

Янин Е.П. Изменение химического состава и техногенная метаморфизация речных вод в промышленно-урбанизированных районах // Научные и технические аспекты охраны окружающей среды, 2006, № 3, с. 2–27.

Введение

В естественных (природных) условиях в водах рек фиксируется определенная пространственно-временная изменчивость распределения макрокомпонентов (главных ионов), которая, однако, осуществляется, если можно так сказать, в заданных (ограниченных) пределах и практически никогда не приводит (при отсутствии каких-либо катаклизмов) к резкому изменению (смене) исходного химического типа, группы и даже класса воды, т. е. химический состав речной воды, определяемый, как известно, соотношением главных ионов, относительно постоянен (метастабилен) в историческое время, как подчеркивает В.И. Вернадский [5], и в пределах конкретной территории в данной естественной обстановке, как отмечает О.А. Алекин [1]. Очевидно, что по аналогии с существующим в гидрологии понятием «норма речного стока» можно говорить о «норме химического типа» речной воды.

В условиях техногенного воздействия характерная для природных вод метастабильность их общего химического состава (однородность рядов гидрохимических показателей) нарушается. Анализ данных по общему химическому составу воды многих рек, протекающих в пределах освоенных районов, свидетельствует о его существенном изменении, причиной которого является поступление в реки сточных вод и загрязненного поверхностного стока. В настоящее время в таких районах идет процесс формирования поверхностных вод, отличающихся особым геохимическим обликом, причем нередко здесь появляются воды, до недавнего времени (с точки зрения их общего химического состава) в природе не существовавшие. В свое время это явление было отмечено В.И. Вернадским: «Современная вода суши... есть геологически новое явление в истории планеты, небывалое в прежние геологические эпохи... Изменение всей воды суши под его (человека – Е.Я.) целевым сознательным, а попутно бессознательным, влиянием все увеличивается... Едва ли где так сильно чувствуется геохимическое влияние человечества, как в химическом составе вод суши. Воды суши нашей психозойской эры по существу отличны от тех же вод четвертичной эры... Человек изменил и изменяет их состав непрерывно, и темп изменения все увеличивается... “Девственные” реки быстро исчезают или исчезли и заменились нового типа образованиями, новыми водами, раньше не существовавшими..., во всей биосфере идет переработка природных вод и одновременно создание новых культурных рек...» [5, с. 85-86].

В общем случае главные изменения гидрохимического облика рек в освоенных районах сводятся к следующему [1, 5, 10, 12, 21, 22, 30, 35, 38, 42, 52, 53-57, 62, 63]: фиксируется значительное увеличение уровней содержания главных ионов и биогенных элементов; нарушаются типичные для естественных условий соотношения главных ионов; резко изменяются динамический (в различных интервалах времени) и пространственный (в пределах водосборного бассейна) гидрохимические режимы главных ионов и биогенных элементов; трансформируется состав и меняется режим органического вещества речных вод; изменяются физические свойства речных вод. В конечном счете это приводит к преобразованию гидрохимического облика рек, вплоть до изменения исходного (зонального, характерного для данной ландшафтной зоны) химического типа, группы и класса речных вод. Это явление может быть названо техногенной метаморфизацией природных вод.

Особенности поведения в речных водах главных ионов и биогенных элементов

Речные воды освоенных районов отличаются повышенными содержаниями (по сравнению с фоном) практически всех главных ионов. Как правило, наиболее резко возрастают концентрации хлоридов и натрия; в отдельных случаях также сульфатов и калия. В пространственном отношении особенно значительные изменения химического состава речных вод характерны для промышленно-урбанизированных районов (табл. 1, 2).

Таблица 1. Главные ионы в речных водах бассейна р. Инсар, Мордовия, мг/л [55, 56]

| Водоток, источник загрязнения | HCO ₃ ⁻ | SO ₄ ²⁻ | Cl ⁻ | Na ⁺ | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ | K ⁺ |
|--------------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|----------------|
| Верховья р. Инсар (местный фон) | 250 | 15 | 10 | 16 | 65 | 20 | 1 |
| Река Инсар, ниже г. Рузаевка) | 384 | 23 | 16 | 14 | 140 | 17 | 8,3 |
| Река Левжа, агрорайон | 317 | 50 | 25 | 17 | 92 | 22 | 3,3 |
| Река Лепелейка, южная промзона г. Саранска | 342 | 12 | 383 | 135 | 106 | 45 | 7 |
| Река Инсар, южная окраина г. Саранска | 329 | 81 | 51 | 31 | 88 | 23 | 6,5 |
| Река Саранка, центр г. Саранска | 353 | 81 | 163 | 60 | 163 | 3 | 2,5 |
| Река Тавла, агрорайон | 342 | 87 | 53 | 18 | 108 | 22 | 6,5 |
| Ручей Никитинский, центральная промзона | 385 | 178 | 228 | 155 | 96 | 52 | 20,3 |
| Река Инсар, ниже ручья Никитинского | 311 | 100 | 92 | 50 | 92 | 23 | 8,5 |
| Река Инсар, выше ГОС | 265 | 94 | 46 | 25 | 71 | 18 | 7 |
| Река Инсар, ниже ГОС | 517 | 148 | 219 | 12 | 95 | 43 | 16 |
| Река Пензятка, промзона | 314 | 75 | 64 | 34 | 87 | 29 | 7,5 |
| Река Инсар, с. Красный Дол | 418 | 52 | 150 | 91 | 106 | 30 | 14 |
| Река Инсар, пос. Ромоданово | 281 | 67 | 53 | 29 | 71 | 20 | 7,5 |
| Река Инсар, устье | 336 | 105 | 71 | 41 | 97 | 25 | 8,7 |

Примечание. ГОС – очистные сооружения г. Саранска; приведены средние данные (по результатам 5-кратного опробования в летнюю межень).

Увеличение содержания главных ионов приводит к заметному возрастанию минерализации поверхностных вод в освоенных районах. Повсеместно наблюдается переход наиболее распространенных и(или) типичных для данного природного региона вод со средней минерализацией в воды с

повышенной и даже с высокой минерализацией (т. е. в солоноватые воды). Появляются очень редко встречающиеся в естественных условиях поверхностные гидрокарбонатные воды (часто с концентрацией гидрокарбонатов выше 250 мг/л) с минерализацией более 1000 мг/л, а также воды с минерализацией более 10000 мг/л и содержанием HCO_3^- менее 10 мг/л при значительном преобладании (на два порядка) концентраций натрия и калия. При этом, несмотря на увеличение в речных водах абсолютных концентраций гидрокарбонат-ионов и кальция, их относительные содержания (т. е. доля) в общем балансе макрокомпонентов в большинстве случаев заметно снижаются, а в составе вод заметно доминируют натрий, сульфаты, хлориды.

Таблица 2. Химический состав речных вод бассейна р. Пахры, Московская область, мг/л [22, 57]

| Водоток, источник загрязнения | HCO_3^- | SO_4^{2-} | Cl | Na^+ | Ca^{2+} | Mg^{2+} | K^+ | Σ_m |
|---------------------------------------|------------------|--------------------|------|---------------|------------------|------------------|--------------|------------|
| Местный фон | 293 | 15 | 10 | 12 | 68 | 17 | 1 | 433 |
| Река Пахра, выше г. Подольска | 244 | 28,5 | 67 | 53 | 62 | 18 | 10 | 515 |
| Руч. Беляевский, г. Подольск | 284 | 43 | 74 | 39 | 81 | 23 | 11 | 582 |
| Руч. Больничный, г. Подольск | 333 | 73 | 1344 | 768 | 134 | 42 | 54 | 2773 |
| Руч. Черный, сток с ГОС | 357 | 74 | 119 | 95 | 80 | 27 | 17 | 810 |
| Руч. Художественный, Подольск | 317 | 38 | 35 | 38 | 88 | 17 | 3 | 583 |
| Руч. Висенский, г. Подольск | 296 | 68 | 109 | 84 | 70 | 20 | 15 | 693 |
| Река Пахра, ниже г. Подольска | 317 | 52 | 89 | 81 | 65 | 18,5 | 18,5 | 663 |
| Река Конопелька, Щербинская свалка | 574 | 160 | 1764 | 899 | 274 | 54 | 19 | 3764 |
| Водоем, территория свалки | 70 | 194 | 5057 | 2357 | 680 | 18 | 385 | 8763 |
| Водоем, территория свалки | 128 | 454 | 3789 | 1310 | 930 | 173 | 29 | 6816 |
| Ручей, дренирует свалку | 9,5 | 79 | 6317 | 2634 | 256 | 84 | 2200 | 11497 |
| Река Пахра, в зоне свалки | 235 | 75 | 1498 | 816 | 161 | 42 | 55 | 2345 |
| Река Рожая, ниже г. Домодедово | 280 | 70 | 66 | 54 | 73 | 22 | 9,5 | 604 |
| Река Гвоздянка, пос. Бутово | 497 | 36 | 42 | 81 | 77 | 28 | 16 | 854 |
| Река Свинорье, сток г. Апрелевки | 363 | 91 | 255 | 223 | 67 | 21 | 12 | 1062 |
| Река Оранка, сток г. Троицкого | 357 | 35 | 49 | 57 | 69 | 25 | 12 | 663 |
| Река Купелинка, сток г. Видное | 262 | 159 | 161 | 102 | 95 | 31 | 12 | 858 |
| Руч. Внуковский, аэропорт Внуково | 322 | 6 | 3 | 14 | 62 | 16 | 2 | 1136 |
| Река Мураниха, аэропорт Домодедово | 345 | 25,5 | 90,5 | 77,5 | 79 | 14 | 9 | 690 |
| Река Ладырка, свиноводческий комплекс | 285,5 | 51 | 83,5 | 63,5 | 71,5 | 19,5 | 8,5 | 612 |
| Река Сохна, агрорайон | 275 | 50 | 47 | 39 | 70 | 19 | 6 | 545 |
| Руч. Апрелевский, дачный поселок | 168 | 149 | 49 | 44 | 76 | 16 | 13 | 531 |

Примечание. Приведены средние данные для летней межени (по результатам 5-кратного опробования); Σ_m – здесь и далее минерализация воды; ГОС – очистные сооружения г. Подольска.

Еще более значительный рост содержаний (по сравнению с естественными условиями) наблюдается для соединений биогенных элементов, особенно для фосфатов и нитритов (табл. 3, 4), концентрации которых в речных водах в зоне влияния промышленных городов и животноводческих комплексов в десятки-сотни раз превышают фоновые уровни. В особых случаях соединения азота могут всецело определять химический облик поверхностных вод (см. табл. 4, руч. Внуковский). В силу наличия множества источников загрязнения увеличение уровней содержания макрокомпонентов и биогенных элементов фиксируется в руслах рек на многие десятки километров. Например, протяженная (до 100-130 км) зона загрязнения речных вод азотом и фосфором отмечается в реках Инсар и Алатырь в зоне влияния г. Саранска (см. табл. 4).

Таблица 3. Соединения биогенных элементов в речных водах бассейна р. Пахры, мг/л [22, 57]

| Водоток, источник загрязнения | NO ₃ ⁻ | NO ₂ ⁻ | NH ₄ ⁺ | PO ₄ ³⁻ | H ₄ SiO ₄ |
|------------------------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|
| Местный фон | 2 | <0,01 | 0,5 | <0,02 | 15,3 |
| Река Пахра, выше г. Подольска | 5 | 0,43 | 0,6 | 2,25 | 10,5 |
| Руч. Беляевский, г. Подольск | 1,5 | 0,15 | <0,1 | 1,0 | 18 |
| Руч. Больничный, г. Подольск | 4,0 | 0,4 | 0,2 | 1,5 | 21 |
| Руч. Черный, канализационный сток г. Подольска | 15 | 0,6 | 4,0 | 5 | 22 |
| Руч. Художественный, г. Подольск | 10 | 0,01 | 1,0 | 10 | 27 |
| Руч. Висенский, г. Подольск | 10 | 0,01 | 3,0 | 1,4 | 18 |
| Река Пахра, ниже г. Подольска | 8,75 | 0,6 | 3,5 | 5,75 | 13 |
| Река Конопелька, Щербинская свалка отходов | 4 | 1,2 | 3,0 | 3,5 | 13 |
| Водоем, территория Щербинской свалки | 2 | 0,1 | - | 0,02 | 3 |
| Водоем, территория Щербинской свалки | 2 | 0,2 | - | 0,05 | 2 |
| Ручей, дренирует Щербинскую свалку | 2 | 1,5 | - | 0,02 | 13 |
| Река Пахра, в зоне Щербинской свалки | 8 | 0,9 | 2,5 | 5 | 11 |
| Река Рожая, ниже г. Домодедово | 9 | 0,9 | 1,7 | 2,5 | 13 |
| Река Гвоздянка, пос. Бутово | 22,5 | 0,01 | 6,0 | 8 | 85 |
| Река Свинорье, сток г. Апрелевки | 3,5 | 0,07 | 0,1 | 6,25 | 27 |
| Река Оранка, сток г. Троицкого | 16 | 8 | 15 | 15 | 34 |
| Река Купелинка, сток г. Видное | 7,5 | 0,03 | 5,0 | 1,4 | 24 |
| Руч. Внуковский, аэропорт Внуково | 450 | 4,5 | 75 | 0,3 | 23 |
| Река Мурашиха, аэропорт Домодедово | 13 | 0,55 | 4,5 | 1,25 | 32 |
| Река Ладырка, свиноводческий комплекс | 8 | 0,13 | 0,5 | 7,5 | 21 |
| Река Сохна, агрорайон | 8 | 0,4 | 0,1 | 1,4 | 16 |
| Руч. Апрелевский, дачный поселок | 5 | 0,15 | 0,2 | 0,5 | 27 |

Примечание. Приведены средние данные для летней межени (по результатам 5-кратного опробования).

Таблица 4. Соединения азота и фосфора в речных водах в зоне влияния Саранска, мг/л

| Место, створ | Аммонийный азот | Нитриты | Нитраты | Фосфаты |
|--------------------------------|-----------------|---------|---------|---------|
| Местный фон | 0,5 | 0,02 | 1,5 | 0,05 |
| Река Инсар | | | | |
| Выше г. Саранска | 1,39 | 0,13 | 12,4 | 2,78 |
| На входе в г. Саранск | 0,26 | 0,06 | 8,0 | 0,66 |
| Ручей Никитинский (промзона) | 2,47 | 0,14 | 4,0 | 1,33 |
| 0,5 км ниже ручья Никитинского | 2,7 | 0,11 | 0,5 | 2,2 |
| Выше ГОС г. Саранска | 4,8 | 0,005 | 0,5 | 4,26 |
| Сток с биопрудов ГОС | 26,1 | 0,002 | 0,5 | 13,4 |
| с. Красный Дол | 8,8 | 0,003 | 0,5 | 6,6 |
| с. Анненково | 4,2 | 0,11 | 5,6 | 2,21 |
| пос. Ромоданово | 3,8 | 0,10 | 7,5 | 2,11 |
| с. Пушкино | 4,1 | 0,25 | 7 | 1,8 |
| с. Лада | 3,1 | 0,26 | 7,2 | 0,97 |
| с. Баево | 2,8 | 0,24 | 6,5 | 1,42 |
| Устье р. Инсар | 4,5 | 0,12 | 1,8 | 3,75 |
| Река Алатырь | | | | |
| 1,5 км ниже устья р. Инсар | 2,6 | 0,14 | 1,4 | 2,75 |
| с. Красная Горка | 2,85 | 0,07 | 1,4 | 2,70 |
| с. Новые Ичалки | 2,65 | 0,028 | 1,8 | 1,45 |
| с. Папулево | 1,25 | 0,11 | 2,8 | 2,38 |
| Ниже устья р. Нуи | 1,82 | 0,12 | 3,0 | 2,0 |
| с. Луньга | 0,60 | 0,08 | 5,2 | 1,4 |
| Выше г. Ардатов | 0,30 | 0,027 | 4,8 | 1,02 |

Примечание. Приведены средние данные для летней межени (по результатам 5-кратного опробования). ГОС – очистные сооружения г. Саранска.

Исследования распределения соединений минерального азота в различных каскадно-водосборных системах (КВС) Московской области [2] показали, что среднее содержание аммонийного азота и нитратов как в поверхностных, так и в и грунтовых водах области заметно превышают фоновые уровни (табл. 5). Существенная часть водоисточников характеризуется превышением нормативных величин. Например, концентрации нитратов превышают ПДК в 30% случаев в пределах Окской КВС. Высокие содержания нитратов обнаружены также в Москворецкой (около 20% водоисточников содержат их в количествах близких или превышающих ПДК) и Клязьминской (до 17%) водосборных системах. Пространственно водоисточники с повышенными концентрациями нитратов приурочены к аккумулятивным ландшафтам с близким залеганием грунтовых вод. Авторы цитируемой работы выделяют в пределах Московской области биогеохимические (нитратные и аммонийные) районы. При этом нитратный биогеохимический район, расположенный к югу от Москвы в границах Москворецко-Окской ландшафтной провинции, определяется авторами как техногенный, поскольку связан в большей степени с применением высоких доз минеральных азотных удобрений и влиянием расположенных здесь промышленных агломераций: Москва – Подольск, Серпухов, Ступино – Кашира, Домодедово. Территория области рассматривается ими как нитратная биогеохимическая провинция с повышенными содержаниями соединений азота в природных водах.

Таблица 5. Стандартные выборочные характеристики распределения соединений минерального азота в поверхностных и грунтовых водах Московской области [2]

| Стандартные характеристики | Каскадно-водосборная система * | | | | | | | | Общая территория | |
|-----------------------------|--------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| | 1 | | 2 | | 3 | | 4 | | NO ₃ ⁻ | NH ₄ ⁺ |
| | NO ₃ ⁻ | NH ₄ ⁺ | NO ₃ ⁻ | NH ₄ ⁺ | NO ₃ ⁻ | NH ₄ ⁺ | NO ₃ ⁻ | NH ₄ ⁺ | | |
| Поверхностные воды | | | | | | | | | | |
| Число наблюдений | 31 | 31 | 10 | 10 | 32 | 32 | 12 | 12 | 72 | 72 |
| Среднее, мг/л | 4,8 | 1,4 | 6,9 | 0,11 | 17,0 | 1,2 | 4,9 | 0,97 | 9,6 | 1,1 |
| Коэффициент вариации, % | 33 | 3,8 | 41 | 0,2 | 3,9 | 3,0 | 18 | 1,9 | 140 | 2,5 |
| Минимальное значение, мг/л | 0,0 | 0,0 | 1,34 | 0,0 | 0,09 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Максимальное значение, мг/л | 28,38 | 9,13 | 17,7 | 0,76 | 98,03 | 12,2 | 11,8 | 7,37 | 98,03 | 12,2 |
| Грунтовые воды | | | | | | | | | | |
| Число наблюдений | 6 | 6 | 30 | 30 | 23 | 23 | 24 | 24 | 82 | 82 |
| Среднее, мг/л | 12,0 | 0,13 | 26,0 | 0,11 | 38,0 | 0,12 | 24,0 | 0,14 | 28,0 | 0,13 |
| Коэффициент вариации, % | 100 | 0,04 | 460 | 0,06 | 1400 | 0,01 | 600 | 0,03 | 770 | 0,04 |
| Минимальное значение, мг/л | 0,0 | 0,0 | 0,45 | 0,0 | 0,45 | 0,0 | 0,45 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Максимальное значение, мг/л | 23,78 | 0,76 | 64,4 | 2,69 | 108,7 | 0,44 | 94,7 | 0,68 | 108,7 | 2,69 |
| Фон в реках области [57] | 2,0 | 0,5 | 2,0 | 0,5 | 2,0 | 0,5 | 2,0 | 0,5 | 2,0 | 0,5 |

* 1 – Верхне-Волжская, 2 – Москворецкая, 3 – Окская, 4 – Клязьминская.

Сопоставление данных по химическому составу речных вод, полученных в разное время, свидетельствует о направленном во времени росте содержаний главных ионов и биогенных элементов. Как правило, в группе главных ионов наибольшее увеличение абсолютных концентраций характерно для хлоридов и натрия, среди биогенных элементов – для фосфатов и нитритов (табл.6-9).

Таблица 6. Сравнительная характеристика общего состава воды р. Пахры ниже г. Подольска в разные годы наблюдения, мг/л

| Год | HCO ³⁻ | SO ₄ ²⁻ | Cl | NO ³⁻ | NO ²⁻ | Ca ²⁺ | Na ⁺ +K ⁺ | Mg ²⁺ | Σ _и | Ж. | PO ₄ ³⁻ | Si | O ₂ |
|------|-------------------|-------------------------------|------|------------------|------------------|------------------|---------------------------------|------------------|----------------|------|-------------------------------|------|----------------|
| 1960 | 182 | 22 | 6 | 0,25 | 0,002 | 45 | 8,9 | 12,2 | 276 | 3,28 | 0,005 | 3,0 | 5,1 |
| 1979 | 317 | 52 | 89 | 8,3 | 0,6 | 65 | 99,5 | 18,5 | 663 | 4,76 | 5,8 | 3,8 | 8,4 |
| Ky | 1,74 | 2,36 | 14,8 | 33,2 | 300 | 1,44 | 11,18 | 1,52 | 2,40 | 1,5 | 1160 | 1,27 | 1,6 |

Примечание. Пробы отбирались в летнюю межень на одном и том же створе наблюдения; расход воды в 1979 г. практически равен расходу воды в 1960 г.; Ky – коэффициент увеличения в 1979 г. по сравнению с 1960 г.; данные за 1960 г. взяты из [36]; Ж. – общая жесткость, мг-экв; O₂ – окисляемость перманганатная.

Таблица 7. Химический состав воды р. Самары в меженный период [4]

| Размерность | Cl | SO ₄ ²⁻ | HCO ₃ ⁻ | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ | Na ⁺ + K ⁺ | Σ _и | Ж. |
|--------------|------|-------------------------------|-------------------------------|------------------|------------------|----------------------------------|----------------|------|
| Лето 1947 г. | | | | | | | | |
| мг/л | 196 | 616 | 354 | 173 | 68,0 | 234 | 1641 | 14,1 |
| мг-экв/л | 5,3 | 12,8 | 5,8 | 8,6 | 5,6 | 9,7 | | |
| % экв | 11,1 | 26,8 | 12,0 | 17,8 | 11,6 | 20,6 | | |
| Лето 1987 г. | | | | | | | | |
| мг/л | 548 | 960 | 384 | 160 | 171 | 453 | 2676 | 22,0 |
| мг-экв/л | 15,4 | 20 | 6,3 | 8,0 | 14,0 | 19,7 | | |
| % экв | 18,5 | 24,0 | 7,5 | 9,6 | 16,8 | 23,6 | | |

Примечание. Самара (приток Днепра) – длина 311 км, площадь водосбора 198 тыс. км², среднегодовой сток 0,508 км³; водосбор реки используется в сельскохозяйственных целях; в реку сбрасываются шахтные воды Западно-Донбасского каменноугольного бассейна; Ж – общая жесткость, мг-экв.

Таблица 8. Среднегодовые концентрации биогенных компонентов в воде р. Москвы в разные периоды исследований в створе Рублевской водопроводной станции, мг/л [27]

| Период | NO ₃ ⁻ | NH ₄ ⁺ | PO ₄ ³⁻ |
|---------------|------------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| 1971-1975 гг. | 1,025 | 0,16 | 0,22 |
| 1976-1980 гг. | 1,576 | 0,24 | 0,25 |
| 1987-1988 гг. | 2,130 | 0,35 | 0,32 |

Примечание. По сравнению с 1950 г. содержание нитратов в 1987 г. увеличилось более чем в 5 раз.

Таблица 9. Увеличение содержаний фосфора в водном стоке под влиянием хозяйственной деятельности [26]

| Регион | Медианные значения, мкг/л | | Соотношение П/И |
|--------------|---------------------------|-----------------------|-----------------|
| | Природные воды (I) | Загрязненные воды(II) | |
| Вост. Европа | 23 | 137,5 | 6 |
| Зап. Европа | 32,5 | 1272 | 39,1 |
| Сев. Америка | 35,5 | 210 | 5,9 |
| Юж. Америка | 41,5 | 163,5 | 3,9 |
| Юж. Азия | 27 | 753,5 | 27,9 |

В конечном счете все отмеченные явления и процессы, наряду с наличием множества источников загрязнения, определяют чрезвычайно неоднородный характер пространственного распределения главных ионов и биогенных элементов в руслах рек и(или) в пределах конкретного речного бассейна. В общем случае в зонах воздействия крупных промышленных центров на малой реке (типа Пахры и Инсара) и средней реке (типа Москвы, Нуры, Алатыря, Суры) техногенные преобразования общего химического состава вод отчетливо прослеживаются (даже при разовом опробовании) на десятки километров (до 40-50 км, в отдельных случаях до 80-100 км и более, фиксируясь в реках следующего порядка) при ярко выраженной пространственной неоднородности распределения

главных ионов и биогенных элементов [22, 55-57]. Пространственная неоднородность может быть связана с особенностями динамики речных вод, с морфологическим строением русла, а также с подключением к основному потоку дополнительных источников загрязнения. В водотоках 1-го порядка, испытывающих влияние точечного источника, изменения макросостава вод обычно прослеживаются до их устья и фиксируются в реках следующего порядка. Интенсивность проявления техногенной трансформации воды в реках следующего порядка во многом зависит от соотношения водообильности главной реки и ее притока. Несмотря на общее снижение содержаний макрокомпонентов и биогенных элементов вниз по течению реки от основного источника воздействия (например, города), имеющиеся данные свидетельствуют о высокой устойчивости техногенных гидрохимических аномалий как во времени, так и в пространстве (табл. 10). В отдельные дни вблизи источников загрязнения (сбросы промышленных, бытовых и животноводческих сточных вод) уровни содержания некоторых компонентов (фосфатов, аммонийного азота, хлоридов, сульфатов) могут приближаться к значениям ПДК и даже превышать их.

Таблица 10. Частота встречаемости аномальных (выше фона) концентраций главных ионов и соединений биогенных элементов в воде р. Пахры в зоне влияния г. Подольска [22]

| Компонент | Количество дней (в % от периода наблюдения) со значениями, превышающими фоновые в: | | | | | | | | |
|-------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-----|-----|--------|-----|-----|--------|-----|-----|
| | 2 раза | | | 5 раз | | | 10 раз | | |
| | Створы | | | Створы | | | Створы | | |
| | I | II | III | I | II | III | I | II | III |
| SO ₄ ⁻ | 59 | 96 | 90 | 26 | – | – | – | – | – |
| Cl ⁻ | 100 | 100 | 100 | 100 | 34 | 21 | 31 | – | – |
| K ⁺ | 100 | 100 | 96 | 100 | 100 | 96 | 100 | 81 | 71 |
| PO ₄ ³⁻ | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 96 | 96 |
| NH ₄ ⁺ | 100 | 96 | 100 | 100 | 84 | 65 | 100 | 34 | 21 |
| Нитраты | 3 | 37 | 46 | – | – | – | – | – | – |
| Нитриты | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Мутность | 40 | 9 | 9 | 3 | – | 3 | 3 | – | – |

Примечание. Период наблюдения – 32 дня подряд в летнюю межень; расположение створов: I – устье руч. Черного, принимающего сточные воды г. Подольска, II – река Пахра, 2 км ниже руч. Черного, III – река Пахра, 9 км ниже руч. Черного.

Изменение кислотно-щелочных и физических свойств речных вод в условиях техногенеза

Техногенно измененные речные воды отличаются своеобразным режимом кислотно-щелочных и окислительно-восстановительных условий, специфическими значениями электропроводности воды, а также особым газовым и температурным режимом, т. е. факторов, которые, кроме всего прочего, в значительной степени определяют поведение химических элементов в водных системах и их эколого-геохимическое значение.

Прежде всего, с ростом минерализации речных вод несколько увеличивается их плотность, снижаются теплоемкость, удельное электрическое сопротивление и испарение с поверхности. С увеличением среднегодовой температуры вод уменьшаются (обычно незначительно) динамический

коэффициент вязкости воды и, в определенной мере, удельное электрическое сопротивление. Увеличение количества растворенной органики (в том числе техногенного происхождения) и взвеси в речных водах заметно изменяет их оптические свойства. В частности, в загрязненных водах должно наблюдаться более интенсивное поглощение ультрафиолетовых и видимых лучей и усиление эффекта многократного рассеивания видимых лучей в толще воды. Не исключено также изменение характера проявления и электромагнитных явлений.

Изменение кислотно-щелочных условий поверхностных вод, вызванное техногенным воздействием, обусловлено в основном двумя группами процессов: поступающими сточными водами и кислотными выпадениями. В первом случае явление носит ярко выраженный локальный характер, когда в силу поступления различных по своим свойствам стоков обуславливается специфический режим распределения показателя рН в зонах воздействия источников загрязнения (его динамичность, особенно на коротких интервалах времени, и т. п.). Проблема же кислотных дождей (кислотных выпадений), по меткому замечанию американских исследователей [23], в настоящее время из любопытного научного факта превратилась в проблему, вызывающую значительную тревогу общества и широкое обсуждение, поскольку уже относится не к отдельным ограниченным территориям, а имеет региональный и даже глобальный характер. Выражение «кислотный дождь» впервые использовал британский исследователь Роберт Ангус Смит в 1872 г. Обычно кислотными считаются атмосферные осадки, имеющие рН менее 5,7. За последние 30-40 лет в мире наблюдается резкое увеличение числа случаев выпадения кислотных дождей, что сопровождается постепенным понижением рН почвы, а также воды различных водных объектов, в первую очередь, озер.

Источником кислотных выпадений в атмосфере в основном являются следовые газы, содержащие серу и азот, в меньшей степени летучие органические соединения и органические кислоты [19, 23, 50]. В настоящее время техногенные потоки серы и азота сопоставимы с их природными источниками, а по некоторым оценкам даже превышают последние (табл. 11, 12).

Таблица 11. Источники образования атмосферных соединений серы [50]

| Источники | Количество выбросов | |
|------------------------------|---------------------|-------|
| | млн. т серы в год | % |
| Естественные: | | |
| процессы разрушения биосферы | 30-40 | 29-39 |
| вулканическая деятельность | 2 | 2 |
| поверхность океана* | (50-200) | - |
| Антропогенные | 60-70 | 59-69 |
| Всего | 92-112 | 100 |

* Выделяемая океанами морская соль не влияет на кислотные дожди.

Достаточно надежно установлена тесная связь между образованием кислотных дождей и интенсивностью атмосферной эмиссии соединений серы и азота в промышленных районах [14, 19, 23, 50]. Если соединения серы достаточно долго находятся в атмосфере, то под действием содержащих-

ся в воздухе окислителей они соответственно превращаются в серную кислоту и(или) сульфаты, а оксид азота при взаимодействии с кислородом образует диоксид азота, который в результате реакции с радикалом гидроксида превращается в азотную кислоту. В конечном счете в результате влажного или сухого осаждения образовавшиеся соединения осаждаются в виде кислотных выпадений настилающую поверхность. Обычно сухие осадки содержат больше загрязнителей, чем влажные [45, 50] (табл. 13). Тем не менее соотношение сухих и влажных выпадений изменяется в зависимости от степени техногенной нагрузки, характерной для конкретного района. Как правило, в силу разных скоростей осаждения газообразных и аэрозольных примесей в атмосфере соотношение между влажными и сухими осадками по мере приближения к менее загрязненным территориям растет в сторону влажных осадков [50]. В отдаленных районах влажные осадки могут содержать большее количество примесей, чем сухие.

Таблица 12. Источники соединений азота, содержащихся в атмосфере [50]

| Источники | Количество выбросов | |
|---------------------------------------------|---------------------|------|
| | млн. т серы в год | % |
| Естественные: | | |
| - почвенная эмиссия | 8 | 14 |
| - грозовые разряды | 8 | 14 |
| - горение биомассы (частично антропогенное) | 12 | 21 |
| - прочие | 2-12 | 4-21 |
| Антропогенные: | | |
| -сжигание топлива | 12 | 21 |
| - транспорт | 8 | 14 |
| - промышленность | 1 | 2 |
| Всего | 51-61 | 100 |

Таблица 13. Содержание соединений серы и азота в сухих и влажных выпадениях (Венгрия) [50]

| Соединения | Выпадения, мг-экв/(м ² x год) | | |
|----------------|------------------------------------------|---------|-------|
| | Сухие | Влажные | Всего |
| Серосодержащие | 73 | 69 | 142 |
| Азотсодержащие | 46 | 24 | 70 |
| Всего | 119 | 93 | 212 |

Защеление поверхностных вод вызывают сильные кислоты, главным образом серная, которая в настоящее время считается основным кислотным агентом. А. Хендриксен (1980) определяет защеление водоемов как процесс, аналогичный титрованию раствора бикарбонатов серной кислотой, и выделяет 3 стадии ацидификации в соответствии со степенью деградации бикарбонатной буферной системы и замещения бикарбонатов сульфатами. Согласно Л. Хорвату [50], процесс защеления поверхностных вод состоит из следующих фаз: 1) Убыль ионов гидрокарбоната, т. е. уменьшение способности вод к нейтрализации при не изменяющемся значении рН; 2) уменьшение рН при снижении количества ионов гидрокарбонатов; значения рН падают ниже 5,5; 3) при рН=4,5 кислотность раствора стабилизируется. В этих условиях кислотность раствора регулируется реакцией гидролиза соединений алюминия. Мобильность алюминия и ряда тяжелых металлов, количество пита-

тельных веществ (например, фосфора) начинают уменьшаться, т. к. в растворе ион алюминия образует с ионами ортофосфата нерастворимый фосфат алюминия, который осаждается в осадок.

Дж. Крамер и соавт. [23] при оценках тенденции изменения химического состава воды в водотоках исходят из предположения, согласно которому вызываемые поступлением серы изменения состава поверхностных вод происходят следующим образом: 1) увеличение выпадения серы из атмосферы; 2) в поверхностных водах увеличиваются концентрации сульфатов; 3) в водах увеличиваются концентрации протолитических (H^+ , Al^{3+}) и непротолитических (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+) катионов; 4) увеличение концентрации протолитических катионов ведет к уменьшению щелочности поверхностных вод.

Особенно интенсивно происходит закисление озер, причем в тех районах, где водоемы имеют гранитное или бедное известняками ложе, что обуславливает меньшую способность воды к нейтрализации кислот (так называемая кислотно-нейтрализующая способность воды). Антропогенная ацидификация атмосферных осадков имеет место на всей Европейской территории России. Ее влиянию наиболее подвержены маломинерализованные озера, базирующиеся на кристаллических породах (гранитах, гнейсах, базальтах), песках и верховых болотах [45]. Нейтрализация катионов H^+ максимальна при контакте атмосферных осадков с карбонатными породами, медленной фильтрации через тяжелые почвы, при контакте с почвами с высокой катионообменной способностью. Согласно современным представлениям, окончательно закисленными считаются озера с кислотно-нейтрализующей способностью ниже нуля, что соответствует уровню рН 4,9-5,3. Такие водоемы большую часть года характеризуются сульфатным типом воды (Хенриксен, 1980). В настоящее время считается возможным закисление поверхностных вод при уровне выпадения сульфатов (сульфатной серы), превышающем 1,5(0,5) г/(м²/год), что соответствует среднему значению рН дождя и снеговой воды в странах Северной Европы около 4,7 [25]. Для характеристики кислотного потенциала атмосферных осадков наряду с рН и плотностью выпадения сульфатов (сульфатной серы) используют также определенные соотношения некоторых ионов. В основе так называемой концепции кислотных выпадений лежит образование ионов водорода на водосборе и в водоеме за счет биологического потребления аммония или защелачивания при потреблении нитратов (Dillon, 1983). Исходным положением является полная утилизация нитратов, причем закисление водоемов будет происходить интенсивнее в случае преобладания в дожде аммония над нитратами. Установлено также, что удвоение концентрации сульфатов в поверхностных водах может в некоторых случаях снизить показатель рН до 0,7-1,0 (Haus, Steinar, 1985).

В настоящее время прогрессирующая ацидификация наиболее характерна для озер Северной Америки, Северной Европы, Британских островов. Тем не менее установлены многочисленные факты закисления речных вод, обусловленного осаждением кислотных выпадений, когда значения рН речной воды достигали 4,0-5,0 [24]. Следствием закисления поверхностных вод являются серь-

езные гидрохимические и экологические нарушения в водных экосистемах. В частности, в подкисленных водах снижается скорость разложения ряда органических веществ, возрастает токсическое действие некоторых металлов, существенно меняется видовой состав продуцентов, сокращается биомасса, интенсифицируется бионакопление металлов водными организмами. Антропогенная ацидификация ведет к замещению гуминовых кислот в поверхностных водах минеральными. Воздействие кислотных дождей на почвы и горные породы существенно активизирует новейшие процессы выветривания [20], что способствует более активному выносу различных веществ в поверхностные водотоки. В результате воздействия кислотных дождей увеличивается выщелачивание из почв питательных элементов (основных катионов) и увеличивается подвижность многих микроэлементов. В кислых средах при усиленном воздействии кислотных агентов разрушаются устойчивые в обычных условиях минералы, происходит активный переход многих химических элементов из донных отложений и горных пород в раствор, например алюминия [31], который, как показывают исследования последних лет, чрезвычайно токсичен для водных организмов. Воздействие кислотных дождей способствует активной миграции из почв в водотоки ртути и ряда других тяжелых металлов [23, 48].

Для зон загрязнения характерно широкое развитие термофикации (теплового, термального загрязнения) вод. Многие городские реки на значительных участках русла вследствие поступления сточных вод, обладающих повышенными температурами, практически весь зимний период лишены ледового покрова. Определенное значение имеет и более динамичный режим течений в местах сброса стоков, сдерживающий процессы образования льда. Поступление сточных вод приводит к формированию в водном потоке неоднородных линейных температурных полей и конвективных течений, обусловленных распределением вод с разной плотностью (с разной минерализацией). Изменение температурного режима речных вод оказывает как прямое, так и опосредованное воздействие на водные организмы, которое может проявляться на уровне особи, популяции и биоценоза в целом [43, 44, 64]. В общем случае повышение температуры речных вод в результате теплового загрязнения способствует росту БПК, снижает содержание растворенных в воде кислорода, азота, углекислого газа и одновременно ускоряет химические и биохимические процессы. В условиях повышенных температур токсическое воздействие многих поллютантов – органических соединений и тяжелых металлов – может быть более быстрым и острым; они активнее включаются в пищевые цепи. В конечном счете это приводит к заметному уменьшению видового разнообразия биоценозов и к смене сообществ. Последнее особенно характерно для вод, нагретых до 30°C, когда начинают заметно преобладать сине-зеленые водоросли, резко меняющие экологическое состояние водного объекта. В то же время в диапазоне температур от 20° до 30°C могут увеличиваться как видовое разнообразие, так и первичная продуктивность гидробиоценозов, поскольку наиболее высокие скорости фотосинтеза характерны для температуры 25°C. При сбросе вод ТЭС температура речных вод

может повышаться до 40-50°C, что приводит к гибели практически всех водных организмов. Обычно при повышении температуры воды физическая адсорбция, протекающая самопроизвольно и являющаяся всегда обратимой, снижается, однако одновременно увеличивается хемосорбция, являющаяся обычно необратимой.

Направленные изменения общего состава речных вод в условиях техногенеза

Изменение режима главных ионов сопровождается преобразованием исходного (зонального) химического состава речных вод. Это, наряду с наличием множества разнообразных источников воздействия, обуславливает резко выраженную пространственную мозаичность геохимического облика водотоков («гидрохимическую пестроту»), когда в пределах относительно однородного в ландшафтно-геохимическом отношении и(или) сравнительно небольшого по площади участка водосборного бассейна возможно одновременное существование речных вод разного химического состава (или, по известной классификации О.А. Алекина, разного класса, вида и типа). Например, в бассейне р. Пахры (Московская область), где типичными (природными, зональными) являются гидрокарбонатные кальциевые воды с минерализацией порядка 200-400 мг/л, в настоящее время в пределах освоенных территорий наблюдаются гидрокарбонатные натриевые, гидрокарбонатные магниевые, сульфатные кальциевые, хлоридные калиевые, хлоридные натриевые воды с повышенной минерализацией (табл. 14).

Таблица 14. Химический состав речных вод в зоне влияния различных источников воздействия (лето) [22]

| Водоток, объект | Σ_m , мг/л | Жесткость общая, мг-экв | Состав воды |
|-----------------------------------------------|-------------------|-------------------------|-----------------------------|
| р. Жодочи, фон | 432 | 4,79 | Гидрокарбонатный кальциевый |
| р. Пахра, выше г. Подольска | 515 | - | Гидрокарбонатный кальциевый |
| руч. Беляевский, г. Подольск | 582 | 5,12 | Гидрокарбонатный кальциевый |
| руч. Больничный, г. Подольск | 2773 | 8,50 | Хлоридный натриевый |
| руч. Черный, г. Подольск | 810 | 6,21 | Гидрокарбонатный натриевый |
| руч. Художественный, г. Подольск | 583 | 5,13 | Гидрокарбонатный натриевый |
| руч. Висенский, г. Подольск | 693 | 5,50 | Гидрокарбонатный натриевый |
| р. Пахра, ниже г. Подольска | 663 | 4,80 | Гидрокарбонатный натриевый |
| р. Канопелька, выше Щербинской свалки отходов | 780 | 5,11 | Гидрокарбонатный кальциевый |
| р. Канопелька, ниже свалки отходов | 3764 | 18,11 | Хлоридный натриевый |
| р. Пахра, район свалки отходов | 2945 | 11,43 | Хлоридный натриевый |
| ручей, дренирующий свалку отходов | 11497 | 19,69 | Хлоридный натриевый |
| водоем, территория свалки отходов | 8763 | - | Хлоридный натриевый |
| р. Рожая, ниже г. Домодедово | 604 | 5,45 | Гидрокарбонатный кальциевый |
| р. Свинорье, г. Апрелевка | 1062 | 5,07 | Хлоридный натриевый |
| руч. Внуковский, аэропорт Внуково | 1136 | 11,0 | Нитратный кальциевый |
| р. Мураниха, аэропорт Домодедово | 690 | - | Сульфатный кальциевый |
| руч. Апрелевский, г. Апрелевка | 531 | 5,41 | Сульфатный кальциевый |
| р. Гвоздянка, пос. Бутово | 854 | 6,11 | Гидрокарбонатный натриевый |
| р. Купелинка, г. Видное | 858 | 7,29 | Хлоридный кальциевый |
| р. Петрица, пос. Львовский | 1200 | 9,24 | Хлоридный калиевый |

Было отмечено появление практически не существующих в природе поверхностных азотных (нитратных) вод (табл. 15). Например, только в пределах г. Подольска и его ближайшего окружения на территории площадью около 120-130 км² в р. Пахре и ее притоках отмечалось одновременное присутствие восьми химических групп и трех классов речных вод. Пространственная неоднородность состава воды в свою очередь подвержена временной динамике. Например, результаты наблюдений за составом воды р. Пахры в зоне влияния г. Подольска свидетельствуют об изменении химического типа, группы и даже класса речных вод в конкретном створе наблюдения при интервале опробования «сутки» (исследования состава вод осуществлялись в течение 32 дней подряд). Более того, специфика распределения макрокомпонентов в течение суток (интервал опробования – часы) указывает на вероятность того, что отмеченная смена, по крайней мере, типов воды, может осуществляться и на более коротких интервалах времени (минуты-часы) [22, 57].

Таблица 15. Химический состав воды ручья, принимающего поверхностный сток с территории аэропорта Внуково, мг/л [22]

| Компонент | Ручей | Фоновый водоток |
|-----------------------------|-------|-----------------|
| Нитраты | 450 | 2 |
| Нитриты | 14,5 | 0,02 |
| Аммонийный азот | 15 | 0,5 |
| Гидрокарбонаты | 321 | 234 |
| Сульфаты | 39 | 15 |
| Хлориды | 16 | 10 |
| Натрий | 45 | 12 |
| Кальций | 175 | 68 |
| Калий | 11 | 1 |
| Магний | 27 | 17 |
| $\Sigma_{\text{мг}}$, мг/л | 1136 | 433 |

Аналогичные изменения химического состава вод отмечаются для малых, средних и даже крупных рек многих освоенных территорий. Например, как следует из табл. 16 и 17, за период в несколько десятков лет воды рек Рейн и Везер из типичных (зональных) гидрокарбонатных кальциевой группы метаморфизировались в воды хлоридные натриевой группы. Характерно также резкое увеличение концентраций сульфатов, магния и минерализации. Вода в Рейне перешла в группу вод с повышенной минерализацией, вода в р. Везер стала солоноватой. Отмеченные явления в изменении общего состава вод достаточно резко проявлены в р. Сене, р. Одер, в меньшей степени в р. Миссисипи и р. Св. Лаврентия (табл. 18), а также в реках южной части ЕТР (табл. 19).

Увеличение содержания ионов щелочных металлов (натрия и калия), сульфатов и хлоридов под влиянием антропогенного фактора прослежено в р. Кубани [3], для рек Терек, Сунжи и Подкумка [51], Сырдарьи [37], в р. Волге [18], в р. Нева [39], в р. Раздан [9], в малых реках Латвии [29], в реках Восточного Донбасса [8], в р. Москве [35], в реках Швеции [58] и Польши [61]. По данным М.М. Лазника [28], в период 1981-1991 гг. антропогенная составляющая ионного стока рек Латвии

составила 27%. В качественном отношении в солевом составе возросла доля ионов хлора, натрия, калия, сульфатов, тогда как доля ионов кальция и гидрокарбонатов снизилась; содержания ионов магния практически не изменились. В солевом стоке антропогенной составляющей значительна доля хлоридов, натрия, калия, сульфатов, что обусловило рост коррелированности годового стока указанных ионов с их концентрациями ($r > 0,8$) и уменьшение природной связи с водным стоком. Если в 1950-е годы воды р. Москвы в пределах территории столицы характеризовались следующим соотношением главных ионов: $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$, $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ + \text{K}^+$, то в последние 10-20 лет прослеживается тенденции перехода их в сульфатные и сульфатно-хлоридные воды [34].

Таблица 16. Химический состав воды р. Рейн (район Майнца) и р. Везер (район Бремена) в разные годы наблюдений [62]

| Компонент, мг/л | Рейн | | | Везер | | |
|----------------------------------|------|------|------------------------|-------|------|------------------------|
| | 1887 | 1971 | Коэффициент увеличения | 1893 | 1971 | Коэффициент увеличения |
| HCO_3^- | 146 | 153 | 1,1 | 124 | 168 | 1,4 |
| SO_4^{2-} | 20 | 146 | 7,3 | 64 | 235 | 3,7 |
| Cl^- | 7 | 159 | 22,7 | 49 | 1233 | 25,2 |
| Ca^{2+} | 57 | 65 | 1,1 | 52 | 56 | 1,1 |
| Mg^{2+} | 7 | 16 | 2,3 | 9 | 151 | 16,7 |
| Na^+ | 4 | 94 | 23,5 | 29 | 574 | 19,8 |
| K^+ | 2 | 11 | 5,5 | 5 | 42 | 8,4 |
| $\Sigma_{\text{м}}, \text{мг/л}$ | 243 | 644 | 2,7 | 332 | 2459 | 7,4 |

Таблица 17. Состав воды р. Рейн в местах его выхода из Швейцарских Альп и пересечения границы Германии и Голландии, мг/л

| Компонент | Швейцарские Альпы | Граница Германии | Коэффициент увеличения |
|-------------------------|-----------------------------|---------------------|------------------------|
| HCO_3^- | 113,5 | 152,5 | 1,3 |
| SO_4^{2-} | 36 | 77,8 | 2,2 |
| Cl^- | 1,07 | 178,2 | 167 |
| Ca^{2+} | 40,7 | 83,6 | 2,1 |
| Mg^{2+} | 7,2 | 10,8 | 1,5 |
| Na^+ | 1,4 | 98,7 | 70,5 |
| K^+ | 1,2 | 7,4 | 6,2 |
| NO_3^- | 1,9 | 14,3 | 7,5 |
| NH_4^+ | 0,042 | 1,53 | 36,4 |
| PO_4^{3-} | 0,037 | 0,90 | 24,3 |
| $\text{C}_{\text{орг}}$ | 0,54 | 6,24 | 11,6 |
| Состав воды | Гидрокарбонатный кальциевый | Хлоридный натриевый | |

Примечание. Данные за 1981 г. Ю. Цобрита и В. Штумма [12].

Таблица 18. Многолетние изменения концентраций главных ионов в водах некоторых крупных рек мира, мг/л (по [63] с дополнениями из [42])

| Компонент, мг/л | Миссисипи | | Св.Лаврентия | | Сена | | Одер | |
|--------------------|-----------|-----------|--------------|------|------|------|-----------|------|
| | 1905 | 1965-1967 | 1890 | 1968 | 1848 | 1976 | 1863-1907 | 1971 |
| HCO_3^- | 116 | 118 | 101 | 113 | 202 | 294 | - | - |
| SO_4^{2-} | 25,5 | 50,3 | 14 | 19,4 | 21,8 | 75 | 18,5 | 58 |
| Cl^- | 106,3 | 19,3 | 7,5 | 27,5 | 7,5 | 40 | 4,9 | 61 |
| Ca^{2+} | 34 | 39 | 30 | 40 | 74 | 97 | 42 | 65 |
| Mg^{2+} | 8,9 | 10,7 | 6 | 8,1 | 4 | 9,5 | 6,3 | 7,5 |
| Na^+ | 11 | 17 | 5,5 | 12,6 | 7,3 | 39,7 | 3,8 | 44 |
| K^+ | 2,8 | 2,8 | 1,4 | 1,4 | 2,2 | 6,9 | 2,1 | 17,1 |

Таблица 19. Многолетние изменения концентраций главных ионов в водах некоторых крупных рек России, мг/л [49]

| Река, год | Cl ⁻ | SO ₄ ²⁻ | HCO ₃ ⁻ | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ | Na ⁺ + K ⁺ | Σ _м |
|------------------------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------|------------------|----------------------------------|----------------|
| Дон, Аксай, 1938-1952 | 50,9 | 97,5 | 183,8 | 72,3 | 13,0 | 46,3 | 463,8 |
| То же, 1965-1975 | 123,6 | 187,6 | 191,5 | 80,2 | 26,3 | 107,1 | 716,7 |
| Сев. Донец, устье, 1938-1952 | 50,9 | 97,5 | 234,2 | 90,2 | 18 | 70,5 | 621,7 |
| То же, 1965-1975 | 123,6 | 187,6 | 237,6 | 159,2 | 33,6 | 195,1 | 1160 |
| Сал, устье, 1938-1952 | 180,8 | 119,3 | 85,3 | 44,5 | 22,8 | 149,5 | 602,2 |
| То же, 1965-1975 | 500 | 486,6 | 252 | 116,7 | 60 | 450 | 1865 |
| Маныч, 1938-1952 | 181,4 | 284,8 | 165,7 | 61,4 | 43,4 | 164,6 | 901,3 |
| То же, 1965-1975 | 337,7 | 567,9 | 179,4 | 120 | 79,9 | 279,2 | 1564 |

Расчеты антропогенной составляющей ионного стока крупных рек быв. СССР (Сев. Двина, Зап. Двина, Днестр, Дон, Волга, Енисей, Обь) показали, что величины отношения гидрокарбонатного иона к компонентам солевого состава в течение последних 20-25 лет закономерно уменьшались, в частности, по ряду Cl⁻, Na⁺ + K⁺, SO₄²⁻, Mg²⁺, Ca²⁺ – в среднем соответственно в 1,9; 1,65; 1,5; 1,25; 1,02 раза [30]. Согласно полученным данным, антропогенная составляющая ионного стока представленной выборки крупных рек (относительно 1950-х гг.) составила в среднем около 15% общего солевого стока, варьируясь для отдельных рек в пределах 7-23%. В весовом отношении наиболее велики антропогенные поставки сульфатов и хлоридов, в процентном отношении – хлоридов и суммы натрия и калия (очевидно, в основном натрия). В среднем для исследуемых рек антропогенная составляющая в стоке достигает: Cl⁻ ~ 39%, Na⁺ + K⁺ – 47, SO₄²⁻ – 32, Mg²⁺ – 19, Ca²⁺ – 5%. За рассматриваемый период классическая корреляция природного солевого стока с водным стоком сохранилась лишь для гидрокарбонатного иона и в некоторой степени для кальция.

Анализ средних многолетних изменений стока растворенных веществ рек Енисей, Лена, Обь, Волга, Северная Двина, Селенга и Нева показал, что наибольший прирост содержаний натрия, калия, хлоридов, сульфатов отмечается за период с 1947 г. по 1990 г. [10]. Автором цитируемой работы выделены две группы речных бассейнов: интенсивно освоенных и слабо подверженных антропогенному воздействию. Для воды рек первой группы прирост натрия и калия изменяется от 30 до 90%, для слабо освоенных бассейнов – он составляет менее 30%. Сульфаты в водах рек первой группы увеличились на 35-90%, в реках второй группы – не более чем на 18%. Особенно существенно возросли содержания хлоридов – на 50-90%. Общая минерализация воды рек первой группы увеличилась в среднем на 13-51%, второй – не более чем на 25%. Исследования состава вод р. Селенги в пределах российской территории показали, что концентрации сульфатов, хлоридов и натрия (и их сток) возросли на 15-20% по сравнению с 1950-ми гг. [41].

Длительные наблюдения за составом поверхностных вод в малых речных бассейнах США, не испытывающих прямого антропогенного воздействия, выявили тенденцию роста концентраций сульфатов в последние 15-20 лет, которая отражает интенсивность промышленных выбросов в атмосферу и выпадения на подстилающую поверхность сульфатов [23]. Годовой поток серы в резуль-

тате деятельности человека сопоставим с ее природным содержанием в почвах. Для водных объектов восточной части Северной Америки установлена причинная взаимосвязь между антропогенными источниками SO_2 и уровнем аэрозолей сульфатов, влажными выпадениями сульфатов и их потоками в водотоках. В атмосфере SO_2 трансформируется в SO_4^{2-} в ходе сложных каталитических и фотохимических реакций. Сульфаты, как продукт этих реакций, затем поступают из атмосферы на подстилающую поверхность с влажными и с сухими выпадениями.

Для водотоков в зонах влияния горного производства также характерно резкое повышение содержаний сульфатов, соединений азота, хлоридов, натрия и других компонентов. Так, в водах р. Баксан в зоне влияния горно-металлургического комбината стабильно фиксировались повышенные концентрации практически всех главных ионов, соединений азота, фтора, молибдена, нефтепродуктов, взвешенных веществ. Если увеличение концентраций ионов щелочных металлов и азота в большей степени может быть связано с бытовым стоком города, то высокие содержания хлоридов и кальция обусловлены использованием хлорной извести для очистки жидкой части хвостов от флотореагентов. В зонах влияния горнопромышленных предприятий Приморья гидрокарбонатные кальциевые воды рек трансформировались в сульфатные кальциевые воды с повышенным содержанием натрия [13]. Несомненно, что в горнодобывающих районах чаще всего изменение макросостава вод является следствием взаимодействия в системе вода-порода. Например, техногенный сток воды в северной части фосфоритового карьера Маарду варьируется от 14,6 до 19,8 л/сек/км² [33]. За десять месяцев из отвалов карьера было вынесено и поступило в гидросеть 8880 т сульфат-иона, 1250 т кальция, 1473 т магния. Активное формирование водотоков с хлоридно-натриевым составом воды идет в районах нефтедобычи, где постоянные утечки поллютантов от технических объектов приводят к образованию в ландшафтах собственно техногенных водотоков с постоянным хорошо выраженным руслом (табл. 20). В бассейне Алум Крик (шт. Огайо, США) содержание хлоридов в незагрязненных поверхностных водах не превышает 25 мг/л, тогда как в зонах влияния накопителей отходов нефтяных месторождений возрастают до 3000-57000 мг/л [65].

Таблица 20. Химический состав вод техногенного ручья (суходольные ландшафты, Зап. Сибирь) [40]

| Параметр | HCO_3^- | SO_4^{2-} | Cl^- | Na^+ | Ca^{2+} | Mg^{2+} | Fe^{2+} | NH_4^+ | Сухой остаток |
|----------|------------------|--------------------|---------------|---------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|---------------|
| мг/л | 305 | 11,5 | 3308,9 | 1886,2 | 135,6 | 12,8 | 0,70 | 5,0 | 5680,0 |
| мг-экв/л | 5,0 | 0,3 | 84,9 | 82,0 | 6,8 | 1,1 | 0,02 | 0,28 | |

Техногенная метаморфизация речных вод

В традиционном понимании метаморфизация природных вод представляет собой процесс направленного изменения их химического состава под воздействием факторов окружающей среды [17], осуществляемый в пространстве и во времени. В свое время этим термином Н.С. Курнаков назвал процесс изменения химического состава морской воды под влиянием поверхностных вод суши

в соленых озерах Крыма. В дальнейшем стали выделять прямую (нормальную, или I рода) метаморфизацию природных (главным образом, подземных) вод, когда смена состава воды осуществляется в ряду: гидрокарбонатный класс – сульфатный класс – хлоридный класс воды. При обратной (обращенной, или II рода) метаморфизации процесс изменения состава вод осуществляется в обратном направлении. Поскольку подавляющая масса речных вод относится к гидркарбонатному классу, то для них наиболее распространенной является прямая метаморфизация.

Под техногенной метаморфизацией природных (обычно подземных) вод также понимают направленный процесс преобразования их химического состава (с изменением исходного химического типа) и свойств под воздействием комплекса техногенных и природных факторов в результате физико-химических и биохимических процессов преобразования и обмена миграционных форм ингредиентов в системе вода-порода-техногенный осадок [46]. Техногенными осадками Ф.И. Тютюнова [46] называет соединения, образующиеся в загрязненных водоносных пластах в результате химической несовместимости природных подземных и сточных вод, загрязненных атмосферных осадков и поверхностных вод, инфильтрующихся в подземные горизонты. Наиболее полно изучена техногенная метаморфизация подземных вод так называемой «первой подзоны техногенеза континентальной гидролитосферы». В случае с подземными водами техногенная метаморфизация, по Ф.И. Тютюновой, характеризуется направленностью, интенсивностью и пространственно-временной масштабностью. При этом предлагается различать частичную и полную техногенную метаморфизацию вод. При частичной метаморфизации наблюдается увеличение содержаний микрокомпонентов, изменяется рН, реже Eh подземных вод при постоянстве их исходного (зонального) химического состава; при полной – происходит смена исходного химического состава вод.

Техногенное преобразование поверхностных (речных) вод суши, представляя собой, по В.И. Вернадскому [5], геологически закономерное явление в их истории, в конкретной обстановке осуществляется в определенной стадийности. В настоящее время в общей схеме техногенного преобразования речных вод логично выделить три стадии их состояния (три этапа техногенного преобразования вод) – стадия техногенной трансформации (воды затронуты техногенной метаморфизацией), стадия техногенной метаморфизации (интенсивно метаморфизируемые воды), стадия техногенно измененных (полностью претерпевших техногенную метаморфизацию) вод. Сейчас подавляющая часть поверхностных вод суши подвержена метаморфизации, существенная часть активно метаморфизируется (или, по В.И. Вернадскому, находится в стадии переработки под влиянием человеческой деятельности), а определенная часть, особенно в пределах городских агломераций, претерпела метаморфизацию (т. е. полностью «переработана» техногенными процессами). Важнейший признак последнего – изменение исходного (зонального) класса воды, произошедшее за ничтожно малый период времени (для большинства рек – за последние 100-150 лет и менее). Таким образом, с пози-

ций геологического времени, техногенная метаморфизация речных вод является, в сущности, практически мгновенным процессом.

Для техногенной трансформации речных вод прежде всего характерно изменения концентраций (уровней содержания) и некоторых особенностей режима (пространственно-временных характеристик распределения) отдельных макро- и микрокомпонентов, биогенных элементов, органического вещества, основных гидрофизических и гидрохимических параметров, эпизодическое появление в водах ксенобиотиков.

В тех случаях, когда техногенное вмешательство настолько существенно, что начинает затрагивать исходный (зональный) химический состав воды, можно говорить о начавшемся процессе техногенной метаморфизации. Его наиболее характерным признаком служит периодическое (во времени и в пространстве и вне зависимости от природных явлений) появление не характерных для данного района типов и групп речных вод, определенная трансформация качественного состава органического вещества вод, стабильное присутствие в водах повышенных концентраций (нередко выше гигиенических нормативов) многих органических и неорганических соединений, в том числе ксенобиотиков, а также биогенных элементов.

Со временем процесс метаморфизации приобретает выраженную пространственно-временную направленность, обусловленную спецификой природных условий и интенсивностью техногенного воздействия, что в конечном счете приводит к коренному преобразованию исходного класса вод и переходу водотока в новую стадию существования – стадию техногенно измененных речных вод (т. е. техногенно метаморфизованных вод). Такие воды характеризуются высокими концентрациями многих макро- и микрокомпонентов, биогенных элементов, своеобразным по качественному составу органическим веществом и его увеличенными содержаниями, повышенными минерализацией и жесткостью, высокой мутностью, изменением других физико-химических характеристик, выраженным динамичным (в пространстве и во времени) режимом распределения практически всех ингредиентов и показателей, как правило, на фоне их очень высоких значений.

Как уже отмечалось, даже в природных (фоновых) условиях для химического состава речных вод характерны определенные колебания (пространственно-временные изменения концентраций главных ионов, соотношение которых определяет химические тип, группу и класс воды), которые в существенной мере обусловлены характером внутригодовых изменений гидрологического режима рек и, соответственно, минерализации воды [1]. Таким образом, химический состав природных речных вод, определяемый уровнями содержаний и режимом главных ионов, как бы имеет определенную частоту, на которой свободно осциллирует (в физике такую частоту называют собственной частотой системы). Как правило, частота и амплитуда таких колебаний не выходят за некие типичные («нормативные») многолетние показатели, характерные для данного природного района (сле-

дует вспомнить тезис В.И. Вернадского об относительном постоянстве химического состава природных вод в исторический отрезок времени).

В условиях техногенного воздействия наблюдается иная ситуация. Можно сказать, что сточные воды, обладающие собственной частотой химического состава, выступают в качестве внешней силы по отношению к речным водам, при этом частота и амплитуда колебаний (изменений) химического состава сточных вод обычно более высокие, нежели природных вод. Как известно, если частота внешней силы совпадает с одной из собственных частот рассматриваемой системы, то в последней развиваются колебания очень большой амплитуды (в физике такое явление называют резонансом). В нашем случае, т. е. в загрязненных речных водах, это, в конечном счете, приводит к резко неоднородному и не синхронному распределению (поведению) различных компонентов, причем, чем сильнее и интенсивнее техногенное воздействие, тем резче и асинхроннее распределение химических веществ в водах.

При относительно длительном и стабильном поступлении сточных вод, а тем в условиях возрастающей со временем техногенной нагрузки, «раскачивание» химического состава речных вод («гидрохимический резонанс») будет так велико, что приведет вначале к периодическому появлению азональных типов и даже групп речных вод, а затем к полному изменению их химического состава, т. е. при направленной техногенной метаморфизации будет происходить последовательная смена типов, групп и, как конечный результат, класса речных вод. (Не исключено, что при определенных условиях, например, при ликвидации техногенного источника, процесс метаморфизации вод может возобновиться и в обратном направлении.) На всех стадиях формирования гидрохимического режима рек в условиях техногенеза влияние техногенных факторов является, безусловно, определяющим. Природные (в первую очередь, гидрологические) особенности рек могут лишь способствовать усилению или уменьшению того или иного процесса, вызванного техногенезом. Особое значение имеют химические свойства определяющих солевой состав речных вод элементов, их поведение в техногенезе и миграционные способности в условиях окружающей среды. Прежде всего, эти элементы характеризуются чрезвычайно высокой растворимостью, а соединения ионов с низким потенциалом (Cl, Na, K) обладают также значительной миграционной способностью в речных водах. Как отмечалось выше, техногенное воздействие обуславливает заметное увеличение минерализации речной воды. В свою очередь, изменение состава воды соответственно величине минерализации определяется различной растворимостью хлористых, сульфатных и карбонатных солей щелочных и щелочноземельных металлов. Как правило, хлоридные ионы в силу хорошей растворимости солей хлористоводородной кислоты способны достигать наивысших концентраций [1, 12, 15].

Смена преобладающих ионов при увеличении минерализации по схеме $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Na}^+$ и $\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cl}^-$ является одной из важнейших закономерностей состава природных вод. Именно она характерна и для условий техногенеза, обуславливающего поступление в водотоки зна-

чительных масс легкорастворимых солей (особенно хлоридов и натрия). Так, практически любые хозяйственно-бытовые и производственные сточные воды характеризуются высокими содержаниями ионов щелочных металлов, хлоридов, сульфатов (табл. 21).

Таблица 21. Жесткость, общая щелочность, сухой остаток, главные ионы в прошедших очистку сточных водах, мг/л [47]

| Предприятие, производство | Ж | Щ | Сухой остаток | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ | Cl | SO ₄ ²⁻ |
|---------------------------|---------|---------|---------------|------------------|------------------|----------|-------------------------------|
| ТЭЦ | 20 | - | До 2000 | 12 | 8 | 350 | 500 |
| Силикомарганца | 3,8-4,5 | 120-250 | - | 2-8 | 40-49 | 700-1300 | До 3200 |
| Феррохрома | 4,1 | 6,9 | - | 42 | 24,4 | 100 | 160 |
| Свинцовое | 11 | - | До 1000 | До 145 | До 50 | До 110 | До 200 |
| Сернокислотное | 12 | - | До 5000 | - | - | До 350 | До 2500 |
| Фосфоритовой муки | - | - | 2500 | - | - | 400 | 600 |
| Калийных удобрений | 6,5 | 4 | - | - | - | 300 | 200 |
| Кальцинированной соды | - | 43,8 | 150200 | 40000 | - | 101500 | 700 |
| Каустической соды | - | 30-40 | 128080 | 21400 | - | 79500 | 673 |
| Ацетилена | 60 | 62 | - | 140 | 2 | 1800 | 130 |
| Хлора | До 7 | 3 | До 1000 | 250 | 40 | 350 | 250 |
| Лакокрасочное | 8-9 | 0,5 | 80-100 | 4 | 3 | - | - |
| Полиэтилена | - | - | До 2700 | - | - | До 800 | До 1000 |
| Вискозного волокна | 4,5 | - | 2680 | 90 | - | 95 | 1660 |
| Целлофана | - | - | До 4000 | - | - | 80-120 | До 2500 |
| Целлюлозы | - | - | 950 | - | - | 620 | 500 |
| Бумаги для гофрирования | 7 | - | 3650 | - | - | 200 | 1420 |
| Картона | 7 | - | 2930 | - | - | 200 | 540 |
| Льняных тканей | - | 8,2 | 1000 | - | - | 49 | 400 |
| Трикотажное | - | 6-10 | 2000 | - | - | 120 | 540 |
| Мясокомбинаты | 10 | - | 1500 | - | - | - | 500 |
| Рыбокомбинаты | - | - | 4450 | - | - | 1400 | 19 |
| Масложировая | 5-7 | 3-4 | 900 | - | - | 300 | 300 |
| Свеклосахарное | 7,8 | 1,8 | 875 | 98 | 35 | 55 | 15 |
| Машиностроительные | 10 | 4 | 3000 | - | - | 350 | - |
| Гальваническое | - | - | - | - | - | До 1500 | До 1200 |
| Приборостроение | 8-14 | 3-6 | До 2000 | - | - | До 2000 | 50-350 |

Примечание. Ж. – жесткость, мг-экв/л; Щ. – щелочность, мг-экв/л.

Установлено, что нормальное потребление поваренной соли горожанами определяет содержание хлоридов в бытовых сточных водах на уровне 8-9 г в сутки на одного человека. Наряду с увеличением концентраций макрокомпонентов, соединений азота и фосфора в современном речном стоке сейчас фиксируется также направленный рост содержаний главных ионов и биогенных элементов в городских сточных водах, прежде всего, натрия, хлоридов, фосфора, азота (табл. 22, 23).

Хлориды, калий и натрий, а также сульфаты в больших количествах поступают в реки и водоемы при эксплуатации залежей галита и калийных солей. Различные соединения хлора широко применяются в промышленности (химической, текстильной, бумажной и др.); хлориды, натрий, сульфаты, магний, кальций поступают в реки при эксплуатации нефтяных и газовых месторождений (при подъеме на поверхность высоко минерализованных пластовых вод и сбросе сточных вод).

Натрий и его соединения применяются в химической, металлургической, пищевой, текстильной и других отраслях промышленности. В виде селитры он используется как удобрение.

Таблица 22. Рост минерализации сточных вод в системах канализации городов США [32].

| Компонент | Прирост | |
|-----------------------------------------------------|---------------------------------|---------|
| | грамм на душу населения в сутки | мг/л* |
| Хлориды | 10-15 | 50-75 |
| Азот | 5-8 | 25-40 |
| Фосфор | 1-3 | 5-15 |
| Калий | 2-4 | 10-20 |
| Натрий | 10-20 | 50-100 |
| Общая жесткость (в пересчете на CaCO ₃) | 3-5 | 12-20 |
| Общее содержание растворенных веществ | 50-150 | 250-750 |

* Расчетный расход стоков 200 л на душу в сутки.

Таблица 23. Рост минерализации сточных вод в системах канализации городов ЮАР [32].

| Компонент | Прирост | |
|-----------------------------|---------------------------------|--------|
| | грамм на душу населения в сутки | мг/л* |
| Хлориды (в пересчете на Cl) | 4,5-14 | 30-95 |
| Азот | 2,5-15 | 15-100 |
| Фосфор | 0,9-2,3 | 6-15 |
| Калий | 1,5-4,5 | 10-30 |
| Натрий | 5,3-24 | 35-160 |

* Расчетный расход стоков 150 л на душу в сутки.

Сульфаты находят широкое применение в стекольной, бумажной, мыловаренной, текстильной промышленности, в сельском хозяйстве, а также в других сферах человеческой деятельности. Внешение некоторых видов минеральных удобрений заметно увеличивает в почвенных растворах концентрации натрия и хлора. Хлориды калия, натрия и кальция широко используются в городах в составе песчано-солевых противообледенительных смесей, что обуславливает поступление значительных масс макрокомпонентов (особенно Na⁺ и Cl⁻) в почвы и, соответственно, в городские водотоки с поверхностным стоком и при сбрасывании снега в гидросеть. Исследования, выполненные в южной части канадской провинции Онтарио, показали, что концентрации калия и натрия в речных водах и их сток положительно коррелировали со степенью урбанизации водосбора (Hill, 1988).

В естественных условиях лесной зоны ЕТР в составе дождевых вод преобладает гидрокарбонат-ион, затем следует сульфат-ион, хлорид-ион, натрий, кальций, магний; в городских районах указанного региона ведущим макрокомпонентом дождевых вод уже является хлорид-ион, затем следуют натрий, сульфаты, гидрокарбонат-ион, кальций, магний [11]. В городах существенно возрастает и минерализация атмосферных осадков, значительно чаще фиксируется выпадение кислых осадков (частота случаев от 20 до 100%). В снеговом покрове освоенных территорий Московской области содержания сульфат-иона и хлоридов существенно повышены [6, 7]. В снежном покрове Антарктики в слоях, датированных 1941-1967 гг., концентрации натрия составляли 0,0217-0,0261 мкг/г, в слоях 1914-1925 гг. – 0,0162-0,0198 мкг/г [59]. В слоях снега Гренландии, датированных 1788-1845 гг. концентрации сульфа-

тов составляют 47 мкг/кг, а в образцах поверхностного снега в сезон 1974-1975 гг. – 119 мкг/кг [60]. Длительные наблюдения за составом поверхностных вод малых речных бассейнов, входящих в Гидрологическую опорную сеть Геологической службы США и не испытывающих прямого антропогенного воздействия, установили тенденцию роста концентраций сульфатов в последние 15-20 лет, которая отражает интенсивность промышленных выбросов в атмосферу и выпадения на подстилающую поверхность сульфатов [23]. Для водных объектов восточной части Северной Америки установлена причинная взаимосвязь между антропогенными источниками SO₂ и уровнем аэрозолей сульфатов, влажными выпадениями сульфатов и их потоками в водотоках.

Гидрокарбонатные ионы и кальций также вовлекаются в техногенные геохимические потоки, но их концентрация в природных водах во многом определяется подвижным гидрокарбонатно-кальциевым равновесием и ограничивается низкой растворимостью карбонатов кальция. При росте общей минерализации воды содержания гидрокарбонатного иона в ней мало меняется. Концентрация кальция может несколько увеличиваться за счет уменьшения коэффициентов активности с ростом ионной силы раствора. Поэтому, как правило, содержания и сток гидрокарбонатных ионов под влиянием антропогенных факторов практически не изменяются и остаются на природном уровне [30], а если и изменяются, то преимущественно в результате природных процессов (растворение атмосферной и биогенной углекислоты, карбонатных минералов и пр. [17]). Кислотные дожди могут интенсифицировать процессы растворения карбонатных пород на водосборах и, таким образом, способствовать поступлению гидрокарбонат-иона в водах.

Определенную роль в техногенной метаморфизации речных вод играют подземные (напорные) воды. Наиболее ярко она проявляется в тех городах, где такие воды используются для промышленного и хозяйственно-питьевого водоснабжения, что сопровождается метаморфизацией эксплуатируемых подземных вод гидрокарбонатного кальциевого состава и переход их в сульфатные и хлоридные натриевые воды, которые после использования сбрасываются в поверхностные водотоки [20, 52].

Имеющиеся оценки свидетельствуют о том, что техногенный вклад в содержание практически всех главных ионов в речном стоке составляет существенную долю (табл. 24, 25).

Таблица 24. Массопотоки химических элементов р. Москвы за 1985 г., т/год [16]

| Компонент | Створ г. Звенигорода | С территории г. Москвы |
|----------------------------------------------|----------------------|------------------------|
| H ₂ O | 1200 млн. т | 2100 млн. т |
| Na ²⁺ | 11600 | 116300 |
| Ca ²⁺ | 60900 | 146500 |
| Mg ²⁺ | 14200 | 31200 |
| Cl | 16200 | 161600 |
| SO ₄ ²⁻ | 21600 | 151800 |
| HCO ₃ ⁻ | 233000 | 434000 |
| Площадь реализации процесса, км ² | 5000 | 1530 |

Таблица 25. Содержания главных ионов в речном стоке [63]

| Компонент | Концентрация, мг/л | |
|----------------|--------------------|-------------------|
| | Природный фон | Техногенный вклад |
| Натрий | 5,15 | 2,05 |
| Калий | 1,3 | 0,1 |
| Магний | 3,35 | 0,3 |
| Кальций | 13,4 | 1,3 |
| Хлориды | 5,75 | 2,5 |
| Сульфаты | 8,25 | 3,25 |
| Гидрокарбонаты | 52,0 | 1,0 |

Заключение

В настоящее время в хозяйственно освоенных районах идет процесс формирования речных вод, характеризующих своеобразным составом, отличным от состава речных вод, свойственного данному природному региону. Речные воды в условиях техногенеза претерпевают метаморфизацию, что сопровождается переходом наиболее распространенных гидрокарбонатных кальциевых вод в сульфатные и хлоридные воды (с относительным преобладанием в их составе ионов натрия и магния). В целом можно утверждать, что сейчас значительная часть речных вод суши подвержена техногенной метаморфизации, а определенная их часть уже претерпела техногенную (преимущественно прямую) метаморфизацию, т. е. данные процессы имеют регионально-глобальный характер.

Литература

1. *Алекин О.А.* Основы гидрохимии. – Л.: Гидрометеиздат, 1970. – 432 с.
2. Биогеохимические основы экологического нормирования. – М.: Наука, 1993. – 304 с.
3. *Бронфман А.М., Дубинина В.Г., Макарова Г.Д.* Гидрологические и гидрохимические основы продуктивности Азовского моря. – М.: Пищевая промышленность, 1979. – 288 с.
4. *Варенко Н.И., Ковтун Т.Н., Мурзина Т.А.* Изменение химического состава воды реки Самары (Днепровской) под влиянием хозяйственной деятельности // Гидробиологический журнал, 1992, 28, № 5, с. 93-97.
5. *Вернадский В.И.* Избранные сочинения. Т. 4, кн. 2. – М.: Изд-во АН СССР, 1960. – 651 с.
6. *Глазовский Н.Ф., Злобина А.И., Учватов В.П.* Химический состав снежного покрова некоторых районов Верхнеокского бассейна. – Пущино: ИАП АН СССР, 1978. – 28 с.
7. *Глазовский Н.Ф., Злобина А.И., Учватов В.П.* Химический состав снежного покрова некоторых районов Верхнеокского бассейна // Региональный экологический мониторинг. – М.: Наука, 1983, с. 67-86.

8. *Гриненко В.А., Федоров Ю.А.* Исследование взаимосвязи изотопного состава серы сульфатов с химическим составом шахтных вод Восточного Донбасса // *Водные ресурсы*, 1990, № 6, с. 152-162.

9. *Гукмджян С.М., Казарян Б.Г., Казарян З.Х.* К вопросам смешения и самоочищения сточных вод в условиях Армянской ССР // *Тр. Армянского НИИ водных проблем и гидротехники*, 1967, т. 1 (4), с. 38-45.

10. *Денмухаметов Р.Р.* Антропогенное усиление химической денудации и увеличение стока растворенных веществ рек // *Проблемы экологической геоморфологии*. – Белгород: Изд-во БГУ, 2000, с. 132-133.

11. *Джамалов Р.Г., Злобина В.Л.* Влияние хозяйственной деятельности на гидрохимический режим грунтовых вод // *Водные ресурсы*, 1990, № 5, с. 69-74.

12. *Драйвер Дж.* Геохимия природных вод: Пер. с англ. – М.: Мир, 1985. – 440 с.

13. *Елпатьевский П.В., Чудаева В.А., Зазыкина Е.Ф., Аржанова В.С.* Роль техногенного фактора в формировании ионного стока (на примере одной из рек Приморья) // *Геохимия зоны гипергенеза и техническая деятельность человека*. – Владивосток, 1976.

14. *Заиков Г.Е., Маслов С.А., Рубайло В.Л.* Кислотные дожди и окружающая среда. – М.: Химия, 1991. – 144 с.

15. *Зверев В.П.* Роль подземных вод в миграции химических элементов. – М.: Недра, 1982. – 186 с.

16. *Зверев В.П., Путилина В.С., Киселева Н.В.* Количественная оценка локального массопереноса в гидросфере на примере бассейна р. Москвы // *Геоэкология*, 1995, № 5, с. 46-54.

17. *Зенин А.А., Белоусова Н.В.* Гидрохимический словарь. – Л.: Гидрометеиздат, 1988. – 240 с.

18. *Зенин А.А., Проценко А.В.* Режим главнейших ионов р. Волги у г. Волгограда (1957-1958) // *Гидрохим. мат-лы*, 1961, т. 34, с. 32-47.

19. *Израэль Ю.А., Назаров И.М., Прессман А.Я. и др.* Кислотные дожди. – Л.: Гидрометеиздат, 1983. – 206 с.

20. *Кашик С.А., Мазилев В.Н.* Физико-химические модели новейших процессов выветривания. – Новосибирск: Наука, 1987. – 93 с.

21. *Кашина Л.И., Янин Е.П.* Природно-техногенная гиперфторовая биогеохимическая провинция в центральных районах Мордовии (формирование, геохимические особенности, экологические последствия) // *Техногенез и биогеохимическая эволюция таксонов биосферы (Труды Биогеохимической лаборатории, т. 24)*. – М.: Наука, 2003, с. 157-173.

22. *Кашина Л.И., Янин Е.П.* Техногенная метаморфизация общего состава речных вод (особенности и причины) // *Прикладная геохимия. Вып. 6. Экологическая геохимия Москвы и Подмосковья*. – М.: ИМГРЭ, 2004, с. 177-196.

23. Кислотные выпадения: Долговременные тенденции: Пер. с англ. – Л.: Гидрометеиздат, 1990. – 439 с.

24. *Козицкая В.Н.* Ацидификация водоемов и ее экологические последствия (обзор) // Гидробиологический журнал, 1992, 28, № 3, с. 3-13.

25. *Комов В.Т., Лазарева В.И.* Причины и последствия закисления поверхностных вод Северного региона на примере сравнительно-лимнологического исследования озер Дарвинского заповедника // Структура и функционирование экосистем кислотных озер. – СПб.: Наука, 1994, с. 3-30.

26. *Коплан-Дикс И.С., Назаров Г.В., Кузнецов В.К.* Роль минеральных удобрений в эвтрофикации вод суши. – Л.: Наука, 1985. – 181 с.

27. *Кузьмина Н.П., Романова Г.И., Кашкарова Г.П.* Санитарное состояние Москворецкого источника водоснабжения рек // Экологические исследования в г. Москве и Московской области. Состояние водных систем. – М.: ИНИОН РАН, 1992, с. 50-57.

28. *Лазник М.М.* Многолетние колебания выноса химических веществ реками Латвии // Водные ресурсы, 1991, № 5, с. 70-79.

29. *Лазник М.М., Виллигур К.С., Тараната Е.И.* О загрязнении рек Латвии щелочными металлами и хлоридами // Гидрохим. мат-лы, 1987, т. 14, с. 64-69.

30. *Максимова М.П.* Антропогенные изменения ионного стока крупных рек Советского Союза // Водные ресурсы, 1991, № 5, с. 65-69.

31. *Матвеева Л.А., Соколова Е.И., Рождественская З.С.* Экспериментальное изучение выноса алюминия в зоне гипергенеза. – М.: Наука, 1975. – 168 с.

32. *Окун Д.А., Понгис Дж.* Сбор и удаление сточных вод в населенных пунктах: Пер. с англ. – М.: Медицина, 1977. – 328 с.

33. *Пихлак А.* О загрязняющем влиянии Маардуского фосфоритового карьера на воду // Изв. АН ЭССР, сер. биол., 1984, 33, № 3, с. 170.

34. Проблемы экологии Москвы. – М.: Гидрометеиздат, 1992. – 198 с.

35. *Разумов В.А., Тютюнова Ф.И.* Нитритное загрязнение р. Москвы: причины и следствия // Водные ресурсы, 2001, № 3, с. 356-366.

36. Ресурсы поверхностных вод СССР. Верхне-Волжский район. Т. 10, кн. 1. – М.: Гидрометеиздат, 1973. – 476 с.

37. *Рубинова Ф.Э.* Изменение стока р. Сырдарьи под влиянием хозяйственного строительства в ее бассейне // Тр. САРНИГМИ, 1977, вып. 51 (133), с. 18-27.

38. *Сает Ю.Е., Ревич Б.А., Янин Е.П. и др.* Геохимия окружающей среды. – М.: Недра, 1990. – 335 с.

39. *Сафонов В.М.* Физико-химические исследования воды р. Нева // Санитарное состояние реки Невы. – Л.: Аврора, 1967, с. 48-87.

40. Солнцева Н.П. Добыча нефти и геохимия природных ландшафтов. – М.: Изд-во МГУ, 1998. – 376 с.
41. Соровикова Л.М., Синюкович В.Н., Голобокова Л.П., Чубаров М.П. Формирование ионного стока Селенги в современных условиях // Водные ресурсы, 2000, № 5, с. 560-565.
42. Справочник по гидрохимии. – Л.: Гидрометеиздат, 1989. – 391 с.
43. Стеженская И.Н. Тепловое загрязнение вод (обзор зарубежных исследований). // Изв. АН СССР, сер. географ., 1977, № 3, с. 104-112.
44. Стеженская И.Н. Тепловое загрязнение вод (обзор зарубежных исследований) // Гидрологические аспекты урбанизации. – М.: МФГО СССР, 1978, с. 66-71.
45. Структура и функционирование экосистем кислотных озер. – СПб.: Наука, 1994. – 250 с.
46. Тютюнова Ф.И. Гидрогеохимия техногенеза. – М.: Наука, 1987. – 335 с.
47. Укрупненные нормы водопотребления и водоотведения для различных отраслей промышленности. – М.: Стройиздат, 1978. – 590 с.
48. Флоринский М.А., Седова Е.В. Влияние кислотных осадков на агрономические свойства почв и растений // Агрохимия, 1992, № 2, с. 149-158.
49. Хованский А.Д., Бражникова Л.В. Изменение ионного стока Нижнего Дона под влиянием техногенных факторов // Гидрохим. мат-лы, 1987, т. 14, с. 31-41.
50. Хорват Л. Кислотный дождь: Пер. с венг. – М.: Стройиздат, 1990. – 80 с.
51. Циркунов В.В. Некоторые методы определения антропогенного изменения основного солевого состава рек // Тез. докл. 2-й обл. науч. конф. мол. уч. и спец. – Ростов-на-Дону, 1981, с. 174-176.
52. Янин Е.П. Трансформация гидрохимического облика малых водотоков в антропогенных ландшафтах // Методы исследования антропогенных ландшафтов. – Л.: ГО СССР, 1982, с. 98-99.
53. Янин Е.П. Основные тенденции изменения геохимических черт водотоков и водоемов в антропогенных ландшафтах // Динамика географических систем. – М.: Изд-во МГУ, 1983, с. 13-14.
54. Янин Е.П. Трансформация химического состава подземных вод при их эксплуатации для водоснабжения города Саранска // Геологический вестник центральных районов России, 1999, № 1-2, с. 37-41.
55. Янин Е.П. Техногенные речные илы в зоне влияния промышленного города (формирование, состав, геохимические особенности). – М.: ИМГРЭ, 2002. – 100 с.
56. Янин Е.П. Источники и пути поступления загрязняющих веществ в реки промышленно-урбанизированных районов // Научные и технические аспекты охраны окружающей среды, 2002, № 6, с. 2-56.
57. Янин Е.П. Тяжелые металлы в малой реке в зоне влияния промышленного города. – М.: ИМГРЭ, 2003. – 89 с.

58. *Ahl T.* Variability of ionic composition of Swedish lakes and rivers // *Arch. hydrobiol.*, 1980, 89, № 1-2, p. 5-16.
59. *Boutron C., Lorius C.* Trace metals in Antarctic snows since 1914 // *Nature*, 1979, 277, № 5697, p. 551-554.
60. *Busenberg E., Langway C.C.* Levels of ammonium, sulfate, chloride, calcium, and sodium in snow and ice from southern greenland // *J. of Geophys. Res.*, 1979, 84, № 4, p. 1705-1709.
61. *Czerwiński Z., Pracz J.* Chemical composition of surface water on the area for Łomianki commune // *Pol. Ecol. Stud.*, 1987 (1989), 13, № 3-4, p. 365-374.
62. *Förstner U., Wittmann G.T.W.* Metal pollution in the aquatic environment. – Berlin etc.: Springer-Verlag, 1979. – 486 p.
63. *Meybeck M.* Concentrations des aux fluviales en éléments majeurs et apports en solution aux océans // *Rev. geol. dynam. et géogr. phys.*, 1979, 21, № 3, p. 215-246.
64. *Petroni R.V., Serman D.* Contaminacion termica en cursos naturales // *Acta oceanogr. Argent.*, 1979, 2, № 2, p. 119-138.
65. *Pettyjohn W.A.* Chloride contamination in Alum Creek, Central Ohio // *Ground Water*, 1975, 13, № 4, p. 332-339.