – мезогумусные слабощелочностные слабокислые (44)
- 9 – мезогумусные низкощелочностные слабокислые – кислые (43)
- 10 – низкогумусные бесщелочностные кислые (51, 61)
- 11 – низкогумусные низкощелочностные слабокислые – кислые (52, 53, 62, 63)
- 12 – низкогумусные слабощелочностные слабокислые (54, 64)
- 13 – низкогумусные среднещелочностные циркумнейтральные (55, 56, 65, 66)
- 14 – низкогумусные высокощелочностные слабощелочные (57, 67)

\* Здесь и далее используется единая нумерация классов: первая цифра соответствует классу гумусности, вторая – щелочности.

Среднестатистические показатели гумусности, щелочности, рН, содержания  $P_{\text{общ}}$  и Fe в различных геохимических классах поверхностных вод Карелии соответствуют теоретическим основам классификации. Немаловажным является то, что классификация вод по гумусности и щелочности



согласуется с классами вод по Алекину. С повышением гумусности растет доля карбоксилатных ионов, а с увеличением щелочности – гидрокарбонатов. В кислых низкогумусных водах отмечены только сульфаты и хлориды. В высокогумусных водах наблюдается более кислая реакция среды и повышенное содержание  $\text{CO}_2$ , чем в низкогумусных, что связано с выщелачивающим действием гумусовых кислот на карбонатные и силикатные породы. Количество железа растет с увеличением гумусности и мало меняется в зависимости от щелочности воды. Именно гумусовые вещества обуславливают поступление Fe в поверхностные воды с водосбора.

Данные по распределению  $P_{\text{общ}}$  в зависимости от гумусности и щелочности позволяют констатировать, что уровень трофии водных объектов растет с увеличением как гумусности, так и щелочности воды, выщелачивание фосфора происходит из минеральных пород, и оно существенно усиливается в присутствии гумусовых веществ (рис. 6).

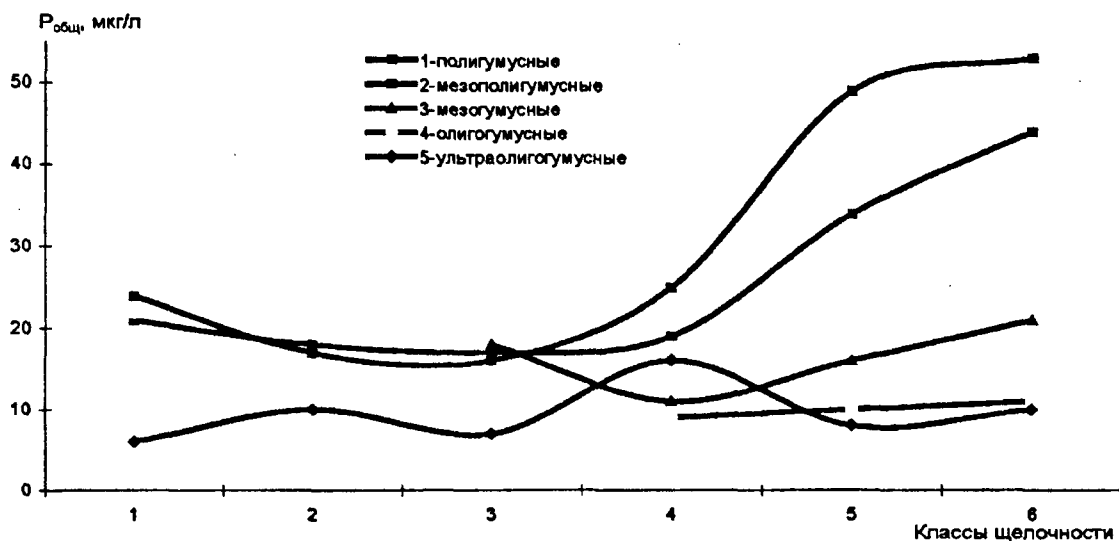


Рис. 6. Распределение средних значений содержания  $P_{\text{общ}}$  по классам гумусности и щелочности:

Классы щелочности: 1 – бесщелочностные кислые, 2 – низкощелочностные кислые слабокислые, 3 – низкощелочностные слабокислые кислые, 4 – слабощелочностные слабокислые, 5 – среднещелочностные слабокислые циркумнейтральные, 6 – среднещелочностные слабощелочные циркумнейтральные

В целом анализ данных по распределению  $\text{Fe}_{\text{общ}}$ ,  $P_{\text{общ}}$ ,  $\text{CO}_2$ , pH в поверхностных водах Карелии показывает, что все перечисленные параметры взаимосвязаны и именно содержание органических веществ

гумусовой природы и щелочность воды обуславливают их геохимический облик. Поэтому классификация по гумусности и щелочности является основополагающей для поверхностных вод гумидной зоны.

## Глава 5. Формирование химического состава поверхностных вод

Поступление химических веществ с атмосферными осадками и с водосборной территории. Атмосферные осадки и выщелачивание химических веществ из пород и почв играют определяющую роль в формировании химического состава поверхностных вод. Многолетние исследования химического состава талых снеговых и речных вод позволили установить поступление химических веществ с атмосферными осадками и с водосборов рек для всей территории Карелии (табл. 6).

Таблица 6. Средние концентрации веществ в атмосферных осадках и речных водах Карелии. Средние химические выпадения и удельный вынос

Показатели	$\Sigma_n$	ОВ	Fe	$P_{\text{общ}}$	Si	N-NO <sub>3</sub>	N <sub>орг</sub>	N <sub>общ</sub>
Концентрация в атмосферных осадках, мг/л	2.0	2.0	0.03	0.009	0.01	0.21	0.05	0.40
Химические выпадения, г м <sup>-2</sup> год <sup>-1</sup>	1.2	1.1	0.02	0.005	0.01	0.125	0.032	0.23
Концентрация в речных водах, мг/л	26.2	31.3	0.42	0.027	1.9	0.093	0.56	0.69
Удельный вынос, г м <sup>-2</sup> год <sup>-1</sup>	7.9	9.4	0.13	0.008	0.57	0.027	0.16	0.21

Для минеральных и органических веществ удельный химический сток отмечается приблизительно в равных количествах. Он в 8 раз превышает их атмосферное поступление на сушу. Сток хлоридов (0.30 г м<sup>-2</sup> год<sup>-1</sup>) почти такой же, что и их поступление с осадками (0.27); для сульфатов же он на 30% больше, чем их осаждение с атмосферными осадками (0.58 г м<sup>-2</sup> год<sup>-1</sup>). Главные катионы в речном стоке имеют преимущественно терригенное происхождение. Кремний и железо в речные воды поступают главным образом с водосборного бассейна, и их атмосферная составляющая незначительна.

Атмосферные осадки являются существенным источником поступления фосфора на сушу (60% от удельного выноса) и основным – азота общего, речной сток которого почти совпадает с его поступлением с атмосферными осадками. В то же время нитратов и аммония выносятся в меньших количествах, чем привносятся с атмосферными осадками. Азота

органического, наоборот, больше выносятся с суши, чем поступает с осадками.

Особый интерес представляет выпадение сильных кислот, которое и приводит к закислению поверхностных вод. В целом на большей части территории Карелии и Архангельской области интенсивность выпадения сильных кислот изменяется от 4.6 до 6.1 ммоль м<sup>-2</sup> год<sup>-1</sup>. Исключения составляют южные районы Карелии, где их выпадение в промышленной зоне достигает 9.2, а в условно чистой – 13.0 ммоль м<sup>-2</sup> год<sup>-1</sup>. Как правило, вблизи промцентров выпадение сильных кислот меньше, чем в отдаленных районах, что связано с влиянием пылевидных выбросов силикатных и карбонатных частиц. В среднем для Карелии выпадение сильных кислот, по данным наблюдений 1997–2000 гг., оценивается в 7.4 ммоль м<sup>-2</sup> год<sup>-1</sup>.

Формирование химического состава озерных вод происходит в результате внешнего поступления веществ с приточными водами и с атмосферными осадками на поверхность озера и их внутриводоемной трансформации на фоне имеющегося их количества в озере.

Если принять, что приток воды в озеро равен стоку из озера (объем озера остается постоянным), то можно получить выражение для расчета концентрации консервативного вещества в озере к моменту времени  $t$  в зависимости от периода водообмена ( $\tau$ ), средневзвешенной концентрации

в притоке ( $\bar{C}_{пр}$ ) и в озере ( $C_{оз}$ ): 
$$C_t = \bar{C}_{пр} \left[ 1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right] + e^{-\frac{t}{\tau}} C_{оз}$$

В координатах  $\frac{C_t}{C_{оз}} - \frac{\bar{C}_{пр}}{C_{оз}}$  это уравнение графически представлено

прямыми линиями, пересекающимися в одной точке, когда  $\bar{C}_{пр} = C_{оз}$ . Из полученной зависимости следует, что концентрация консервативного вещества в озере стремится к средневзвешенной его концентрации в притоках и фактически при изменении внешней нагрузки озеро выйдет на стационарный режим начиная с 3-го периода водообмена. При этом надо иметь в виду, что состав приточных вод за указанный промежуток времени не меняется.

Бесспорно, особый интерес представляет изменение концентрации неконсервативных веществ в озере, к которым относятся органические вещества, биогенные элементы (фосфор и азот), кремний и железо. На их содержание в воде оказывают влияние внутриводоемные процессы: седиментация, новообразование и деструкция ОВ, диффузия из донных отложений, а для азота дополнительно к ним

процессы нитрификации и азотфиксации. При устойчивой внешней нагрузке на водные объекты, как правило, наблюдается постоянство в них перечисленных параметров, о чем свидетельствуют многочисленные натурные данные. Тогда на основе вышеуказанного уравнения можно определить скорость накопления вещества в озере

$$\frac{dC_t}{dt} = \frac{1}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau}} (\overline{C_{np}} - C_{оз}),$$

вычислить объемную ( $\overline{V}$ ) и удельную ( $S$ )

скорость трансформации лабильного вещества  $\overline{V} = (\overline{C_{np}} - C_{оз})(1 - e^{-\frac{t}{\tau}})$  (мг л<sup>-1</sup> год<sup>-1</sup>),  $S = \overline{V} h_{cp}$  (г м<sup>-2</sup> год<sup>-1</sup>) и установить изменчивость концентрации компонента в озере  $k = \overline{V}/C_{оз}$  (год<sup>-1</sup>). Предложенная схема расчета была применена для озер с различным водообменом (Онежского, Ладожского, Сязозера, Исо-Пюхьярви, Крошнозера и Суоярви) (табл. 7). Самая низкая объемная скорость трансформации и изменчивость содержания ОВ наблюдается в озерах Онежском, Ладожском и Суоярви. Для последнего озера это связано с его высокой проточностью, а для двух первых – с замедленным водообменом и небольшим годовым притоком ОВ по сравнению с его запасом в озере. Наибольшие скорости отмечены для озер Крошнозеро и Исо-Пюхьярви: в первом – как в высокочувствительном водоеме, во втором – как высокогумусном, на водосборе которого проведена гидротехническая мелиорация. Аналогичная картина наблюдается и по всем остальным компонентам (Fe, Si, N<sub>орг</sub>, P<sub>общ</sub>).

Таблица 7. Среднегодовые скорости трансформации ( $\overline{V}$ , мг л<sup>-1</sup> год<sup>-1</sup>) и изменчивости ( $k$ , год<sup>-1</sup>) неконсервативных веществ в озерах (для P<sub>общ</sub> –  $\overline{V}$ , мкг л<sup>-1</sup> год<sup>-1</sup>)

Озеро	$\tau$ , лет	$h_{cp}$ , м	ОВ		Fe		Si		P <sub>общ</sub>		N <sub>орг</sub>		N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	
			$\overline{V}$	$k$	$\overline{V}$	$k$	$\overline{V}$	$k$	$\overline{V}$	$k$	$\overline{V}$	$k$	$\overline{V}$	$k$
Онежское	15.7	29.4	0.6	0.054	0.02	0.31	0.11	0.37	1.9	0.16	0.012	0.048	0.018	0.047
Ладожское	10.6	51.4	0.8	0.054	0.05	0.31	0.15	0.28	4.2	0.15	0.018	0.049	0.030	0.106
Сязозеро	3.9	6.7	2.6	0.15	0.12	0.54	0.40	0.40	4.0	0.25	0.009	0.10	0.047	0.11
Исо-Пюхьярви	1.2	4.6	5.7	0.27	0.30	0.52	1.21	0.53	7.1	0.42	0.015	0.25	0.012	0.18
Крошнозеро	0.75	5.7	4.8	0.23	0.42	1.2	1.40	1.08	37.6	0.71	0.11	0.50	0.13	0.20
Суоярви	0.42	4.7	1.6	0.06	0.11	0.18	0.31	0.18	1.5	0.09	0.009	0.18	0.027	0.040

Для нитратов выявлено, что наибольшая скорость их накопления имеет место в оз. Крошнозеро, заметно ниже в Онежском и Ладожском озерах, т.е. она увеличивается по мере роста трофности водоема и уменьшения его проточности. В общем случае скорость трансформации вещества есть функция от водообмена ( $\tau$ ) и внешней нагрузки на водоем ( $L$ ) (рис. 7). В координатах  $S/L - \frac{1}{\tau}$  точки располагаются на двух прямых: одна соответствует Fe, Si, P, вторая – ОВ,  $N_{\text{орг}}$  (рис. 8). Фактически при  $\tau$ , равном 4 месяцам, убыли неконсервативного вещества в озере за счет внутриводоемных процессов не наблюдается.

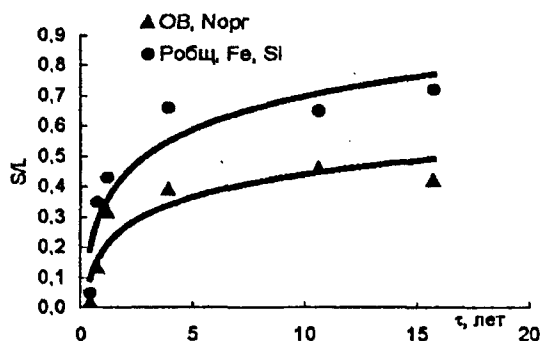


Рис. 7. Зависимость  $S/L$  от времени водообмена озер ( $\tau$ )

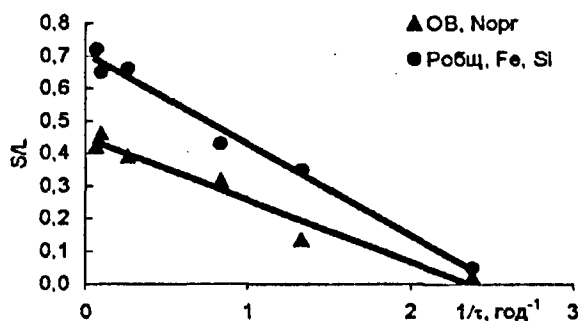


Рис. 8. Зависимость  $S/L$  от коэффициента условного водообмена озер ( $1/\tau$ )

Автохтонное и аллохтонное ОВ. Наряду с внешним поступлением ОВ существенно и его новообразование в водоеме. На сегодня не решен вопрос количественного определения содержания аллохтонного и автохтонного ОВ, которое имеет принципиальное значение для оценки баланса ОВ в водоеме. Анализ связи косвенных характеристик содержания ОВ с прямым определением гумусовых веществ в воде показал высокую степень линейной корреляции  $C_{\text{гв}}$  с Hum, ПО и ЦВ и в меньшей степени – с ХПК (рис. 9).

Из этих данных следует, что именно ПО, ЦВ и Hum воды в наибольшей степени отражают содержание аллохтонного ОВ, имеющего гумусную природу, тогда как на величине ХПК сказывается и наличие автохтонного ОВ. На основании спектральных исследований также установлено, что автохтонное ОВ значительно меньше поглощает свет в видимой

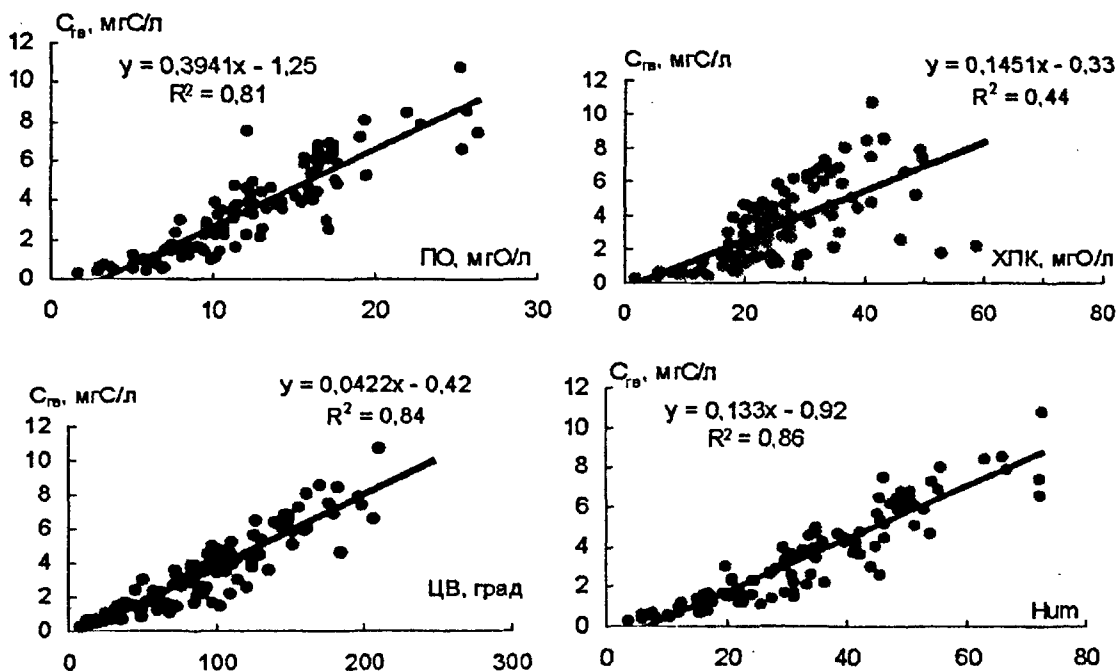
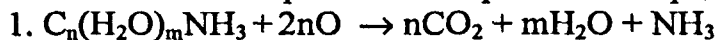


Рис. 9. Зависимость концентрации гумусовых веществ от косвенных показателей содержания ОВ

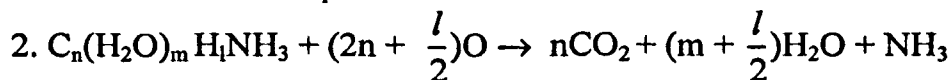
области спектра, чем аллохтонное. По интегральной интенсивности поглощения света в видимой области спектра ( $J_{вид}$ ) и по ХПК воды можно ориентировочно оценить долю автохтонного ( $\rho_{авт}$ ) и аллохтонного ( $\rho_{алл}$ ) ОВ. Для первого отношение  $ХПК/J_{вид}$  в среднем составляет 1,3, для второго —  $0,050 \text{ мгО л}^{-1} \text{ см}^2$ . Их доли можно также определить по трем косвенным показателям — ХПК, ПО и цветности воды, используя эмпирическое уравнение  $\rho_{авт} = 0,62 (ХПК/Hum) - 0,35$ , которое получено путем обработки данных более чем по 300 водным объектам Карелии по методу итераций. Анализ выполненных расчетов по региону позволил установить, что в поверхностных водах гумидной зоны большей частью преобладает аллохтонное ОВ (в 80% от числа обследованных) и только в озерах с низким удельным водосбором (предположительно менее 5), а также с весьма замедленным водообменом и в высокочувствительных водоемах превалирует автохтонное ОВ. На соотношении автохтонного и аллохтонного ОВ в озерах сказываются удельный водосбор, уровень трофии и период водообмена. Чем меньше удельный водосбор, больше период водообмена и уровень трофии, тем выше содержание автохтонного ОВ.

Элементный состав ОВ позволяет установить как общие черты водных объектов, так и их отличия. И в этом плане он более адекватно отражает количественный и качественный состав ОВ, чем косвенные показатели его содержания. Установление элементного состава ОВ природных вод может быть проведено на основе его классического анализа определением  $C_{\text{орг}}$ ,  $N_{\text{орг}}$  и ХПК.

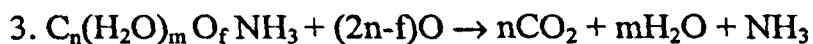
Любое органическое вещество, содержащее С, Н, N и О, можно представить общей брутто-формулой трех типов и соответствующими им уравнениями окисления ОВ бихроматом в сернокислой среде:



$$(C_{\text{орг}} = 0.375 \text{ХПК}, \text{ЭВ} = 0);$$



$$(C_{\text{орг}} < 0.375 \text{ХПК}, \text{ЭВ} = -\frac{l}{n});$$



$$(C_{\text{орг}} > 0.375 \text{ХПК}, \text{ЭВ} = \frac{2f}{n}).$$

По величине ХПК,  $C_{\text{орг}}$  и  $N_{\text{орг}}$  можно определить коэффициенты  $n$ ,  $l$ ,  $f$  и электрохимическую валентность (ЭВ) углерода:

$$n = \frac{C_{\text{орг}} \cdot 14}{12 \cdot N_{\text{орг}}} ; l = \frac{1}{N_{\text{орг}}} (1.75 \cdot \text{ХПК} - 4.667 \cdot C_{\text{орг}}) ;$$

$$f = \frac{1}{N_{\text{орг}}} (2.333 \cdot C_{\text{орг}} - 0.875 \cdot \text{ХПК}).$$

На основании литературных сведений по элементному составу природных органических веществ различного генезиса с учетом валентности элементов удалось обосновать расчет коэффициента  $m$  ( $m_1 = 0.5n - 0.25$ ;  $m_2 = 0.5n - 0.125l - 0.25$ ;  $m_3 = 0.5n - 0.25f - 0.25$ ). Данные расчета элементного состава ОВ по косвенным характеристикам позволяют установить его брутто-формулу, вычислить концентрацию и констатировать, что в поверхностных водах гумидной зоны содержание  $C_{\text{орг}}$  близко к 50%, кислорода – 40, водорода – 4–5 и азота – 2–5%. В соответствии с долей  $C_{\text{орг}}$  масса ОВ приближается к величине  $2C_{\text{орг}}$ , что широко используется на практике. Наибольшие отклонения отмечены для высокогумусных вод (до 6.3%), органическое вещество которых наиболее окисированное.

Влияние разбавления, содержания кислорода и биогенных элементов на скорость трансформации органического вещества было изучено на примере фенольных соединений как биохимически стойких (3,4-ксиленола, гваякола и 2,5-ксиленола), так и лабильных (фенола, м-крезола). На основании лабораторного моделирования удалось установить, что при разбавлении снижается скорость биохимического окисления. Особенно это заметно для растворов фенола с низкой исходной концентрацией и высокой кратности разбавления, что объясняется особенностями ферментативной кинетики.

Содержание кислорода в природной воде не сказывается на скорости биохимического окисления. Убыль концентрации загрязняющего вещества и содержания кислорода соответствовали одним и тем же кинетическим закономерностям. В то же время биохимическое потребление кислорода не эквивалентно количеству разложившегося до углекислого газа и воды ОВ и по тестам БПК нельзя определить величину деструкции ОВ. К сожалению в лимнологической практике на это часто не обращают внимания.

Добавление фосфатов в количестве более 10 мкг P/l приводило к существенному увеличению скорости окисления фенолов (в 5–15 раз), снижало время адаптации. В то же время добавки азотистых веществ не сказывались на скорости окисления по сравнению с контролем.

Методами УФ- и ИК-спектроскопии, а также реакционной газожидкостной хроматографии удалось установить, что в случае добавок фосфатов наблюдается образование кислотных метаболитов фенолов (муконовой кислоты, полуальдегида  $\alpha$ -оксимуконовой кислоты и др.), тогда как образование продуктов окислительной дегградации фенолов (полифенолов, хинонов) происходило в значительно меньшей степени. Последний путь окисления наиболее характерен для трудноокисляемых веществ. По-видимому, с учетом дефицита свободных фосфатов в гумидной зоне, это способствует накоплению гумусовых веществ из растительных остатков.

На основании проведенных исследований можно отметить, что биохимическое окисление ОВ в природной воде следует рассматривать как протекающее по двум принципиально различным направлениям. Первое – превращение ОВ в продукты, типичные для промежуточного метаболизма, благодаря чему микроорганизмы получают как энергию, так и строительный органический материал. Этот процесс наиболее характерен для биохимически легко окисляемых веществ и усиливается при наличии достаточного количества фосфатов. Второй путь протекает только с целью обеспечения энергией каких-то стадий



метаболизма, как, например, гидрирование по двойным связям. При этом образуются вещества сложного строения. Данный процесс в большей степени протекает при дефиците фосфатов и более характерен для биохимически стойких веществ. Первичными веществами на этой стадии могут быть продукты окислительного дегидрирования ОВ ферментами полифенилоксидазой и пероксидазой (хиноны, полифенолы, дифенохиноны и др.), являющиеся промежуточными соединениями на пути образования гуминовых веществ. Все стадии биохимической деградации – взаимосвязаны, сопряжены.

Обменные процессы «вода – дно» также играют важную роль в водоеме. На основании натурных исследований осадконакопления и лабораторных опытов по седиментации установлено, что макрокомпонентный состав седиментирующейся взвеси близок к поверхностному слою донных отложений. Эта же закономерность была отмечена В.А. Даувальтером [1998] и для микрокомпонентного состава. Накопление органического вещества в донных отложениях приводит к тому, что они становятся мощным потребителем кислорода из водной среды, и для мелководных озер – может превышать его потребление в воде. Это же приводит к созданию дефицита кислорода во многих мезополигумусных и полигумусных озерах в период зимней стагнации и, как следствие этого, к увеличению диффузии из донных отложений в воду Fe, Mn, фосфатов, аммония. Последнее подтверждено расчетами их поступления по модели Фика и по натурным данным для многих стратифицированных озер. Наличие окисленного слоя донных отложений препятствует диффузии фосфатов в связи со значительной удерживающей способностью к ним Fe(III). По этой причине в больших озерах несуществен эффект воздействия донных отложений на состав воды и кислородный режим.

## **Глава 6. Антропогенные нагрузки на водные объекты и их устойчивость к внешнему воздействию**

Устойчивость водных объектов к антропогенному воздействию зависит от многих абиотических и биотических факторов. В определенной степени она связана и с уровнем антропогенной нагрузки. В данном случае под устойчивостью (стабильностью) понимается отсутствие или незначительное изменение качества водной среды, а также степени загрязнения и трофического состояния водного объекта в результате антропогенного влияния. Предел его устойчивости определяется исходными химическими параметрами воды и гидрологическими факторами, на основании которых и может быть установлен экологически допустимый сброс

антропогенных продуктов. Определение последнего представляет большой научный и практический интерес.

Антропогенные нагрузки на водные объекты целесообразно определять по основным классам соединений, характеризующих качество воды: минеральным, органическим, включая и лабильное ОВ, взвешенным, биогенным элементам и загрязняющим веществам. Для оценки совокупной токсикологической нагрузки на водные объекты необходимы данные биотестирования сточных вод – определение недействующей кратности их разбавления (НКР).

На основании данных по выносу веществ со сточными водами и от рассеянных источников рассчитывается антропогенная нагрузка на водоем по каждой группе веществ. При этом рассматривается нагрузка двух видов [Гусаков, 1987]: на единицу площади  $(L_{\text{антр}})_F$  ( $\text{г м}^{-2} \text{год}^{-1}$ ) и единицу объема  $(L_{\text{антр}})_V$  ( $\text{г м}^{-3} \text{год}^{-1}$ ):

$$(L_{\text{антр}})_F = \text{Вынос} / F_{\text{оз}}, \quad (L_{\text{антр}})_V = \text{Вынос} / V_{\text{оз}},$$

где  $F_{\text{оз}}$  – площадь зеркала озера ( $\text{км}^2$ ),  $V_{\text{оз}}$  – объем озера ( $\text{км}^3$ ). Под выносом понимается среднегодовое поступление веществ от точечных и рассеянных источников загрязнения (тонны в год). Расчет природной нагрузки для сопоставления с антропогенной проводили по следующим формулам:

$$(L_{\text{прир}})_F = C_{\text{приток}} \cdot q_s, \quad (L_{\text{прир}})_V = (L_{\text{прир}})_F / h_{\text{ср}},$$

где  $C_{\text{приток}}$  – средневзвешенная фоновая концентрация в притоке ( $\text{г/м}^3$ ),  $q_s$  – водная нагрузка ( $\text{м/год}$ ),  $h_{\text{ср}}$  – средняя глубина озера ( $\text{м}$ ). Сопоставление антропогенной нагрузки с природной позволяет оценить, насколько могут измениться параметры водной среды в результате антропогенного влияния и какие последствия это может иметь для экосистемы водоема. Совокупную токсикологическую нагрузку рассчитывали по формулам:

$$(L_{\text{токс}})_F = \text{НКР} \cdot V_{\text{сточных вод}} / V_{\text{приточных вод}}, \\ (L_{\text{токс}})_V = \text{НКР} \cdot V_{\text{сточных вод}} / V_{\text{оз}},$$

где НКР – недействующая кратность разбавления сточных вод, при которой отсутствует токсический эффект. Если данные показатели  $< 1$ , то токсикологическая нагрузка на водный объект экологически незначима, а если близки или более 1 – возможно токсическое загрязнение водной среды.

Антропогенная нагрузка на водные объекты от точечных источников рассмотрена для крупных промцентров Карелии: Петрозаводска, Кондопоги, Сегежи, Суоярви и Костомукши. Сопоставление природных и антропогенных нагрузок на соответствующие водоприемники сточных вод показало, что наиболее значимо антропогенное воздействие для Кондопожской губы, оно должно привести к ее евтрофированию и нарушению

кислородного режима, что и наблюдается согласно натурным данным. Для остальных водоприемников органиобиогенного загрязнения будет характерно увеличение содержания  $P_{\text{общ}}$ , что будет способствовать их евтрофированию. Наиболее существенные последствия антропогенного влияния могут быть для системы р. Кенти (озера Койвас, Кенто) в результате поступления в нее техногенных вод Костомукшского ГОКа, что и было выявлено в дальнейшем по химическим и биологическим показателям.

Антропогенные нагрузки от рассеянных источников. Наиболее сложную задачу представляет оценка антропогенной нагрузки от рассеянных источников загрязнения, к которым относятся сельскохозяйственные объекты, селитебные территории, мелиорация земель, использование удобрений, ядохимикатов и другие виды хозяйственной деятельности.

В качестве примера рассмотрены три озера – Крошнозеро, Святозеро и Пряжинское и три реки – Свирь, Олонка и Шуя, водосборы которых преобразованы очень давно, и для этих объектов отсутствуют фоновые характеристики. Для оз. Крошнозеро задачу удалось решить путем анализа содержания фосфора общего в основных притоках с учетом ионного состава их воды, для Святозера и Пряжинского – путем использования данных по водоему-аналогу (оз. Чогозеро), водосбор которого не используется в сельском хозяйстве, для рек – на основании исследования трансформации состава воды от их истока до устья. Так, для озер Крошнозеро и Святозеро фосфорная антропогенная нагрузка составляет 36% от суммарной, для оз. Пряжинского – 11%. В реках Свири, Шуге, Олонке антропогенная составляющая в стоке  $P_{\text{общ}}$  равняется 30, 38, 66% соответственно. Эти данные достаточно хорошо согласуются и с интенсивностью использования их водосборов в сельском хозяйстве.

Буферная емкость поверхностных вод гумидной зоны и их устойчивость к закислению. Устойчивость водных объектов к закислению определяется двумя факторами – гидрологическим (удельным водосбором) и геохимическим (буферной емкостью). Получено уравнение, связывающее поступление сильных кислот ( $b$ ) в водные объекты с их концентрацией в атмосферных осадках ( $C_{\text{сильн. к.}}$ ) и удельным водосбором озера ( $\Delta F_{\text{уд}}$ ):

$$b = C_{\text{сильн. к.}} (0.0124 \Delta F_{\text{уд}}^{1.34} + 2 \Delta F_{\text{уд}}^{-1}),$$
 в котором первый член отражает закисляющее действие вод весеннего половодья, а второй – атмосферных осадков, выпадающих на поверхность озера в течение года. Анализ указанной зависимости от удельного водосбора показал, что в наибольшей степени закисляются озера с малым удельным водосбором ( $\Delta F_{\text{уд}} < 3$ ) за счет осадков, выпадающих на поверхность озера, а также высокопроточные озера ( $\Delta F_{\text{уд}} > 15$ ) и реки в период весеннего половодья (рис. 10).

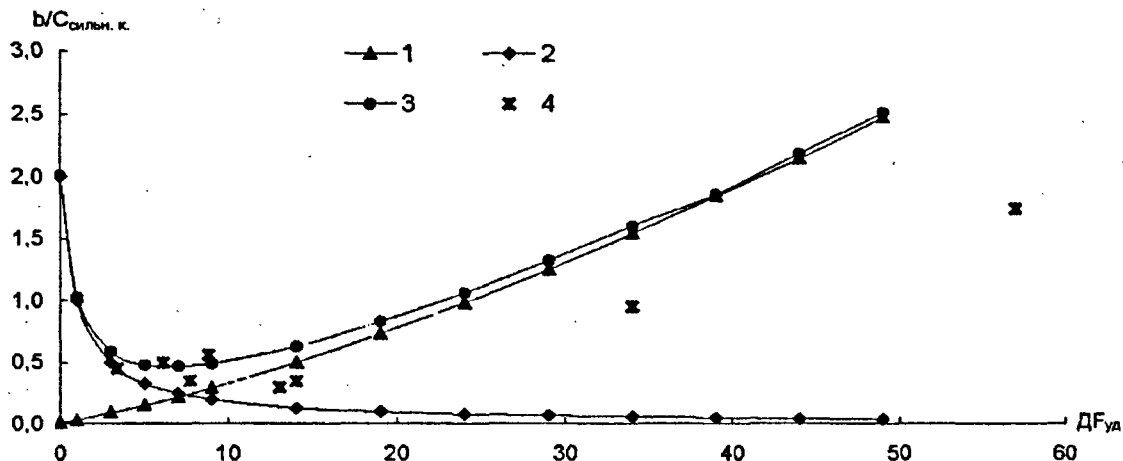


Рис. 10. Зависимость относительного поступления сильных кислот в озера от их удельного водосбора:

1 – в период весеннего половодья, 2 – за счет осадков на поверхность озера, 3 – суммарное (1+2), 4 – суммарное по прямому расчету

Для промежуточной группы озер ( $3 < \Delta F_{уд} < 15$ ) эффект закисления в гидрологическом отношении выражен меньше. Исходя из теоретических представлений, наибольшему закислению подвергаются озера, находящиеся на водоразделе рек, и водотоки в период весеннего половодья, что подтверждается многочисленными натурными данными [Моисеенко, 2003].

В качестве геохимического фактора устойчивости следует рассматривать буферную емкость воды, определяемую как дифференциальное отношение  $\beta = \frac{db}{dpH}$ . На основании теоретических представлений о кислот-

но-основном равновесии в поверхностных водах гумидной зоны получены уравнения для расчета буферной емкости воды.

Для щелочных вод, у которых буферная емкость обусловлена кислотной-солевой составляющей,  $\beta_0 = \ln 10 \frac{[Alk] \cdot [Acid]}{[Alk] + [Acid]}$ . Для высокощелочных вод, у которых  $\beta$  связано в основном с солевой составляющей

кисотно-основного равновесия ( $Alk \gg Acid$ ),  $\beta_0 = \ln 10 \frac{n[Alk] \cdot [Acid]}{[Alk] + n[Acid]}$ ,

где  $n$  – некоторое постоянное число  $> 1$ . Для кислых гумусных вод, у ко-

торых существен вклад в буферную емкость кислотной составляющей (Alk  $\ll$  Acid),  $\beta_0 = \ln 10 \left( \frac{a \cdot m}{n(a + m)} + [H^+] \right)$ . Для прямого определения

буферной емкости был использован потенциометрический метод титрования проб воды сильной кислотой. В целом экспериментальная проверка на природных и модельных растворах показала соответствие расчетных и наблюдаемых значений буферной емкости.

Критическое поступление сильных кислот в водный объект оценивается по буферной емкости воды и  $\Delta pH_{\text{limit}}$ :  $b_{\text{крит.}} = \beta_0 \cdot \Delta pH_{\text{limit}}$ . В качестве  $\Delta pH_{\text{limit}}$  принята величина 0.3 ед., которая отвечает межсезонным колебаниям рН, существующим в природе. На основе последней формулы рассчитывается  $S_{\text{крит}}$  в атмосферных осадках:  $S_{\text{крит.}} = b_{\text{крит.}} \cdot \rho^{-1}$ , где  $\rho$  – доля вод весеннего половодья и осадков, выпадающих на поверхность озера. Критические кислотные нагрузки вычисляются по формуле:  $CL = q \cdot S_{\text{крит.}}$ , где  $q$  – количество осадков, выпадающих на данной водосборной территории.

Проверка предложенного методического подхода была проведена на водных объектах бассейна р. Шуи (Онежской). Установлено, что современный уровень выпадения сильных кислот на водосборе реки достигает критического для высокопроточных высокогумусных слабо- и низкощелочностных озер и рек и ниже критического для низкогумусного слабощелочностного оз. Лижменского, имеющего незначительный водосбор. Предельное уменьшение рН в результате поступления сильных кислот в эти объекты должно составлять 0.1–0.4 ед, а гидрокарбонатов – до 1.8 мг/л. Натурные исследования подтвердили соответствие расчетных параметров наблюдаемым сезонным изменениям рН и щелочности воды во всех водных объектах. Проведено также сравнение критических кислотных нагрузок, получаемых по гидрогеохимической модели закисления поверхностных вод и модели А. Хенриксена [1992]. В целом отмечается существенное несоответствие критических нагрузок по Хенриксену кислотным нагрузкам по гидрогеохимической модели, но что самое важное, первые нагрузки не отражают картину реального закисления вод.

Влияние ионного состава на устойчивость к калийной нагрузке. Одним из факторов антропогенного воздействия может быть увеличение минерализации и изменение соотношения ионов. В природных поверхностных водах гумидной зоны отмечается весьма широкая вариабельность  $\Sigma_{\text{и}}$ , соотношения катионов и анионов. Однако, как и в водах других природных зон, эквивалентная доля  $K^+$  всегда ниже, чем остальных катионов, а сумма щелочноземельных металлов превосходит сумму щелочных.

В Карелии имеется вид минерального загрязнения, когда калий становится преобладающим катионом. Такой антропогенно нарушенной системой является р. Кенти с многочисленными озерами. Изменения в реке связаны с поступлением техногенных вод Костомукшского ГОК'а, избыточное содержание калия в которых (до 140 мг/л) связано с его выщелачиванием при магнитной сепарации руды из биотита – очень распространенного породообразующего минерала.

На основании химико-токсикологического моделирования удалось установить эмпирическое уравнение, связывающее соотношение ионов в растворе, при котором в среде отсутствует токсическое действие ионов

калия:  $\ln \frac{[Na^+]}{[K^+]} = 0.13 - 2.9 \frac{[Ca^{2+} + Mg^{2+}]}{[Na^+] + [K^+]}$ . Полученная зависимость мо-

жет быть использована для определения экологически допустимой концентрации  $K^+$  от содержания ионов  $Na^+$  и жесткости воды, что позволяет исключить неопределенность, связанную с ПДК по  $K^+$ .

Оценка степени загрязнения водоемов по химическим показателям.

Для этих целей может быть использован показатель кратности разбавления сточных вод (КРС), определяемый по приоритетному консервативному

компоненту:  $KPC = \frac{C_{ст} - C_{фон}}{C_{набл} - C_{фон}}$ , где  $C_{ст}$  – концентрация приоритет-

ного консервативного вещества в сточной воде,  $C_{фон}$  и  $C_{набл}$  – его фоновая и наблюдаемая концентрация в водном объекте, соответственно.

Для хозяйственно-бытовых сточных вод приоритетными показателями являются  $Na^+$  и  $Cl^-$ , превышающие в 30–50 раз среднерегиональные значения, для сточных вод ЦБК с сульфатным способом варки целлюлозы –  $Na^+$  и  $SO_4^{2-}$  (более чем в 60 раз превышающие фоновые показатели), для техногенных вод Костомукшского ГОКа –  $K^+$  и  $SO_4^{2-}$  (калий в 300 раз превышает фон,  $SO_4^{2-}$  – в 50 раз). Для сульфитного способа варки целлюлозы более информативным является содержание лигносульфонатов (150 мг/л в сточных водах против “нулевого” фонового). Параметр КРС при сопоставлении его с безвредной кратностью разбавления сточных вод, получаемой в токсикологическом опыте, позволяет установить, возможно ли токсическое действие загрязненных вод без проведения достаточно трудоемких опытов по биотестированию самих загрязненных вод. Степень загрязнения водного объекта по отдельным веществам оценивали также с использованием критерия ПДК и ОБУВ для рыбохозяйственных водоемов [Обобщенный перечень..., 1990], а также фоновых региональных концентраций веществ ксенобиотиков, исходя из которых

определяются региональные ПДК. На основе последних может быть рассчитан суммарный индекс загрязненности (ИЗВ) и определен класс качества воды.

В качестве региональной величины ПДК для веществ, у которых  $\text{ПДК} \gg C_{\text{фон}}$  ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ , Cd, Pb,  $\text{K}^+$  и др.), предложено использовать их среднее геометрическое значение:  $\text{ПДК}_{\text{рег}} = \sqrt{\text{ПДК} \times C_{\text{фон}}}$ . Для веществ, у которых фоновые концентрации близки к ПДК (нефтепродукты, Zn, Cu и др.), в качестве региональной величины ПДК можно принять сумму фоновой концентрации и ПДК:  $\text{ПДК}_{\text{рег}} = C_{\text{фон}} + \text{ПДК}$ . Особый случай представляют элементы, для которых фоновые концентрации выше ПДК. К ним относятся прежде всего Fe, Mn, фенолы, содержание которых отражает специфику поверхностных вод гумидной зоны. По этим веществам недопустимы расчеты индексов загрязнения.

Нормирование биогенного и органического загрязнения осуществляется по замыкающему створу водоприемника с учетом его ассимиляционной способности, определяемой по скорости трансформации ОВ, БЭ, но не более 1.5-кратного превышения их природного содержания для обеспечения сохранения геохимического класса вод. В связи с длительностью периода зимней стагнации очень сложно обеспечить оптимальный кислородный режим (более 4 мгО<sub>2</sub>/л) в водоеме при поступлении в него сточных вод, содержащих легкоокисляемые органические вещества. Их очистка и сброс должны быть организованы таким образом, чтобы не создавались локальные бескислородные зоны, а в большей части водной массы содержание О<sub>2</sub> не опускалось ниже 4 мг/л.

## **Глава 7. Изменение гидрохимического режима водных объектов Карелии в результате антропогенного влияния**

На северную часть Ладожского озера, особенно шхерный район, оказывают влияние промышленные и хозяйственно-бытовые сточные воды промцентров – городов Питкяранты, Сортавалы, Лахденпохьи, а также речной и склоновый сток с северного и северо-восточного побережий. Учитывая высокую активность динамических процессов в Ладожском озере, отметим, что на режиме его северной акватории отражается влияние всей совокупности антропогенных факторов, действующих на остальной части озера и водосборе.

Вклад притоков и локальных выпусков сточных вод, поступающих с территории Карелии в Ладожское озеро, составляет не более 10% антропогенной фосфорной нагрузки на озеро. Основное евтрофирующее

влияние оказывают крупные притоки и прежде всего р. Волхов, а из точечных источников загрязнения – Волховский алюминиевый завод.

На основании анализа многолетних данных (1992–2003 гг.) установлено, что основная водная масса северной части Ладожского озера характеризуется стабильным составом, что обусловлено внутриозерной циркуляцией вод ( $\Sigma_{\text{и}}$  – 63 мг/л,  $P_{\text{общ}}$  – 16 мкг/л,  $\text{NO}_3^-$  – 0.35 мг N/л,  $N_{\text{орг}}$  – 0.25 мг/л, Si – 0.50 мг/л, Fe – 0.05 мг/л, pH 7.3 – 7.6,  $\text{O}_2$  – 95–105%). В период вегетации в эпилимнионе в 2 раза уменьшается содержание Si, нитратов, увеличивается количество  $N_{\text{орг}}$ , практически полностью потребляется фосфор минеральный, концентрация Chl “А” достигает 4–7 мкг/л. В целом по химическим показателям это соответствует мезотрофному типу водоемов. Наметившаяся в последние годы тенденция снижения содержания  $P_{\text{общ}}$  [Расплетина, 2003] свидетельствует о затухании процесса антропогенного евтрофирования озера. Что касается шхерного района Северной Ладоги, то по большинству показателей он отличается от озерной части:  $P_{\text{общ}}$  – 21–73,  $P_{\text{мин}}$  – 7–32 мкг/л,  $\text{NO}_3^-$  – 0.21–0.32,  $N_{\text{орг}}$  – 0.3–0.6 мг N/л, Si – 0.2–0.7, Fe – 0.05–0.1 мг/л, pH – 7.0–7.7,  $\text{O}_2$  – 30–110%. Наиболее ярко выражено это отличие для Сортавальского залива, что обусловлено весьма ограниченным его водообменом с озером и локализацией в нем собственных водных масс, формирующихся под влиянием речных и сточных вод. Только этот залив отвечает евтрофным типам водоемов.

В целом следует отметить, что показатели качества воды северной части Ладоги соответствуют достаточно чистым водам, за исключением Сортавальского залива.

На экосистеме Онежского озера сказывается, в первую очередь, влияние крупных промцентров – Петрозаводска, Кондопоги и Медвежьегорска, а также антропогенный сток с речными, ливневыми и дренажными водами. Следствием этого является загрязнение отдельных губ (Петрозаводской и Кондопожской), заливов, а также антропогенное евтрофирование озера.

По средневзвешенным химическим показателям притоки Онежского озера соответствуют мезополигумусному ( $\text{Hum} = 45$ , Fe = 0.82 мг/л) среднещелочностному циркумнейтральному ( $\text{Alk} = 21$  мг  $\text{HCO}_3^-$ /л, pH = 7.1) евтрофному ( $P_{\text{общ}} = 33$  мкг/л) классу вод. К наиболее антропогенно измененным относятся малые водотоки (Вичка, Шокша, Деревянка, Орзega, Нелукса, Неглинка и Лососинка) и р. Шуя, что обусловлено высокой сельскохозяйственной освоенностью их водосборов, наличием на побережье животноводческих комплексов и свалок бытовых и промышленных отходов. Последнее наиболее существенно для р. Нелуксы, на водосборе которой находится свалка г. Петрозаводска.



На качественные характеристики вод Петрозаводской губы Онежского озера оказывают влияние р. Шуя, а также дренажный и ливневый сток с территории города и сточные воды Петрозаводского промузла. Совокупное действие этих источников в значительной степени зависит от водности года и гидрометеорологических условий, определяющих интенсивность водообмена губы с озером. В результате этого химические показатели в Петрозаводской губе изменяются в очень широких пределах. Наиболее контрастно их распределение в зимний период, от чисто шуйских вод до озерных (ПО – 7–41 мгО/л, Р<sub>общ</sub> – 14–37 мкг/л, О<sub>2</sub> – 74–90%). В период открытой воды распределение водных масс в губе более однородно (ПО – 9–15 мгО/л, Р<sub>общ</sub> – 15–31 мкг/л, О<sub>2</sub> – 87–95%). При этом следует отметить, что основное евтрофирующее влияние на губу оказывают шуйские речные воды. Сточные воды Петрозаводска в результате гидродинамических процессов вовлекаются в общеозерный круговорот и оказывают евтрофирующее влияние на центральную часть Онежского озера.

Для Кондопожской губы характерно существенное загрязнение и евтрофирование, обусловленное поступлением сточных вод Кондопожского промузла. Особенно высокий уровень загрязнения во все сезоны года отмечается в вершинной части губы. Наиболее ярко влияние сточных вод Кондопожского промузла на водные массы Кондопожской губы проявляется в зимний период. Загрязненные воды выделяются по многим химическим показателям. Так, насыщение их кислородом составляет 30–75%, содержание Р<sub>общ</sub> – 15–45 мкг/л, лигносульфонатов – до 3.1 мг/л, в то время как в поверхностных условно чистых водах по всей акватории губы и в придонных на выходе из нее О<sub>2</sub> – 80–95%, Р<sub>общ</sub> – 13 мкг/л, лигносульфонаты < 0.1 мг/л.

Для Онежского озера одним из последствий антропогенного влияния является повышение его трофности. Содержание Р<sub>общ</sub> достигло критической величины (9 мкг/л), определенной с учетом его низкого природного уровня (6 мкг/л). Наиболее сильное евтрофирующее воздействие на воды Центрального Онега оказывает Петрозаводский промузел, тогда как сточные воды Кондопоги больше локализованы в самой губе. Для предотвращения дальнейшего евтрофирования Онежского озера необходимо рассмотреть вопрос о доочистке сточных вод г. Петрозаводска от фосфора. Для улучшения экологической ситуации в Кондопожской губе требуется прежде всего повышение эффективности очистки сточных вод Кондопожского ЦБК, а в дальнейшем – и снижение сбросов фосфора.

На Северное Выгозеро наибольшее влияние оказывают сточные воды Сегежского промцентра, поступающие в Мозог-губу и Лайкоручей, а

также склоновый и ливневый стоки с территории города и аэротехногенные выбросы Сегежско-Надвоицкого промузла.

В зимний период отмечается загрязнение придонных слоев Северного Выгозера сточными водами Сегежского промцентра, поступающими в Мозог-губу. По химическим показателям оно улавливалось в районе выпуска сточных вод с 5-метровой изобаты и глубже, а в более отдаленных – с 10–12-метровой. Начиная с горизонта 5 м наблюдается увеличение с глубиной многих показателей:  $\text{SO}_4^{2-}$  – с 4 до 73 мг/л,  $P_{\text{общ}}$  – с 14 до 85,  $P_{\text{мин}}$  – с 4 до 36 мкг/л,  $N - \text{NH}_4^+$  – с 0.05 до 5.1,  $N_{\text{орг}}$  – с 0.6 до 3.4 мг/л.

В придонных слоях на загрязненных участках, несмотря на небольшие величины БПК<sub>5</sub> (до 2.8 мг  $\text{O}_2$ /л), создается существенный дефицит кислорода (до 95%, а в отдельные годы – до 100%), сопровождающийся значительным поступлением Mn и Fe из донных отложений в воду. В поверхностных слоях большинства станций (0–5 м) и во всей водной толще в районе Сенной губы, п. Надвоицы, оз. Воицкого, а также в р. Сегеже воды характеризуются как условно чистые, и их показатели близки к фоновым.

В период открытой воды распределение всех химических ингредиентов достаточно однородно по акватории и глубине в большей части Северного Выгозера:  $\text{SO}_4^{2-}$  – 2.5–3.5 мг/л,  $\text{O}_2$  – 86–93%,  $P_{\text{общ}}$  – 15–17 мкг/л, БПК<sub>5</sub> – 0.3–0.7 мг  $\text{O}_2$ /л. И только в районе выпуска сточных вод из Мозог-губы и в Лайкоручье были выделены загрязненные воды: сульфаты – 9–19 мг/л, кислород – 56–85%,  $P_{\text{общ}}$  – 25–44 мкг/л, БПК<sub>5</sub> – 1.2–2.5 мг  $\text{O}_2$ /л. Загрязненность р. Н. Выг наибольшая в весенний период в связи с поступлением в нее выгозерских вод, аккумулировавших весь зимний объем сточных вод.

Для Северного Выгозера и оз. Воицкого отмечено слабое превышение фонового содержания фторидов (0.05 – 0.12 мг/л) и существенное загрязнение ими источника питьевого водоснабжения п. Надвоицы (0.75 мг/л), что связано с газовыми выбросами фтористых соединений на Надвоицком алюминиевом заводе. Анализируя данные по Северному Выгозеру, следует отметить, что в последние годы (1992–2003) в период открытой воды экологическая ситуация в водоеме удовлетворительная и сброс сточных вод не приводит к изменению его режима. В период ледостава накопление загрязненных вод в придонных слоях, создание анаэробных зон крайне неблагоприятны для обитания гидробионтов, и для Сегежского промцентра требуется реорганизация выпуска сточных вод.

На озерно-речную систему р. Кенти оказывают влияние техногенные воды ОАО «Карельский окатыш», которое отражается в первую очередь на ионном составе воды, содержании нитратов, азота

органического и лития по сравнению с их фоновыми значениями. В среднем перечисленные химические показатели изменяются от верхних озер системы (Окуневое и Поппалиярви), являющихся приемниками сбросных вод, до наиболее крупных нижних озер (Койвас и Кенто) следующим образом:  $\Sigma_n$  – от 238 до 95–68,  $K^+$  – от 39 до 17–13,  $N_{\text{общ}}$  – от 1.6 до 0.7–0.6 мг N/л при фоновых значениях минерализации – 18,  $K^+$  – 0.4 и  $N_{\text{общ}}$  – 0.4 мг/л. Изменения химических показателей в оз. Ср. Куйто под влиянием поступления загрязненных вод р. Кенти не отмечено ввиду высокого разбавляющего эффекта приточных вод из оз. В. Куйто и большого объема водной массы самого озера. По сравнению с фоновыми наблюдалось увеличение содержания калия (до 1.2 мг/л) и лития до 0.6 мкг/л (при фоновом содержании 0.2–0.4 мкг/л). При таких концентрациях элементов не следует ожидать изменений в экосистеме оз. Ср. Куйто.

Наиболее часто наблюдаемые концентрации тяжелых металлов в системе р. Кенти были следующими:  $Be < 0.02$ ,  $Co < 0.05$ ,  $Cd < 0.03$ ,  $Cr < 0.49$ ,  $Pb < 0.08$ ,  $Zn - 0.9-9.6$ ,  $Ni < 1$  мкг/л; в озере Среднее Куйто:  $Be < 0.02$ ,  $Co < 0.03$ ,  $Cd < 0.03$ ,  $Cr < 0.42$ ,  $Pb < 0.83$ ,  $Zn - 0.3-8.5$ ,  $Ni < 0.49$  мкг/л, это значительно ниже ПДК для рыбохозяйственных водоемов.

Полученные данные свидетельствуют о том, что основным значимым последствием антропогенного влияния является изменение ионного состава воды системы, нарушение геохимического соотношения катионов, свойственного природным поверхностным водам.

Индексы загрязнения реки, рассчитанные по региональным ПДК, изменяются от 1 до 7, что соответствует “умеренно-загрязненным” – “очень грязным” классам качества.

В последние годы отмечается увеличение концентрации нитратов в озерах системы, не пропорциональное росту суммы ионов и содержания калия, а также тенденция увеличения дефицита кислорода в придонных слоях воды. В связи с невозможностью очистки такого типа техногенных вод, их сброс должен осуществляться в высокопроточные системы для обеспечения высокой кратности их разбавления или же сопровождаться повышением биокондиции – добавления солей жесткости. В последнем случае, как возможный вариант, могут быть использованы отходы сероочистки.

**Озера Суоярви и Исо-Пюхьярви.** Основными факторами антропогенного воздействия на оз. Суоярви являются сброс сточных вод города и промпредприятий, поверхностный сток с городской территории и сельхозугодий, а на оз. Исо-Пюхьярви – поступление дренажных вод с мелиорированных земель.

Антропогенное влияние на гидрохимический режим оз. Суоярви проявляется в изменении ионного состава воды озера, повышении содержания  $P_{\text{общ}}$  (до 18–40 против 8–12 мкг/л фоновых значений) и уровня трофии водоема. Оз. Суоярви в последние годы характеризуется слабым загрязнением южной части вблизи города.

На составе воды оз. Исо-Пюхьярви существенно отразилось влияние дренажного стока, что привело к увеличению многих показателей в 1.5–2 раза. Озеро из олигомезогумусного перешло в мезополигумусное, из олиготрофного – в мезотрофное. В связи с этим питьевые качества воды ухудшились, и в настоящее время требуется ее очистка от органических веществ, железа, взвеси и фитопланктона.

### Заключение

На основе обобщения и анализа имеющихся методических подходов, а также результатов собственных экспериментальных и теоретических исследований с использованием многочисленных натуральных данных по поверхностным водам Карелии разработаны гидрогеохимические критерии состояния и устойчивости водных объектов гумидной зоны к антропогенному воздействию. Представленная методология является достаточно общей и может быть использована для водоемов других климатических зон. Ее основные положения сводятся к следующему.

Для адекватной оценки состояния водной среды необходимо, в первую очередь, обеспечение аналитической репрезентативности гидрохимических данных, полученных различными методами. В этой связи требуется организация внутреннего контроля на искусственных природных образцах воды и межлабораторное сравнение результатов анализа одинаковых проб воды, а также сопоставление методов анализа одних и тех же компонентов, использованных в прошлом и в настоящем времени.

Второй важнейший аспект решения поставленной задачи – выявление геохимических особенностей поверхностных вод крупных территорий, к которым относится водный объект. Весьма полезной является геохимическая классификация вод по приоритетным параметрам и установление фоновых характеристик для соответствующих классов вод. В данном случае имеет значение принцип классификации – неформальный, обоснованный с точки зрения взаимосвязи и взаимообусловленности компонентов химического состава воды. Для вод гумидной зоны в основу классификации было положено кислотно-основное равновесие. Это позволило обосновать геохимические классы вод по величине рН и установить в них изменчивость ОВ гумусной природы и щелочности воды.

Непосредственно для конкретного водного объекта по результатам его сезонных натуральных наблюдений определяются основные химические показатели воды. Классифицируются воды по ионному составу, устанавливается их генезис. Оценивается содержание органического вещества, включая его элементный состав и соотношение аллохтонного и автохтонного ОВ. Последнее имеет большое значение для оценки баланса ОВ в водоеме. Затем характеризуется распределение основных форм биогенных, литофильных элементов, газовый состав и рН воды, а также содержание взвешенных и загрязняющих веществ. В результате выполненного анализа выявляются особенности гидрохимического режима водного объекта под влиянием природных и антропогенных факторов. На основании данных по составу приточных вод и самого водного объекта с учетом его водообмена определяются скорости трансформации лабильных веществ (ОВ, Р<sub>общ</sub>, Fe, Si, N) и величина отношения удельной скорости трансформации к внешней нагрузке.

Далее анализируется антропогенное влияние на водный объект, осуществляется оценка антропогенных нагрузок от точечных и рассеянных источников загрязнения по всем группам веществ (минеральным, органическим, Р<sub>общ</sub>, азотистым соединениям и нормируемым компонентам). Для точечных источников это осуществляется по данным государственной статотчетности “2ТП – водхоз”. Что касается рассеянных источников загрязнения, то при отсутствии фоновых характеристик для самого объекта и его водосборной территории эта задача достаточно трудная, и она решается в каждом конкретном случае отдельно или с использованием данных по водоему-аналогу, или с учетом геохимического фона для близких в геологическом отношении территорий, или по трансформации химического состава воды от истока до устья для речных систем. После этого сравнивают уровень антропогенной и природной нагрузки и выявляют возможные последствия антропогенного влияния. Данный подход целесообразен и на стадии проектирования промышленных объектов, разработки ТЭО, природоохранных мероприятий. В связи с многообразием загрязняющих веществ весьма полезной будет информация по недействующей кратности разбавления сбрасываемых в водоем сточных вод, которая позволит оценить совокупную токсикологическую нагрузку на водный объект и выяснить возможность токсического загрязнения водной среды.

Нормирование антропогенной нагрузки осуществляется с учетом геохимического фона элемента и допустимого критического его содержания в водном объекте. Последние устанавливаются для каждого вида антропогенной нагрузки в отдельности.

В случае кислотной нагрузки оценивается величина критического поступления сильных кислот в водный объект на основе буферной емкости воды и допустимого изменения рН, которое принимается равным межсезонному. Эта величина сравнивается с реальным поступлением в водный объект сильных кислот, оцениваемым по концентрации кислот в зимних атмосферных осадках и закисляющей доле весеннего половодья и осадков, выпадающих на поверхность озера. Разработанная гидрогеохимическая модель закисления вод показала, что наибольшему закислению подвергаются объекты с низкой буферной емкостью – водотоки и высокопроточные озера в период половодья, а также озера с небольшим удельным водосбором за счет кислых осадков, выпадающих на поверхность озера. Результаты нормирования по модели хорошо согласуются с натурными данными, и новая гидрогеохимическая модель более реально отражает закисление вод в сравнении с классической моделью Хенриксена.

Для оценки воздействия минеральной нагрузки имеет значение не столько повышение минерализации воды, а сколько изменение соотношения главных ионов и особенно увеличение эквивалентной доли калия. Экологически допустимая концентрация калия зависит от жесткости воды и соотношения  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  (чем выше указанные показатели, тем больше допустимая концентрация калия). В связи с тем что в поверхностных водах гумидной зоны характерны низкие величины жесткости воды и концентрации  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , сброс калийсодержащих сточных вод должен осуществляться в высокопроточные водоемы для обеспечения их максимального разбавления.

Нормирование фосфорной и органической нагрузки должно осуществляться по принципу сохранения геохимического класса вод и не превышать полутора кратного фонового содержания. При этом для озер необходимо принимать во внимание убыль концентрации лабильных веществ за счет внутриводоемных процессов. Учет последнего фактора осуществляется исходя из критерия, что отношение внешней нагрузки к удельной скорости трансформации вещества является величиной постоянной для озер с одинаковым водообменом. При сбросе сточных вод, содержащих органические и биогенные вещества, особое значение имеет обеспечение удовлетворительного кислородного режима в водных объектах в зимний период. Поэтому очистка и сброс сточных вод должны быть организованы таким образом, чтобы не создавались зимой локальные бескислородные зоны, а в основной водной массе содержание кислорода не опускалось ниже ПДК.

Загрязненность водного объекта оценивается по загрязнению его конкретным видом сточных вод и наиболее токсичными веществами.

В первом случае определяется кратность разбавления сточных вод в водоеме по содержанию консервативного вещества, характерного для сточных вод. Сопоставление получаемой по химическому анализу кратности разбавления сточных вод с недействующей кратностью их разбавления, устанавливаемой в токсикологическом эксперименте, позволяет выяснить возможное токсическое загрязнение водной среды. По содержанию загрязняющих веществ оценивается ИЗВ в соответствии с методическими рекомендациями Роскомгидромета. Расчет ИЗВ должен осуществляться по региональным ПДК, учитывающим геохимический фон элемента и его токсичность для гидробионтов по критерию ПДК для рыбохозяйственных водоемов.

В целом представленная методология базируется на общепринятых гидрохимических методах исследования и не требует проведения специальных, трудоемких работ. Она позволяет не только оценить состояние и загрязнение водного объекта, но и установить допустимый уровень антропогенного воздействия. В конечном итоге это дает возможность осуществлять природоохранную деятельность на научной основе и принимать обоснованные управленческие решения по улучшению качества водной среды.

### Список основных публикаций по теме диссертации

1. Лозовик П.А., Каплин В.Т. Роль биогенных элементов в биохимическом окислении фенолов в природной воде // Гидрохимические материалы. 1980. Т. 68. С. 106–112.
2. Лозовик П.А., Феоктистов В.М. Качественная характеристика эфирорастворимого органического вещества воды водоема // Там же. С. 95–101.
3. Феоктистов В.М., Лозовик П.А. Газохроматографическое определение летучих фенолов в сточных водах целлюлозно-бумажной промышленности // Оперативно-информационные материалы (гидрология, гидрохимия, гидрогеология водоемов Северо-Запада по материалам 1978 г.). Петрозаводск, 1980. С. 34–36.
4. Лозовик П.А. Окислительно-восстановительный потенциал воды северной части Выгозера // Оперативно-информационные материалы. Изучение и использование водных ресурсов. Петрозаводск, 1981. С. 57–60.
5. Лозовик П.А., Каплин В.Т., Феоктистов В.М. Характеристика органического вещества естественного водоема (сообщение 2) // Гидрохимические материалы. 1981. Т. 83. С. 65–74.
6. Лозовик П.А., Каплин В.Т. Влияние разбавления на биохимическое окисление фенолов в воде // Гидрохимические материалы. 1982. Т. 80. С. 93–99.
7. Лозовик П.А., Каплин В.Т., Феоктистов В.М. Метод определения 1,4-бензохинона в природных и сточных водах // Там же. С. 76–82.

8. Лозовик П.А., Мартынова Н.Н. Трансформация веществ в системе вода – взвесь в лабораторном эксперименте // Оперативные информационные материалы исследования Онежской губы и водоемов бассейна Белого моря. Петрозаводск, 1985. С. 62–65.
9. Лозовик П.А. Взаимодействие донных отложений Северного Выгозера с водой // Органическое вещество и биогенные элементы в водах Карели. Петрозаводск, 1985. С. 61–74.
10. Мартынова Н.Н., Лозовик П.А., Глинский А.М. Определение органического углерода в природных водах с использованием системы непрерывного газового потока // Там же. С. 191–203.
11. Лозовик П.А., Пальшин Н.И., Куликова Т.П. и др. Изменение режима Северного Выгозера и р. Н. Выг под действием сточных вод Сегежского ЦБК и допустимый объем их сброса. Петрозаводск, 1986. 36 с.
12. Сабылина А.В., Лозовик П.А., Калмыков М.В. Изменение гидрохимического режима озера Крошнозеро в результате антропогенного воздействия. Петрозаводск, 1990. 37 с.
13. Басов М.И., Коваленко В.Н., Лозовик П.А. и др. Качество поверхностных вод // Медико-географический справочник Карельской АССР. Петрозаводск, 1990. С. 27–35.
14. Лозовик П.А., Морозов А.К., Коваленко В.Н. Гидрохимия водоемов. Суоярвская группа озер // Поверхностные воды озерно-речной системы Шуи в условиях антропогенного воздействия. Петрозаводск, 1991. С. 46–59.
15. Лозовик П.А. Изменение гидрохимического режима оз. Суоярви // Там же. С. 104–118.
16. Лозовик П.А., Калмыков М.В. Изменение гидрохимического режима озер Крошнозеро и Миккельского. Обменные процессы “вода – дно” // Там же. С. 162–166.
17. Лозовик П.А. Изменение режима озера Исо-Пюхярви под влиянием мелиорации земель. Влияние мелиорации на химический состав воды // Там же. С. 170–173.
18. Курапцева С.В., Лозовик П.А. Водный и гидрохимический режим реки Шуи. Химический состав воды р. Шуи и ее притоков // Там же. С. 183–189.
19. Лозовик П.А., Сабылина А.В., Коваленко В.Н. и др. Гидрохимическая характеристика малых озер Карелии // Антропогенные изменения экосистем малых озер. СПб., 1991. С. 34–37.
20. Лозовик П.А., Мартынова Н.Н. Элементный состав органического вещества и донных отложений разнотипных озер Карелии // Там же. С. 185–189.
21. Лифшиц В.Х., Лозовик П.А., Филатов Н.Н. и др. Водно-экологические проблемы Карелии // Состояние водного бассейна и охрана атмосферы в Восточной Финляндии и республике Карелия. Йёнсуу, 1992. С. 34–41.
22. Лозовик П.А., Сабылина А.В. Изменение режима водоемов Карелии в результате антропогенного воздействия // Водные ресурсы и экология. Петрозаводск, 1992. С. 45–55.
23. Титов В.С., Лозовик П.А., Квон В.И. и др. Моделирование экологических параметров оз. Выгозеро // Там же. С. 137–151.



24. Лозовик П.А. Большая губа Онежского озера как источник централизованного водоснабжения г. Медвежьегорска // Большая губа Повенецкого залива Онежского озера. Петрозаводск, 1992. С. 109–114.
25. Lozovik P., Basova S. Entrance of chemical substances with precipitation in Karelia // Acidification of inland waters. Helsinki, 1994. P. 41–49.
26. Дубровина Л.В., Калинин Н.М., Лозовик П.А. Факторы токсичности для гидробионтов техногенных вод Костомукшского ГОКа // Влияние техногенных вод горно-обогатительного комбината на водоемы системы р. Кенти. Петрозаводск, 1995. С. 15–25.
27. Niinioja R., Lozovik P., Manninen M. Water chemistry of Lake Ladoga and Russian-Finnish intercalibration of analyses // Hydrobiologia, 332, 1996. P. 241–248.
28. Филатов Н.Н., Лозовик П.А., Литвиненко А.В. Водные системы Карелии // Экологические проблемы Северо-Запада России и пути их решения. СПб., 1997. С. 86–115.
29. Niinioja R., Raspletina G., Lozovik P. et al. Hydrochemical characteristics of Lake Ladoga in 1993–1995 // Proceedings of the second International Lake Ladoga Symposium 1996. Joensuu, 1997. P. 59–65.
30. Susareva O., Lozovik P., Niinioja R., Intercalibration of chemical analyses // Ibid. P. 66–71.
31. Lozovik P., Morozov A. Intercalibration of methods // Results of the Finnish-Russian Joint Study of the Lake Onego, Ladoga and Saimaa conducted in the Summer of 1990. Helsinki, 1997. P. 23–24.
32. Lozovik P., Niinioja R., Raspletina G. Anthropogenic and natural loading in Lake Ladoga // Proceedings of the second International Lake Ladoga Symposium 1996. Joensuu, 1997. P. 26–32.
33. Литвиненко А.В., Филатов Н.Н., Лозовик П.А., Карпечко В.А. Региональная экология: эколого-экономические основы рационального использования водных ресурсов Карелии // Инженерная экология. 1998. № 6. С. 3–13.
34. Филатов Н.Н., Лозовик П.А., Литвиненко А.В. Современное состояние водных объектов Республики Карелия: Препринт доклада на Президиуме КарНЦ РАН. Петрозаводск, 1998. 30 с.
35. Лозовик П.А., Дубровина Л.В. Влияние соотношения катионов и минерализации воды на токсичность ионов калия // Экологическая химия. 1998. № 4. С. 15–22.
36. Калинин Н.М., Дубровина Л.В., Кухарев В.И. и др. Комплексная оценка экологотехногенной нагрузки (Костомукшский ГОК) на водные экосистемы (р. Кенти) // Инженерная экология. 1998. № 6. С. 33–41.
37. Лозовик П.А. Методология комплексного экологического мониторинга. Оценка качества воды, степени загрязнения и трофического состояния водоемов по химическим показателям // Современное состояние водных объектов Республики Карелия. По результатам мониторинга 1992–1997 гг. Петрозаводск, 1998. С. 20–23.
38. Лозовик П.А. Методы отбора и химического анализа проб // Там же. С. 25–26.

39. Лозовик П.А. Северный район Ладожского озера и его притоки. Химический состав воды притоков // Там же. С. 71–76.
40. Лозовик П.А., Коваленко В.Н. Северный район Ладожского озера и его притоки. Химический состав воды озера // Там же. С. 76–84.
41. Лозовик П.А. Северное Выгозеро, река Нижний Выг и озеро Воицкое. Химический состав воды // Там же. С. 101–109.
42. Лозовик П.А. Озера Суоярви и Исо-Пюхярви. Химический состав воды // Там же. С. 154–157.
43. Lozovik P., Raspletina G. Nutrients in lake monitoring Russia // Proceeding of a Workshop on monitoring of Large Lake. Joensuu, 1999. P. 64–75.
44. Filatov N., Lozovik P. Principles and organization of regional ecological monitoring of waters in the Republic of Karelia // Ibid. P. 13–23.
45. Литвиненко А.В., Карпечко В.А., Лозовик П.А. Гидрографическая структура Суоярвского района и современное состояние водных объектов национального парка «Койтайоки» // Суоярвский район (Республика Карелия): экономика, ресурсы, охрана природы. Петрозаводск, 2000.. С. 28–33.
46. Лозовик П.А., Куликова Т.П., Филатов Н.Н. и др. Мониторинг и современное состояние больших озер Онежского, Ладожского и Выгозерского водохранилища // Ладожское озеро. Мониторинг, исследование современного состояния и проблемы управления Ладожским озером и другими большими озерами. Петрозаводск, 2000. С. 57–66.
47. Lozovik P., Kulikova T., Filatov N. et al. The present state of Lake Onego, Lake Ladoga and the Vygozero reservoir and their monitoring // Proceeding of the third international Lake Ladoga Symposium 1999. Joensuu, 2000. P. 250–257.
48. Wirkkala R-S., Haimi P., Raspletina G. et al. River inputs into Lake Ladoga // Ibid. P. 168–174.
49. Niinioja R., Huttula T., Podsetchine V. et al. Water chemistry, water exchange and phytoplankton in the northern archipelago of Lake Ladoga in Summer 1995 // Ibid. P. 127–131.
50. Лозовик П.А., Маркканен С.-Л, Морозов А.К. и др. Поверхностные воды Калевальского района и территории Костомукши в условиях антропогенного воздействия. Петрозаводск, 2001. 168 с.
51. Filatov N., Lozovik P., Morozov A. et al. Water quality classification of water bodies in Russian Karelia // International Symposium “Classification of Ecological Status of Lakes and Rivers”. November 9-10, 2001. Helsinki, Finland. Tema Nord 2001: 584. P. 65–67.
52. Рыжаков А.В., Лозовик П.А. Влияние степени гумусности и кислотности озер Карелии на содержание основных форм азотистых соединений // Экоаналитический контроль природных объектов Карелии. Петрозаводск, 2002. С. 121–126.
53. Рыжаков А.В., Лозовик П.А., Куриная А.А. Биохимическая трансформация некоторых азотсодержащих органических соединений в природной воде // Экологическая химия. 2002. Т. 11, вып. 4. С. 217–240.

54. Лозовик П.А., Куликова Т.П., Мартынова Н.Н. Мониторинг водных объектов Республики Карелия в 1992–2000 гг. // Гидроэкологические проблемы и использование водных ресурсов. Петрозаводск, 2003. С. 135–144.

55. Платонов А.В., Лозовик П.А. Тяжелые металлы в природных водах Карелии // Там же. С. 125–132.

56. Мартынова Н.Н., Лозовик П.А. Большие и малые озера Пудожского района // Водная среда Карелии: исследования, использование и охрана. Петрозаводск, 2003. С. 9–16.

57. Лозовик П.А. Экологические проблемы Сегежско-Надвоицкого промцентра // Там же. С. 26–34.

58. Литвиненко А.В., Лозовик П.А. Особенности физико-географических условий формирования биоты // Разнообразие биоты Карелии: условия формирования, сообщества, виды. Петрозаводск, 2003. С. 27–33.

59. Lozovik P., Markkanen S.-L., Morozov A.. Current state of the surface water in the Kostomuksha reservoir and surrounding territory // Biodiversity and conservation of boreal Nature. Kainuu Regional Environment Centre, Finland, 2003. P. 273–277.

60. Lozovik P. Transformation of organic matter and nutrients in lakes Ladoga and Onego // Proceeding of the Fourth International Lake Ladoga Symposium 2002. Joensuu, 2003. P. 68–73.

61. Лозовик П.А., Басов М. И., Литвиненко А.В. Оценка поступления химических веществ с водосборов рек на территории Карелии // Водные ресурсы. 2005. Т. 32, № 5. С. 584–588.

62. Лозовик П.А., Кафлюк А.Е. Применение метода дифференциальной УФ-спектроскопии для определения лигнинных веществ в загрязненных водах // Журн. аналит. химии. 2005. Т. 60, № 9. С. 938–943.

63. Лозовик П. А. Оценка вклада анионов органических кислот в щелочность природных гумусных вод // Журн. аналит. химии. 2005. Т. 60, № 11. С. 1126–1130.

64. Лозовик П.А., Платонов А.В. Определение региональных предельно допустимых концентраций загрязняющих веществ на примере Карельского гидрографического района // Геоэкология. 2005. № 6. С. 527–532.

65. Лозовик П. А., Басов М.И., Зобков М.Б. Поверхностные вода Заонежского полуострова. Химический состав воды // Экологические проблемы освоения месторождения Средняя Падма. Петрозаводск, 2005. С. 35–46.

66. Лозовик П. А., Потапова И. Ю. Поступление химических веществ с атмосферными осадками на территории Карелии // Водные ресурсы. 2006. Т. 33, № 1. С. 111–118.

67. Лозовик П. А. Устойчивость водных объектов к закислению в зависимости от их удельного водосбора на примере озер и рек бассейна р. Шуи (Онежской) // Водные ресурсы. 2006. Т. 33, № 2.

68. Лозовик П.А. Расчетно-аналитический метод оценки содержания и элементного состава органического вещества природных вод // Журн. аналит. химии. 2006. Т. 61. № 6.

Изд. лиц. № 00041 от 30.08.99. Подписано в печать 16.01.06. Формат 60x84 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>  
Бумага офсетная. Гарнитура «Times». Печать офсетная.  
Уч.-изд. л. 3,0. Усл. печ. л. 3,3. Тираж 100 экз. Изд. № 13. Заказ № 559  
Карельский научный центр РАН, Редакционно-издательский отдел  
185003, Петрозаводск, пр. А. Невского, 50