

## ЛЕКЦІЯ 2

### ВОДА ТА ЇЇ ВЛАСТИВОСТІ

#### Домішки природних вод

Домішки природних вод поділяють на неорганічні й органічні та мікрофлору і мікрофауну. Академік Л.А. Кульський розробив класифікацію домішок природних вод на підставі їхньої фазово-дисперсної характеристики, що дає змогу обґрунтувати методи їх усунення (табл. 1.1).

Таблиця 1.1- Завислі речовини, суспензії, емульсії, які зумовлюють мутність води, а також мікроорганізми і планктон

Завислі суспензії, емульсії, які зумовлюють мутність води, а також мікроорганізми і планктон	Колоїдні розчини і високомолекулярні сполуки, які зумовлюють окисність і кольоровість води, а також віруси	Молекулярні розчини/гази, розчинні у воді органічні речовини, які надають їй запаху й присмаку	Іонні розчини / солі, кислоти, основи, які зумовлюють мінералізацію, кислотність або лужність
Групи			
I	II	III	IV
$10^{-2} - 10^{-4}$ см	$10^{-5} - 10^{-6}$ см	$10^{-6} - 10^{-7}$ см	$10^{-7} - 10^{-8}$ см

До третьої групи домішок належать молекулярно-розчинні речовини з розміром часточок  $10^{-6} - 10^{-7}$  см, розчинені органічні сполуки (продукти життєдіяльності гідробіонтів, феноли, істинні фульвокислоти). Розчинені гази, переважно кисень і вуглекислий газ, майже завжди є в природній воді. Розчинений кисень надходить із атмосферного повітря, а також утворюється внаслідок фотосинтезу водоростями органічних речовин (вуглеводів) з неорганічних ( $H_2CO_3$ ,  $H_3O$ ). Вміст  $O_2$  у воді зменшується через процеси окиснення органічних речовин і споживання його живими організмами під час дихання. Розчинений вуглекислий газ ( $CO_2$ ) у воді з'являється внаслідок біохімічних процесів окиснення органічних речовин, які містяться у воді та ґрунті, а також дихання водних організмів і виділення його під час геохімічних процесів. До четвертої групи домішок належать речовини, які дисоціюють у воді на іони, із ступенем дисперсності менше  $10^{-7}$  см (солі,

кислоти, луги, які зумовлюють мінералізацію, кислотність і лужність). У природних водах переважають здебільшого сім основних іонів –  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  і  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$   $\text{Cl}^-$ . Катіони  $\text{H}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  та інші й аніони  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{HSiO}_3^-$ ,  $\text{BO}_2^-$ ,  $\text{HS}^-$  та інші в природній воді трапляються у незначній кількості, проте їхній вплив на властивості і якість води іноді дуже великий. Загальний вміст солей у воді наближено оцінюють за величиною твердого залишку, під яким розуміють суму всіх домішок води, яку визначають випарюванням і наступним висушуванням попередньо профільтрованої проби. Якщо пробу не фільтрували, то вміст усіх домішок називають сухим залишком. Сумарну концентрацію катіонів кальцію і магнію, виражену в мг екв/л, називають загальною твердістю води. Загальна твердість – це сума карбонатної (тимчасової) і некарбонатної (постійної) твердості. Карбонатна твердість зумовлена присутністю у воді здебільшого гідрокарбонатів кальцію і магнію, вона майже повністю усувається при кип'ятінні води. Гідрокарбонати при цьому розпадаються з утворенням вугільної кислоти; в осад випадає карбонат кальцію і гідроксид магнію. Некарбонатна твердість зумовлена присутністю кальцієвих і магнієвих солей сірчаної, соляної та азотної кислот і при кип'ятінні не усувається. Загальна лужність визначається сумою аніонів слабких кислот, які можуть реагувати із соляною і сірчаною кислотами. Загальна лужність складається з бікарбонатної, карбонатної і гідратної лужності.

### **Завислі речовини**

Нерозчинені речовини в стічних водах, можуть бути у грубодисперсному (у вигляді великої суспензії) і тонкодисперсному (суспензії, емульсії і піни) стані.

За прийнятою методикою аналізів частина нерозчинених речовин у стічних водах, затриманих на паперовому фільтрі, називають зваженими речовинами. Масу їх визначають після висушування при температурі  $105^\circ \text{C}$  (тобто по сухій речовині).

В залежності від розмірів окремих частинок (ступеня дисперсності) і їх щільності зважені речовини можуть випадати у вигляді осаду, спливати на поверхню води або лишатися у завислому стані. Для більшості частинок, що перебувають у воді, в тонкодисперсному стані, внаслідок їх малого розміру сили опору середовища в порівнянні з силою тяжкості дуже великі, тому такі частинки практично не осідають і залишаються у зваженому стані.

Осідаючими називають нерозчинені речовини, що випадають на дно посудини у вигляді осаду при 2-годинному відстоюванні в лабораторних умовах: зміст осідають речовин виражається за обсягом в мл/л, або по масі (після сушіння випала суспензії при 105° С і подальшого зважування) в мг/л.

Загальна маса завислих речовин у стічних водах становить близько 65 м на одну людину на добу, з них осідають речовин - від 35 до 50 г (в середньому 40 г на одну людину на добу по сухій речовині), що становить 60-75% загальної маси.

Концентрація речовин, що осідають у стічних водах при нормі водовідведення 200 л на одну людину на добу коливається від 35 -  $1000/200 = 175$  до  $50-1000/200=250$  мг/л; при нормі водовідведення 250 л-від 140 до 200 мг/л, а при нормі 300 л - не більше 167 мг/л.

При видаленні частини будинкового сміття шляхом дроблення та сплаву по каналізаційної мережі відбувається значне збільшення змісту завислих речовин у стічних водах. Кількість відходів, що підлягають дробленню, становить близько 100 г на одну людину на добу (по сухій речовині).

Осад суміші побутових стічних вод з виробничими за своїй структурі зазвичай займає проміжне положення між зернистим і пластівчастими, наближаючись швидше до останнього. У виробничих стічних водах характер зважених речовин, а отже, і осад можуть бути найрізноманітнішими.

Осад складається з нерозчинних речовин і в тому вигляді, в якому він випускається із споруд попереднього очищення відстійників), характеризується великою вологістю. Вологість осаду являє собою

відношення маси води в осаді до загальної маси осаду і виражається у відсотках. Вологість визначають шляхом зважування сирого і висушеного при 105 °С осаду.

Об'єм осаду при лабораторних дослідженнях визначають в кінці посудині або циліндрі (посудині Лисенко) місткістю 0,5-1 л, нижня частина якого градуйована на кубічні сантиметри. У посудині, наповненій ретельно збовтаною рідиною, визначають об'єм осаду, що утворюється через 5, 10, 15, 30, 60, 90 і 120 хв відстоювання; результати виражають у міліметрах на 1 л рідини, отримуючи, таким чином, динаміку випадання осаду. Об'єм осаду, що випадає через зазначені проміжки часу, часто виражають у відсотках від об'єму осаду, що утворився за 120 хв (2 год) відстоювання, так як в побутових водах процес осадження практично закінчується протягом цього часу. Ці відсотки показують ефект осадження.

Крім осідають речовин у стічних водах містяться домішки, що мають густину менше одиниці (жири, нафта, масла та ін). При відстоюванні ці речовини спливають на поверхню рідини в посудині і можуть бути визначені за обсягом або по масі.

Осад, який випав з побутових вод при відстоюванні її протягом 2 годин, має початкову вологість близько 97,5%. Надалі осад ущільнюється, вологість його зменшується до 93-95%, а вміст сухої речовини в одиниці об'єму підвищується з 2,5 до 5-7%. У силу великої вологості осаду, з якої зазвичай доводиться мати справу (80% і більше), щільність осаду дуже близька до щільності води, і тому можна вважати, що об'єм осаду при зміні його вологості змінюється в тому ж відношенні, як і його маса. Обсяг (а отже, і маса) сирого осаду при ущільненні зменшується назад пропорційно відсотку вмісту в ньому сухої речовини.

Змінюється обсяг осаду відповідно зміні його вологості лише за її величиною не менше 80%. При подальшому видаленні вологи осад стає пористим, і зміна його обсягу вже не відповідає зміні вологості.

Об'єм осаду, що випадає у відстійниках при тривалості відстоювання 1,5 год, прийнято вважати рівним 0,8 л на одну людину на добу при вологості осаду 95% (40 г по сухій речовині). Крім того, нерозчинні речовини масою близько 2 г на одну людину на добу (по сухому речовині) затримуються на решітках і близько 12 м - в пескоуловлювачах.

Як зазначалося, нерозчинні речовини, що містяться в стічних водах, складаються з органічної та неорганічної частин. Для визначення маси тих і інших осад висушують при температурі 105° С, а потім повітряно-сухий осад прожарюють при температурі 600° С. При прожарюванні органічна частина згорає, а неорганічна залишається у вигляді золи. Відношення маси залишилася золи до загальної маси абсолютно сухого речовини осаду, виражене у відсотках, визначає зольність осаду; втрата при прожарюванні (100% мінус зольність) визначає кількість беззольної речовини.

В осаді стічних вод маса золи коливається від 20 до 30%, а маса беззольної речовини - від 70 до 80%. Домішка до побутових вод виробничих стічних вод може значно змінити зольність осаду в ту або іншу сторону.

### **Розчинні органічні речовини**

Основою сучасної класифікації органічних сполук є структурно-функціональний підхід.

Всі органічні сполуки поділяються на два типи: *ациклічні* та *циклічні*. До ациклічних (аліфатичних) відносять сполуки з відкритим (незамкненим) ланцюгом. За будовою карбонового ланцюга молекули поділяють на аліфатичні насичені і ненасичені сполуки. Насичені містять лише прості зв'язки атомів Карбону, а ненасичені – мають кратні (подвійні та потрійні) зв'язки атомів Карбону:

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH}$	$\text{H}_2\text{C=CH-Cl}$	$\text{H}_2\text{C=CH-CH}_3$
пропіонова кислота	вінілхлорид	пропілен
насичена аліфатична сполука	ненасичені аліфатичні сполуки	

Циклічні сполуки містять у структурі замкнені ланцюги атомів – цикли. В залежності від природи атомів, що входять до складу циклу, їх розподіляють на *карбоциклічні* та *гетероциклічні*.

Гетероциклічні сполуки містять у циклічному скелеті атоми Карбону і інших елементів (найчастіше N, O, S). Вони бувають насиченими, ненасиченими та ароматичними.

В межах кожного з рядів органічні сполуки поділяються на класи. Сполуки, молекули яких складаються з атомів Карбону та Гідрогену, утворюють клас *вуглеводнів*. При заміщенні у вуглеводнях одного чи кількох атомів Гідрогену на відповідну функціональну групу утворюються інші класи функціональних органічних сполук.

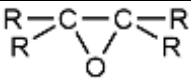
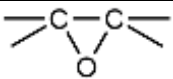
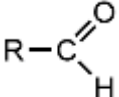
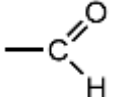
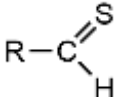
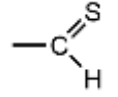
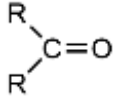
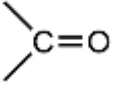
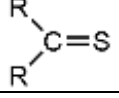
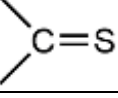
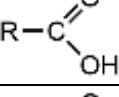
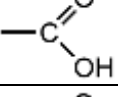
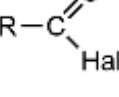
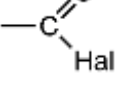
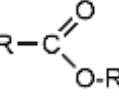
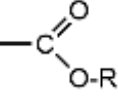
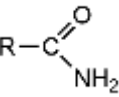
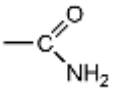
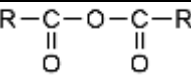
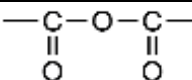
Функціональна група – структурний фрагмент молекули, який визначає її хімічні властивості.

За кількістю та однорідністю функціональних груп органічні сполуки поділяються на *монофункціональні* (містять одну функціональну групу), *поліфункціональні* (містять кілька однакових груп) та *гетерофункціональні* (містять декілька різних функціональних груп).

Класифікація органічних сполук за природою функціональної групи наведена на табл. 1.1.

Таблиця 1.1 - Класифікація органічних сполук за природою функціональної групи

Назва класу	Загальна формула	Функціональна група
1	2	3
Галогенпохідні	R-Hal	-F, -Cl, -Br, -I
Спирти, феноли	R-OH	-OH
Тіоспирти, тіофеноли	R-SH	-SH
Етери	R-O-R	-OR
Сульфіди (тіоетери)	R-S-R	-SR

Органічні оксиди (епоксиди)		
Гідроперокси	R-OOH	-OOH
Перокси	R-OO-R	-OO-
Альдегіди		
Тіоальдегіди		
Кетони		
Тіокетони		
Карбонові кислоти		
Галогенгідриди карбонових кислот		
Естери		
Аміди		
Нітрили (ціаніди)	R-C≡N	-C≡N
Ангідриди		
Сульфонові кислоти	R-SO <sub>2</sub> -OH	-SO <sub>2</sub> -OH
Нітросполуки	R-NO <sub>2</sub>	-NO <sub>2</sub>
Нітрозосполуки	R-N=O	-N=O
Аміносполуки	R-NH <sub>2</sub>	-NH <sub>2</sub>

Вуглеводні з однаковими функціональними групами або структурними фрагментами утворюють гомологічні ряди. Гомологічний ряд – нескінченний ряд сполук, які відрізняються одна від одної на групу(–CH<sub>2</sub>–) – гомологічну різницю, та мають подібну будову і хімічні властивості. Наприклад, гомологічний ряд алканів має загальну формулу C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>.

### Розчинні мінеральні речовини (іонний склад води)

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

$$K = [A][B]/[AB]. \quad (1.2)$$

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

$$[A][B] = \text{const} = L. \quad (1.3)$$

Стала  $L$  є функцією температури і тиску. Чим менша  $L$ , тим менш розчинна дана речовина. Правило добутку розчинності справедливе ще для малорозчинних речовин; воно дає змогу обчислити концентрацію одного з іонів малорозчинної солі за відомою концентрацією другого. Добутки розчинності поширених у природних водах солей наводяться в спеціальних довідниках.

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

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



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

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

### **Розчинні гази**

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

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

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

$$C = KP, \quad (1.4)$$

де  $C$  – кількість розчиненого газу (розчинність), % за об'ємом;

$P$  – тиск даного газу над розчином, Па;

$K$  – коефіцієнт пропорційності, який виражає розчинність даного газу при тиску  $0,506 \cdot 10^5$  Па.

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

За умов високого тиску розчинність газів не має чіткої залежності від тиску, особливо для високих температур. Розчинність суміші газів зумовлюється *законом Генрі–Дальтона*: розчинність кожної складової суміші газів у рідині пропорційна парціальному (частковому) тиску даної частини над розчином.

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

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

$$S_{\text{азоту}} = 23,59 \cdot 0,78 = 18,40; \quad (1.5)$$

$$S_{\text{кисню}} = 49,22 \cdot 0,21 = 10,34. \quad (1.6)$$

Отже, співвідношення N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> у розчиненому у воді вигляді дорівнює приблизно 2:1.

Гази H<sub>2</sub>S і H<sub>2</sub>, парціальний тиск яких в атмосферному повітрі близький до нуля, за нормальних умов не можуть накопичуватись у воді біля поверхні водойм.

З підвищенням температури розчинність газів знижується. Вміст багатьох газів (O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>) виражають у відсотках від значення їх повного насичення, за які беруть таку кількість газу, яка може розчинитись у воді при даній температурі та мінералізації (з урахуванням сухого атмосферного повітря й нормального тиску).

### **Формування складу природних вод**

У своєму природному стані вода на Землі представляє достатньо складний розчин різних мінеральних і органічних речовин, які називають чистою водою на відміну від хімічно чистої речовини H<sub>2</sub>O.

З гідрохімії відомо, що в хімічному складі природних вод виділяють наступні групи іонів і катіонів.

Головні іони, що визначають в основному величину мінералізації води:

Аніони: Катіони:

Cl<sup>-</sup> - хлоридні Na<sup>+</sup> - натрію

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> - сульфатні K<sup>+</sup> - калія

HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> - гідрокарбонатні Mg<sup>2+</sup> - магнію

CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> - карбонатні Ca<sup>2+</sup> - кальцію

Біогенні речовини беруть активну участь у життєдіяльності водних організмів: нітрати (NO<sub>3</sub>), нітрит (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>), амоній (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), фосфорна кислота (HPO<sub>4</sub><sup>-</sup>), кремній (SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) і інші.

Органічні речовини - розчинені (істинні або колоїдні розчини), загальний вміст яких визначається по органічному вуглецю або по непрямим характеристиках: кольоровості й окисленню (біохроматне й перманентне). Це результат посмертних або прижиттєвих виділень гідробіонтів і ін. Змив органічних частинок стоком із поверхні суші й ґрунту.

Розчинені гази (кисень, вуглекислий газ, сірководень і ін.)

Іони водню, концентрація яких визначається через показник pH = -log[H<sup>+</sup>], визначає киснево-лужна рівновага водних розчинів.

Мікроелементи - містяться в природних водах у дуже малих концентраціях - мікрограмах на літр. Розрізняють їх підгрупи:

Типові катіони (Li<sup>+</sup>, Pb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, Be<sup>+</sup>, Sr<sup>+</sup>, Ba<sup>+</sup>, і ін.)

Алефтерні комплексоутворювачі (Cr, Mo, V, Mn)

Типові аніони (Br, Ir, Fr, Br)

Радіоактивні елементи.

Оцінка хімічного складу природних вод встановлюється за рядом характеристик, з яких у гідрохімії відомі:

- жорсткість (за солями лужноземельних металів)
- лужність (за аніонами слабких кислот)

- агресивність (властивість руйнувати метали, бетон, вапняні матеріали).

Є ряд додаткових показників властивості природних вод - показник біохімічного споживання кисню - БСК ( $\text{мг O}_2/\text{дм}^3$ ). Він указує на кількість кисню у воді, яка витрачається на окислення органічних речовин, що містяться в ній, - нестійких, легкозасвоюваних. Повне споживання кисню на біохімічне окислення БСК<sub>п</sub> визначити важко через тривалість цього процесу (більше 20 діб). Тому в лабораторії визначають це споживання за 5-добовий період інкубації проб води й встановлюють БСК<sub>5</sub>. А потім розрахунковим шляхом, уводячи експериментальний поправочний множник, обчислюють  $\text{БСК}_p = (1,4 \div 1,6) \times \text{БСК}_5$ .

Природні води містять у своєму складі окрім перерахованих вище форм забруднювальні речовини: нафтопродукти, феноли, синтетичні поверхнево-активні речовини, пестициди й інші техногенні відходи різних галузей промисловості. Про них ітиметься далі.

Розглянемо сукупність процесів, що приводять до утворення того або іншого складу розчинених у природній воді мінеральних, органічних речовин. Чинники, які визначають склад природних вод, поділяються на прямі, що безпосередньо діють на воду (доставляють розчинені речовини) і непрямі, такі, що визначають взаємодію води з речовинами (комплекс фізико-географічних умов - ґрунтових, кліматичних, геоморфологічних, гідравлічних і інших).

#### **Прямі чинники:**

а) Гірські породи й мінерали є першоджерелом складу природних вод. У результаті процесів хімічного вивітрювання (вимивання) водою останні збагачуються солями.

б) Ґрунтовий покрив збагачує водні розчини, що фільтруються крізь нього, мінеральними й органічними компонентами, які утворюються в ґрунті в результаті життєдіяльності рослинних і тваринних організмів. Винесення цих речовин із ґрунтів водою залежить від типу ґрунтів і ступеня їхнього

зволоження. Чорноземи, каштанові ґрунти й особливо солончакові ґрунти істотно підвищують мінералізацію води, що фільтрується. У процесі просочування води крізь ґрунт її хімічний склад змінюється також під впливом обмінних реакцій між іонами води й іонами ґрунтового поглинаючого комплексу (ПК). ПК - це негативно заряджені колоїдні частинки в ґрунті, які здатні поглинути із ґрунтового розчину катіони, або ж віддати частину з них у розчин для досягнення рівноваги.

в) Біологічний чинник діє на хімічний склад води через життєдіяльність рослинних і тваринних організмів. Наприклад, фотосинтетична діяльність рослин збагачує воду органічною речовиною (первинна продукція), киснем (при цьому зменшується  $\text{CO}_2$  у воді). Мікроорганізми розкладають органічні сполуки аж до простих мінеральних речовин (Са,  $\text{CH}_4$  ін.) і відіграють велику роль при відновленні багатьох хімічних елементів.

г) До прямих чинників також відноситься господарська діяльність людини, що створює технічні потоки міграції багатьох хімічних елементів. Детально цей процес буде розглянуто далі.

### **Непрямі чинники:**

Непрямі чинники визначають інтенсивність дії на природні води перерахованих вище прямих чинників. Це - клімат, рельєф, водний режим. Вони визначають умови середовища, у якому формується її хімічний склад. Клімат визначає загальний фон розподілу вологи й тепла, який впливає на протікання гідрохімічних процесів. Рельєф визначає особливості стікання атмосферних вод, їх швидкості, ерозійні дії на ґрунти - усе це впливає на утворення сольового складу. Водний режим визначає міграцію хімічних елементів, процеси змішення й розчинення генетично різних водних мас.

У загальному процесі формування річкових вод П.П. Воронков розрізняє два основні напрями:

а) формування хімічного складу вод шляхом розчинення водою гірських порід, ґрунтів і мінералів, газів атмосфери та ін.;

б) шляхом змішування вод різного генезису, де вони раніше сформували хімічний склад своїх вод.

Для аналізу П.П. Воронков виділяє води місцевого стоку, які формуються на дрібних водозборах. Хімічний склад цих вод, що стікають зі схилів і витікають із верхнього шару ґрунтів, сформований шляхом розчинення мінеральних і органічних речовин. Для великих і середніх річок переважаючим процесом формування хімічного складу є процес змішування.

У міру стікання вод по водозбору й переходу її зі схилів у русла змінюється характер живлення водотоків - до них починають надходити ґрунтові води із глибших шарів, це змінює їх хімічний склад. П.П. Воронков запропонував досліджувати характер і тип формування водного живлення річок за зміною хімічного складу її вод.

Вивчивши відповідність хімічного складу й водного режиму річок, П.П. Воронков запропонував наступні генетичні категорії стоку води:

*поверхнево-схилове стікання* - по поверхні схилу в мікрострумках;

*ґрунтово-поверхневе* - ґрунтове стікання по схилу із дренаванням вод із ґрунтового шару на глибині ерозійного врізу мікрострумків;

*ґрунтовий стік (верховодка)* - стік із ґрунтової товщі, з тимчасових водних горизонтів (сюди ж відносяться води так званого «берегового регулювання»);

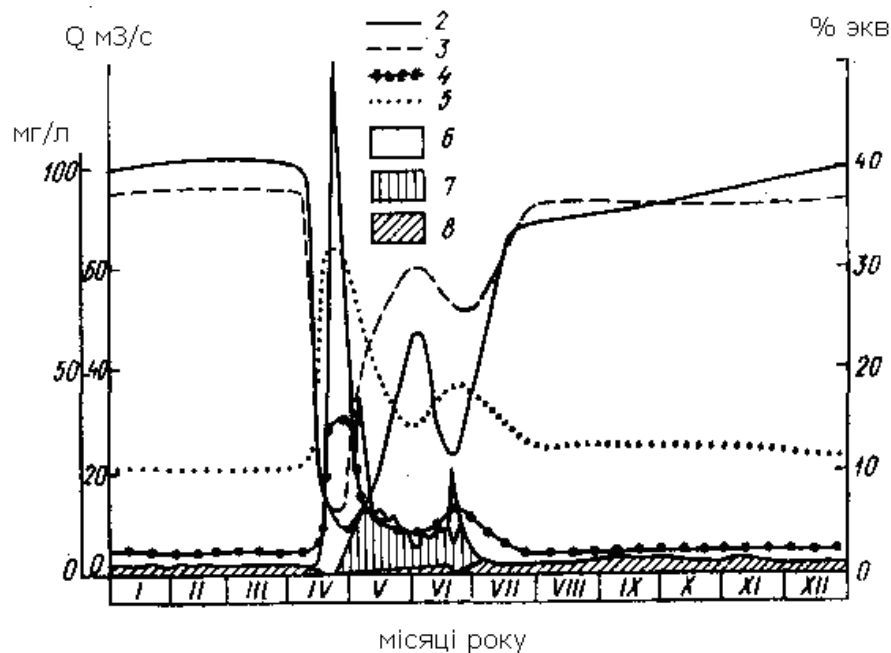
*ґрунтові* - води складаються з останніх водних горизонтів, що живлять річки.

На думку П.П. Воронкова всі ці 4 види стоку можна виділити на гідрографі, виходячи з хімічного складу вод у різні періоди, коли через створ проходить вода різного походження. Перераховані вище генетичні категорії стоку можна виділити на гідрографі (рис.1.1), враховуючи часові коливання концентрації речовин для різних фаз стоку. Ґрунтовий стік спостерігається протягом усього року - загальна мінералізація досягає  $100 \text{ мг/дм}^3$  при добре вираженому переважанні іонів  $\text{HCO}_3^-$  і  $\text{Ca}^{2+}$ .

Після надходження в річку талих вод і їхнього змішування з водами ґрунтового стоку мінералізація вод загального стоку зменшується. При завершенні повені мінералізація знову збільшується, у зв'язку зі зростанням частки ґрунтових вод у річковому стоці. Іони  $Cl$  вимиваються ґрунтовим стоком із поверхневого шару ґрунту, тому вони пов'язуються із цим генетичним видом стоку.

Таким чином, за наявності частих вимірювань концентрації різних хімічних елементів у річковій воді протягом року можна встановити, звідки змиваються різні речовини. При мерзлом ґрунті вони змиваються з поверхні водозбору, при талому ґрунті й інтенсивних дощах - із шару ґрунтів ґрунтово-поверхневим стоком. Протягом усього року діє ґрунтовий стік.

Оскільки води місцевого стоку залежать від зональних умов - опадів, природних зон, то гідрохімічні характеристики місцевих вод мають зональний розподіл. Мінералізація вод закономірно збільшується з півночі на південь, оскільки зменшується в цьому напрямку ступінь промивки ґрунтової товщі опадами. Окрім цього в міру віддалення на південь змінюються особливості ґрунтів - північніше, де є ліси - вони легші, такі, що промиваються, на півдні ж - щільніші, особливо в степовій зоні.



1- витрата води  $Q$  м<sup>3</sup>/с; 2 - мінералізація; 3 гідрокарбонати -  $HCO_3^-$ ; 4 -

сульфіти  $\text{SO}_2$ ; 5 хлориди -  $\text{Cl}$  ; 6 – води поверхневого походження (поверхнево-схиліві й ґрунтово-поверхневі); 7 - води берегового регулювання;  
8 - води ґрунтового походження

Рисунок 1.1 - Гідрохімічний режим р. П'яліца - с. П'яліца ( $F = 946 \text{ км}^2$ , 1960 р.) як відображення зміни типів водного режиму.

### **Слідів хімічні компоненти у морській воді**

У хімії морської води переважає сім основних іонів, але в ній містяться також усі інші елементи, хоча і знаходяться часто в вкрай низьких концентраціях. Біологічні процеси або людська діяльність надають невеликий вплив на основні іони в морській воді, оскільки морська вода є величезним резервуаром і основні іони мають великі часи перебування. З іншого боку, складні процеси кругообігу і включення в біологічні системи визначають поведінку розчинених слідів елементів (компонентів, присутніх в концентраціях  $\text{мкмоль} \cdot \text{л}^{-1}$ ) в морській воді. Концентрації деяких розчинених металів у морській воді дуже малі - зазвичай кілька  $\text{нмоль} \cdot \text{л}^{-1}$ . Відбір зразків з метою запобігання забруднення, а також вимір таких малих концентрацій в присутності основних іонів в мілімолярних концентраціях скрутні. Такі ускладнення перешкоджали звичайним аналізом слідів елементів в морській воді до 1970-х, хоча надійні вимірювання поживних речовин були можливі і раніше.

Концентрації твердого матеріалу в глибинних водах океану низькі (кілька  $\text{мкг} \cdot \text{л}^{-1}$ ), тоді як в поверхневих водах вони досить високі (зазвичай 10-100  $\text{мкг} \cdot \text{л}^{-1}$ ). Подібні високі концентрації спостерігалися поблизу глибоководного океанічного дна і, локально (десятки кілометрів) - навколо гідротермальних виходів. На відміну від цієї області поблизу морського дна, твердий матеріал в океанах має зазвичай органічне походження і накопичується в процесі первинного продукування в поверхневих морських водах. Еуфотіческой зона, де відбувається таке продукування, має варіюють глибину, в загальному близько 100 м в чистих водах відкритого океану. Оскільки океани мають в середньому глибину близько 4000 м,



первинне продукування, яке керує глобальним біологічним кругообігом, відбувається в тонкій приповерхностній зоні.

Розчинені в морській воді метали відбуваються з різних джерел, наприклад, в результаті розчинення чутливих до окисно-відновних умов металів в ході відновлювальних реакцій на океанічному дні або у відкладеннях серединних океанічних хребтів. Зазвичай збагачені марганцем гідротермальні відкладення, проте їх обмежена зустрічальність навколо гідротермальних виходів говорить про їх невизначеному внесок в глобальні запаси розчиненого марганцю. В цілому важливіший привнос з атмосфери і з річками. Сучасні потоки деяких металів з атмосфери перевищують річковий привнос (таблиця 4.5), що пов'язано з різними процесами згоряння, до яких відносяться спалювання вугілля, плавлення металів і двигун автомобіля. Зрушення в бік збільшення атмосферного джерела для деяких металів може викликати зростання їх концентрацій в водах відкритого океану, оскільки метали, що вноситься з річками, зазвичай видаляються в дельтах.

Хімізм розчинених у морській воді металів можна розділити на три класи, які описують поведінку металу в процесі хімічного кругообігу. Ці класи - консервативний, по типу поживних речовин, і клас виносу - розрізняють за формою профілів концентрації, побудованих в залежності від глибини в океанах.

Кількість іонів морської води, що надходять на сушу через атмосферу (за В.С.Савенко) наведено у таблиці 1.2

Таблиця 1.2 - Кількість іонів морської води, що надходять на сушу через атмосферу (за В.С.Савенко)

Іон	Середній склад атмосферних опадів над океаном		Надходжен-ня з океану, млн т/год	Винесення з річками, млн т/год	Доля іонів океаничного походження в річному стоці, %
	мг/л	%			
Na <sup>+</sup>	2,24	24,74	19,3	32,0	60,3
K <sup>+</sup>	0,12	1,33	1,0	4,6	21,7
Mg <sup>2+</sup>	0,33	3,66	2,8	18,4	15,2
Ca <sup>2+</sup>	0,36	3,98	ЗД	79,2	3,9
Cl <sup>-</sup>	4,00	44,19	34,4	41,1	83,7
SO <sub>4</sub> <sup>2+</sup>	1,64	18,12	14,1	76,6	18,4
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,36	3,98	ЗД	254,1	1,2