

Фізико-хімічні методи очищення води. Керування водними ресурсами

Підручник — результат спільної роботи партнерів з восьми університетів, що беруть участь у міжнародному проєкті «Водна Гармонія». Підручник містить як теоретичну, так і практичну інформацію, а також національні, регіональні та міжнародні наукові й статистичні дані. Підручник буде корисний студентам і аспірантам, а також фахівцям і професіоналам в області водопідготовки й очищення стічних вод.



Проект «Водна Гармонія»
www.waterh.net

Мета проєкту: Гармонізація навчальної підготовки фахівців з водної тематики.

У написанні підручника приймали участь наступні університети:

- Національний технічний університет України
«Київський Політехнічний Інститут»
Київ, Україна
- Норвезький університет природничих наук
Ос, Норвегія
- Білоруський державний технологічний університет
Мінськ, Білорусь
- Гірничо-металургійний інститут Таджикистану
Чкаловськ, Таджикистан
- Національний університет водного господарства та природокористування
Рівне, Україна
- Український державний хіміко-технологічний університет
Дніпропетровськ, Україна
- Черкаський державний технологічний університет
Черкаси, Україна
- Південно-Казахстанський державний університет ім. М. Ауєзова
Шимкент, Казахстан



Фізико-хімічні методи очищення води.
Керування водними ресурсами

Проект
«Водна Гармонія»

Фізико-хімічні методи очищення води. Керування водними ресурсами

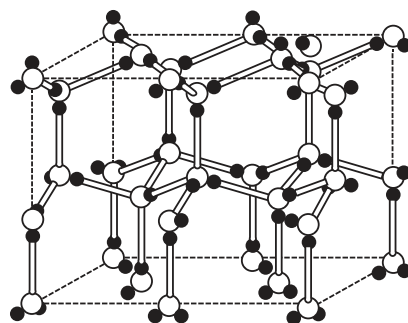
Під редакцією І.М. Астреліна та Х. Ратнавірц
Проект «Водна Гармонія», 2015



ФІЗИКО- ХІМІЧНІ

МЕТОДИ ОЧИЩЕННЯ ВОДИ

КЕРУВАННЯ ВОДНИМИ РЕСУРСАМИ



Water Harmony Project
2015

Автори:

І. Астрелін, Є. Герасимов, А. Гіроль, М. Гіроль, Л. Єщенко, М. Жекєєв, І. Косогіна, А. Лихачева, З. Малецький, В. Марцуль, Т. Мітченко, Е. Орестов, Е. Оролбаєв, І. Потравний, З. Разиков, Х. Ратнавіра, О. Сангінова, Р. Смотраєв, Г. Столяренко, Н. Толстопалова, І. Тромбицький, Н. Фоміна.

Рецензенти:

Олександр Півоваров, д. т. н., професор, ректор Українського державного хіміко-технологічного університету, Дніпропетровськ;

Олег Дормешкін, д. т. н., професор, проректор Білоруського державного технологічного університету;

Рустам Азізов, д. т. н., професор, віце-президент Академії наук Республіки Таджикистан.

Цей підручник – результат спільної роботи партнерів з восьми університетів, що беруть участь у міжнародному проєкті «Водна Гармонія». Містить як теоретичну, так і практичну інформацію, а також національні, регіональні та міжнародні наукові й статистичні дані.

Підручник буде корисним студентам і аспірантам, а також спеціалістам та професіоналам в галузі водопідготовки й очищення стічних вод.

Authors:

I. Astrelin, E. Gerasimov, A. Hirol, M. Hirol, L. Eshchenko, M. Zhekeyev, I. Kosogina, A. Lihacheva, Z. Maletskyi, V. Martcul, T. Mitchenko, Y. Orestov, E. Orolbaev, I. Potravnyi, Z. Razykov, H. Ratnaweera, O. Sanginova, R. Smotraiev, H. Stolyarenko, N. Tolstopalova, I. Trombitsky, N. Fomina.

Reviewers:

Oleksandr Pivovarov, Doctor of Engineering, Professor, Rector of Ukrainian State University of Chemical Technology;

Oleg Dormeshkin, Doctor of Engineering, Professor, Vice-rector of Belarusian State Technological University;

Rustam Azizov, Doctor of Engineering, Vice-president of Academy of Science Republic of Tajikistan.

This textbook is a result of the cooperative work of partners from eight universities that take part in international project “Water Harmony”. The textbook includes both theoretical and practical information, furthermore national, regional and international statistical data.

This textbook is useful for students and graduated students as well as for specialists and professionals in water and wastewater treatment.

ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА	XIII
ПОДЯКА	XVI
ВСТУП	XVIII

Глава 1. ВОДА В БІОСФЕРІ ТА ЖИТТІ ЛЮДИНИ..... 1

1.1. ФІЗИЧНІ ТА ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ВОДИ.....	2
1.2. ВОДА В ПРИРОДІ	15
1.2.1. Водні ресурси у світі, Європі, Норвегії та в Середній Азії	15
1.2.1.1. Водні ресурси у світі.....	15
1.2.1.2. Водні ресурси Європи	17
1.2.1.3. Водні ресурси Норвегії.....	20
1.2.1.4. Водні ресурси України	22
1.2.1.5. Водні ресурси Республіки Білорусь.....	23
1.2.1.6. Водні ресурси Республіки Казахстан.....	25
1.2.1.7. Водні ресурси Республіки Таджикистан	31
1.2.1.8. Водні ресурси Киргизької Республіки	37
1.2.1.9. Водні ресурси Російської Федерації.....	40
1.2.1.10. Водні ресурси Республіки Молдова	42
1.2.2. Кругообіг води в природі	46
1.2.3. Хімія гідросфери.....	50
1.2.3.1. Характеристика процесів, що відбуваються в природних водах	50
1.2.3.2. Кисотно-основні рівноваги в природних водах	59
1.2.3.3. Окисно-відновні процеси в гідросфері.....	65
1.2.3.4. Вільні радикали в природних водах	76
1.2.3.5. Важкі метали в природних водах.....	85
1.2.3.6. Процеси самоочищення в природних водах.....	94
1.2.3.7. Загальний стан природних вод	102
1.2.3.7.1. Загальний стан природних вод у світі	102
1.2.3.7.2. Загальний стан природних вод в Європі.....	103
1.2.3.7.3. Загальний стан природних вод у Норвегії	103

1.2.3.7.4. Загальний стан природних вод в Україні	106
1.2.3.7.5. Загальний стан природних вод Республіки Білорусь.....	110
1.2.3.7.6. Загальний стан природних вод Республіки Казахстан	111
1.2.3.7.7. Загальний стан природних вод Республіки Таджикистан	113
1.2.3.7.8. Загальний стан природних вод Киргизької Республіки	114
1.2.3.7.9. Загальний стан природних вод Російської Федерації	116
1.2.3.7.10. Загальний стан природних вод Республіки Молдова	120
1.3. РОЛЬ ВОДИ В ЖИТТІ ЛЮДИНИ	126
1.4. РОЛЬ ВОДИ У ВИРОБНИЧІЙ ДІЯЛЬНОСТІ	130
1.5. ВОДНІ ПРОБЛЕМИ	134
1.5.1. Водні проблеми у світі	134
1.5.2. Водні проблеми в Європі.....	138
1.5.3. Водні проблеми Норвегії	141
1.5.4. Водні проблеми Україні	143
1.5.5. Водні проблеми Республіки Білорусь	144
1.5.6. Водні проблеми Республіки Казахстан.....	145
1.5.7. Водні проблеми Республіки Таджикистан.....	145
1.5.8. Водні проблеми Киргизької Республіки	149
1.5.9. Водні проблеми Російської Федерації.....	150
1.5.10. Водні проблеми Республіки Молдова.....	151
ЗАПИТАННЯ ДО ГЛАВИ 1	153
ПРИКЛАДИ ТА ЗАДАЧІ ДО ГЛАВИ 1	156

Глава 2. ОСНОВИ КЕРУВАННЯ ВОДНИМИ РЕСУРСАМИ 161

2.1. ПОНЯТТЯ ПРО ВОДНЕ ГОСПОДАРСТВО	163
2.2. ВОДНІ РЕСУРСИ (ВОДНЕ ГОСПОДАРСТВО) ЯК ОБ'ЄКТ УПРАВЛІННЯ.....	166
2.2.1. Регламентуюча і законодавча база контролю та управління водними ресурсами.....	169
2.2.2. Принципові положення європейської та національних систем моніторингу природних вод.....	175
2.2.2.1. Принципові положення європейської системи моніторингу природних вод	175

2.2.2.2. Принципиальные положения норвежской системы мониторингу природных вод	176
2.2.2.3. Основні положення системи моніторингу природних вод в деяких країнах Співдружності Незалежних Держав.....	177
2.2.2.4. Моніторинг якості природних вод для купання (рекреації).....	179
2.2.2.5. Правове регулювання охорони та використання водних ресурсів	180
2.2.2.6. Поняття про моніторинг і про контроль водоспоживання та водовідведення	180
2.2.2.7. Екологічний облік і контроль за водоспоживанням та водовідведенням	181
2.2.2.7.1. Екологічний облік і контроль за водоспоживанням та водовідведенням у світі.....	180
2.2.2.7.2. Екологічний облік і контроль за водоспоживанням та водовідведенням ЄС	183
2.2.2.7.3. Екологічний облік і контроль за водоспоживанням та водовідведенням у Норвегії.....	184
2.2.2.7.4. Загальні відомості про контроль водовідведення (скидання стічних вод) в країнах СНД	185
2.2.3. Нормування водоспоживання та водовідведення	187
2.2.3.1. Принципові положення загальної системи гігієнічного нормування екологічних факторів	187
2.2.3.2. Гігієнічне регламентування якісних і кількісних показників питної води.....	192
2.2.3.3. Гігієнічне регламентування хімічних речовин у природних водах	201
2.3. НОРМУВАННЯ СКИДІВ ХІМІЧНИХ РЕЧОВИН У ВОДНІ ОБ'ЄКТИ	207
2.4. ПОКАЗНИКИ ВЗАЄМНОГО ВПЛИВУ ТЕХНОГЕННИХ ФАКТОРІВ НА ОБ'ЄКТИ ВОДНОГО ГОСПОДАРСТВА	217
2.5. ОСНОВИ ПРОЕКТУВАННЯ СИСТЕМ ВОДОПОСТАЧАННЯ ТА ВОДОВІДВЕДЕННЯ	224
2.5.1. Системи і схеми водопостачання.....	224
2.5.2. Питоме водоспоживання	226
2.5.3. Режим водоспоживання, визначення розрахункових витрат води і необхідних напорів у населеному пункті	227
2.5.4. Джерела водопостачання	229
2.5.5. Водозабірні споруди	231

2.5.6. Насоси та насосні станції	233
2.5.7. Зовнішні мережі та споруди систем водовідведення	234
2.6. БАСЕЙНОВЕ УПРАВЛІННЯ ВОДНИМИ РЕСУРСАМИ. ДОСВІД ВПРОВАДЖЕННЯ БАСЕЙНОВОГО УПРАВЛІННЯ У СВІТІ.....	241
2.7. ІНТЕГРОВАНЕ УПРАВЛІННЯ ВОДНИМИ РЕСУРСАМИ.....	247
2.8. ОХОРОНА ВОДНИХ РЕСУРСІВ.....	255
2.9. ТЕХНІЧНІ АСПЕКТИ ТА ПРАКТИЧНА РЕАЛІЗАЦІЯ УПРАВЛІННЯ ВОДНИМИ РЕСУРСАМИ.....	259
ЗАПИТАННЯ ДО ГЛАВИ 2	261
ПРИКЛАДИ ТА ЗАДАЧІ ДО ГЛАВИ 2.....	264

Глава 3. ПРОЦЕСИ Й АПАРАТИ ПІДГОТОВКИ ТА ОЧИЩЕННЯ ВОДИ.....271

3.1. КЛАСИФІКАЦІЯ ДОМІШОК ВОДИ Й ОСНОВНІ МЕТОДИ ЇХ ВИДАЛЕННЯ	273
3.2. КЛАСИФІКАЦІЯ Й КОНСТРУКЦІЇ РЕШІТОК І ПІСКОВЛОВЛЮВАЧІВ.....	278
3.3. ОСАДЖЕННЯ.....	283
3.3.1. Теоретичні основи процесу осадження.....	283
3.3.2. Класифікація й конструкції відстійників.....	286
3.3.3. Осадження під дією відцентрової сили	291
3.3.4. Узагальнений метод розрахунку первинних відстійників	293
3.3.5. Інтенсифікація процесу освітлення стічних вод	295
3.4. ФІЛЬТРУВАННЯ	300
3.5. ФЛОТАЦІЯ	311
3.5.1. Область застосування методу	311
3.5.2. Фізико-хімічні основи флотації.....	311
3.5.3. Основні види технологічних схем та апаратне оформлення флотації	314
3.6. ХІМІЧНА КОАГУЛЯЦІЯ.....	319
3.6.1. Вступ	319
3.6.2. Визначення й ключові терміни	320
3.6.3. Стійкість колоїдних систем	320
3.6.4. Механізм коагуляції	322
3.6.4.1. Механізми видалення частинок.....	322
3.6.4.2. Механізми видалення фосфатів	323

3.6.4.3. Природні органічні речовини	326
3.6.5. Коагулянти й флокулянти. Неорганічні коагулянти.....	326
3.6.6. Вплив різних чинників на процеси гетерокоагуляційного очищення	331
3.6.7. Доза коагулянту.....	332
3.6.8. Органічні коагулянти.....	333
3.6.9. Флокулянти.....	333
3.6.10. Практичне застосування процесів коагуляції	334
3.7. АДСОРБЦІЯ	336
3.7.1. Основні поняття й визначення.....	336
3.7.2. Область застосування методу	338
3.7.3. Види та основні характеристики сорбентів й адсорбційних процесів.....	339
3.7.4. Схеми адсорбційних установок	343
3.7.5. Регенерація сорбентів	346
3.8. ІОННИЙ ОБМІН.....	348
3.8.1. Вступ	348
3.8.2. Іоніти	349
3.8.3. Фізико-хімічні основи іонного обміну	355
3.8.3.1. Іонообмінна рівновага	356
3.8.3.2. Кінетика іонного обміну.....	358
3.8.3.3. Динаміка іонного обміну	359
3.8.4. Основні іонообмінні процеси та технології.....	361
3.8.4.1. Пом'якшення	363
3.8.4.2. Демінералізація.....	364
3.8.4.3. Спеціальні іонообмінні процеси та технології	365
3.9. МЕМБРАННІ ПРОЦЕСИ	369
3.9.1. Мембрани й мембранні елементи.....	370
3.9.2. Мікро- та ультрафільтрація	373
3.9.3. Нанофільтрація та зворотний осмос	380
3.9.4. Забруднення мембран і методи боротьби з ним.....	389
3.9.4.1. Забруднення мембран мікро- та ультрафільтрації	389
3.9.4.2. Забруднення мембран нанофільтрації та зворотного осмосу	390
3.9.5. Застосування мембранних технологій.....	393
3.10. ОКИСНІ МЕТОДИ.....	396
3.10.1. Окиснення киснем повітря.....	397
3.10.2. Хлор і його сполуки.....	398
3.10.3. Озонування.....	400
3.10.4. Сполуки марганцю	405

3.10.5. Пероксид водню.....	406
3.10.6. Фотокаталітичні методи	407
3.10.7. Каталітичне спалювання стічних вод	408
ЗАПИТАННЯ ДО ГЛАВИ 3	410
ПРИКЛАДИ ТА ЗАДАЧІ ДО ГЛАВИ 3.....	415

Глава 4. ТИПОВІ ПРИЙОМИ ТА МЕТОДИ ОЧИЩЕННЯ ВОДИ.....419

4.1. ТИПОВІ ПРИЙОМИ ТА МЕТОДИ ПІДГОТОВКИ ПИТНОЇ ВОДИ	421
4.1.1. Основні підходи до вибору прийомів і методів очищення води.....	421
4.1.2. Джерела води для водопостачання.....	423
4.1.3. Методи очищення у водопостачанні.....	425
4.1.3.1. Процеси дезінфекції	425
4.1.3.2. Процеси загального очищення	427
4.1.3.3. Апаратурне оформлення й технологічні схеми очищення стічних вод від забруднювачів	428
4.2. ТИПОВІ ПРИЙОМИ Й МЕТОДИ ОЧИЩЕННЯ ПРОМИСЛОВИХ І ПОБУТОВИХ СТІЧНИХ ВОД.....	432
4.2.1. Основні підходи до вибору прийомів і методів очищення стічних вод	432
4.2.1.1. Організація відведення стічних вод.....	432
4.2.2. Склад стічних вод	435
4.2.2.1. Вибір методів і способів очищення	435
4.2.2.2. Склад побутових стічних вод	435
4.2.2.3. Склад промислових стічних вод	437
4.2.2.4. Поверхневі стічні води	437
4.2.3. Типові прийоми й методи очищення промислових і побутових стічних вод.....	438
4.2.4. Механічне очищення	439
4.2.5. Хімічне й фізико-хімічне очищення	441
4.2.6. Біологічне очищення.....	446
4.2.7. Висновок	450
4.3. НОРМУВАННЯ СКИДАНЬ СТІЧНИХ ВОД.....	451
4.4. АПАРАТУРНЕ ОФОРМЛЕННЯ Й ТЕХНОЛОГІЧНІ СХЕМИ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД ВІД ЗАБРУДНЮВАЧІВ (ПОЛЮТАНТІВ).....	454
4.4.1. Загальні підходи до побудови (вибору) схем й апаратурного оформлення очищення стічних вод.....	454

4.4.2. Апаратурне оформлення й технологічні схеми очищення побутових і комунальних стічних вод.....	458
4.4.2.1. Спорудження малої каналізації.....	459
4.4.2.2. Технологічні схеми очищення побутових і комунальних стічних вод	461
4.4.3. Технологічні схеми очищення промислових стічних вод	465
4.5. ХАРАКТЕРНІ (ТИПОВІ) НЕПОЛАДКИ В РОБОТІ СХЕМ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД І МЕТОДИ ЇХ УСУНЕННЯ	470
4.5.1. Первинні відстійники.....	470
4.5.2. Відстійник	471
4.5.3. Механічні фільтри.....	472
4.5.4. Флотаційні системи.....	472
4.5.5. Коагуляція	473
4.5.6. Іонообмінні фільтри	474
4.5.7. Зворотноосмотичне устаткування.....	474
4.5.8. Мембранні системи	475
4.5.9. Сорбційні фільтри	477
4.6. ОБРОБЛЕННЯ, ЗНЕШКОДЖЕННЯ, ВИДАЛЕННЯ, УТИЛІЗАЦІЯ ОСАДІВ СТІЧНИХ ВОД.....	478
4.6.1. Вступ	478
4.6.2. Склад і властивості осадів.....	480
4.6.3. Оброблення осадів	484
4.6.3.1. Кондиціонування осадів	484
4.6.3.2. Ущільнення й зневоднення осадів	487
4.6.3.2.1. Ущільнення осадів.....	487
4.6.3.2.2. Механічне зневоднення.....	490
4.6.3.2.3. Мулові майданчики.....	495
4.6.3.3. Стабілізація осадів	498
4.6.4. Використання, утилізація, захоронення осадів.....	500
4.6.4.1. Використання осадів	500
4.6.4.2. Захоронення осадів	506
4.6.4.3. Спалювання осадів	508
4.6.4.4. Використання осадів як вторинної сировини.....	508
ЗАПИТАННЯ ДО ГЛАВИ 4	510

Глава 5. НОВІ ТЕНДЕНЦІЇ Й РОЗРОБКИ В ТЕХНОЛОГІЯХ ВОДОПІДГОТОВКИ ТА ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД 515

5.1. ЧИННИКИ, ЩО ВПЛИВАЮТЬ НА ТЕХНОЛОГІЧНИЙ РОЗВИТОК	517
5.1.1. Політичні й фінансові чинники	517

5.1.2. Соціальні та економічні чинники	518
5.1.3. Екологічні чинники	519
5.2. РОЗДІЛОВІ ТЕХНОЛОГІЇ	521
5.2.1. Фільтрація через зернисте завантаження	521
5.2.2. Фільтрація на мікроситах і тканинах	523
5.2.3. Флотація.....	524
5.2.4. Фільтрація й флотація в циркуляційній системі.....	525
5.2.5. Осадження зависей.....	526
5.3. НОВІ НАПРЯМИ В ІОННОМУ ОБМІНІ	529
5.3.1. Електродеіонізація	529
5.3.2. Гібридні сорбенти на основі іонітів	530
5.3.3. Комплексні фільтрувальні завантаження	532
5.4. МЕМБРАННІ ТЕХНОЛОГІЇ	534
5.4.1. Прямий осмос	534
5.4.2. Синтез мембран	535
5.4.3. Мембранний біореактор	536
5.4.4. Боротьба з відкладеннями.....	537
5.5. ПРОЦЕС КОАГУЛЯЦІЇ	539
5.5.1. Основні тенденції й напрями в коагуляції	539
5.5.2. Контроль за технологічними процесами.....	540
5.6. ОКИСНА ДЕСТРУКЦІЯ ЗАБРУДНЮВАЛЬНИХ РЕЧОВИН ПРИРОДНИХ І СТИЧНИХ ВОД.....	542
5.6.1. Фотокаталітичне окиснення	542
5.6.2. Комбіноване електрохімічне окиснення	543
5.6.3. Надкритичне водне окиснення	544
5.7. ЕЖЕКЦІЙНО-ЦИКЛОННА ФЛОТАЦІЯ	546
5.8. ТЕНДЕНЦІЇ — ВИСНОВКИ.....	548
ЛІТЕРАТУРА ДО ГЛАВИ 5	548
ЗАПИТАННЯ ДО ГЛАВИ 5	550

Глава 6. СПОСТЕРЕЖЕННЯ, КОНТРОЛЬ, МОДЕЛЮВАННЯ ТА ОПТИМІЗАЦІЯ ПРОЦЕСІВ ВОДОПІДГОТОВКИ І ОЧИЩЕННЯ СТИЧНИХ ВОД.....553

6.1. СПОСТЕРЕЖЕННЯ ЗА ПРОЦЕСАМИ	554
6.2. ВИМІРЮВАННЯ ЯКОСТІ ВОДИ В РЕЖИМІ РЕАЛЬНОГО ЧАСУ.....	555

6.2.1. Переваги моніторингу якості води в режимі реального часу	555
6.2.2. Основні принципи вимірювання в режимі реального часу	555
6.2.2.1. Автоаналізатори на основі колориметричних методів	557
6.2.2.2. Пряме вимірювання без хімічних реактивів.....	557
6.2.2.3. Іон-селективні електроди (ICE)	557
6.2.2.4. Інші методи вимірювання	557
6.2.2.5. Віртуальні датчики	558
6.3. МОДЕЛЮВАННЯ ТА ОПТИМІЗАЦІЯ ПРОЦЕСІВ ВОДОПОСТАЧАННЯ Й ВОДОВІДВЕДЕННЯ.....	560
6.3.1. WEAP — програма моделювання для управління водними ресурсами.....	565
6.3.1.1. Можливості системи WEAP.....	566
6.3.1.2. Підхід у системі WEAP	567
6.3.1.3. Приклади аналізу сценаріїв за допомогою WEAP ...	567
6.3.1.4. Доступ до програми моделювання WEAP	568
6.3.2. SIMEAU — програма моделювання процесів водопідготовки.....	568
6.3.2.1. Можливості системи SIMEAU	569
6.3.2.2. Доступ до програми моделювання SIMEAU	570
6.3.3. STOAT — програма моделювання процесів очищення стічних вод.....	570
6.3.3.1. Можливості системи STOAT	570
6.3.3.2. Можливості використання STOAT.....	571
6.3.3.3. Доступ до програми моделювання STOAT	571
6.4. ТЕХНОЛОГІЧНИЙ КОНТРОЛЬ І КЕРУВАННЯ ПРОЦЕСАМИ ВОДОПОСТАЧАННЯ Й ВОДОВІДВЕДЕННЯ	572
ЛІТЕРАТУРА ДО ГЛАВИ 6	575
ЗАПИТАННЯ ДО ГЛАВИ 6	576

ПЕРЕДМОВА

Велика кількість води на планеті оманлива — менше 0,003 % доступно для наших побутових, промислових та інших потреб. Ця обмежена кількість нерівномірно і несправедливо розподілена серед нинішнього населення, яке сягає 7 мільярдів. Крім того, вода витрачається даремно, забруднюється, використовується нераціонально і не цінується в багатьох частинах світу. Таким чином, буде правильно сказати, що майбутнє людства і всієї планети залежить від того, як ми зможемо подбати про цей цінний і дефіцитний ресурс.

Інженерам і екологам належить ключова роль у керуванні водними ресурсами. Ми повинні багато чому навчитися один в одного, не витрачати час і ресурси даремно та почати спільно діяти для нашого спільного майбутнього. Група професіоналів з водної тематики з восьми університетів різних країн: України, Білорусі, Казахстану, Таджикистану та Норвегії, у 2011 році вирішила розпочати спільну роботу з обміну знаннями щодо керування водними ресурсами і технології очищення води для підвищення якості навчання студентів профільних спеціальностей. Унікальний проект — “Водна Гармонія” — народився з метою узгодження навчальних програм з водних спеціальностей у цих університетах.

Цей підручник є одним із результатів діяльності проекту “Водна Гармонія”. Професори з восьми університетів працювали разом для створення підручника, який може бути використаний не тільки студентами, аспірантами, викладачами, науковцями, фахівцями-практиками країн-учасниць, а й на міжнародному рівні. Ми вважаємо, що ця книга — цінне доповнення до вже використовуваної спеціальної, навчальної та довідкової літератури в цій галузі. У ній також наведено інформацію щодо деяких специфічних особливостей регіонів і країн, що робить книгу цінною для політиків і професіоналів, орієнтованих на вирішення національних і міжнародних проблем водних ресурсів. Цей підручник доступний на п’яти мовах. Більша частина книги буде доступна також в електронному варіанті для забезпечення більш широкого розповсюдження.

Підручник охоплює теми, пов’язані з керуванням водними ресурсами, а також з фізико-хімічними методами видалення забруднювачів, що використовуються у водопостачанні та в процесах очищення стічних вод. Нашою метою є створення комплексного підручника в майбутньому — додавання опису інших використовуваних методів очищення води.

Цей підручник створений натхненною працею багатьох фахівців з восьми університетів. Величезна фінансова підтримка надана урядом Норвегії через Норвезький центр міжнародного співробітництва в освіті, що дозволило втілити цей проект у реальність.

Студент Ви чи професіонал, ми вважаємо, що ця книга вдосконалисть Ваші знання і посилить любов до водної професії. Ми сподіваємося на постійне поліпшення якості цього підручника і цінуємо Ваші коментарі та пропозиції з цього приводу.

Ігор Михайлович Астрелін

д. т. н., професор,
декан хіміко-технологічного
факультету Національного
технічного університету України
“Київський політехнічний інститут”,
заслужений діяч науки і техніки
України, Україна

Харша Ратнавіра

д. т. н., професор,
голова наукової ради
Інституту математичних наук
і технологій Норвезького
університету природничих
наук,
Норвегія

post@waterh.net
Вересень 2015

FOREWORD

Although the water is abundant at first thought, only $< 0.003\%$ is available for our domestic, industrial and other uses. That limited amount unevenly and unfairly distributed among the current population of about 7 billion people. Not only that, the water is wasted, polluted, unsustainably used and unappreciated in many parts of the world. Thus, it is correct to say that the future of the humanity and the world depends on how we manage to take care of this valuable, scarce resource.

Engineers and environmentalists have a key role in managing water for the future. There is lot to learn from each other, not to waste time or resources and to launch joint activities for our common future. A group of water professionals from eight universities from Ukraine, Belorussia, Kazakhstan, Tajikistan and Norway in 2011 decided to work together on sharing knowledge on water management and treatment for the benefit of their future graduates. A unique collaboration project – Water Harmony – was born with the objective of harmonising water related graduate education in their universities.

This textbook is one of the products developed during the Water Harmony project. A team of professors from eight universities work together to compile a textbook which can be used not only by the graduate students of participating countries, but also internationally. We believe that this book is a valuable addition to the exiting reference literature in the field, and it also brings specific aspects of regions and countries making it suitable both for students and professionals focusing on national and international carriers in Water. This textbook will be available in 5 languages. Most parts of the book will also be available in electronic form to secure wider access.

This textbook covers water resources management, as well as physico-chemical methods of treatments used in water supply and wastewater treatment. Our ambition is to expand this in the future include all treatment methods, so it will be a comprehensive textbook.

This textbook would not have been possible produce without the tireless inputs from many professionals from the eight universities. The generous financial support provided by the Norwegian government through the Norwegian Center for International Cooperation in Education has made this task a reality.

Whether you are a student or a professional, we hope this book will enhance your knowledge and love for the profession of water. We hope to continuously improve the quality of this textbook and appreciate receiving your comments and suggestion in this process.

Igor Mikhailovich Astrelin

Doctor of Engineering,
Professor, Dean Chemical-Technological
faculty National Technical University of
Ukraine “Kyiv Polytechnic Institute”,
honored worker of science
and technology of Ukraine, Ukraine

Harsha Ratnaweera

Doctor of Engineering, Professor,
Head of the Academic Council
Department of Mathematical
Sciences and Technology Norwegian
University of Life Sciences, Norway

post@waterh.net
September 2015

ПОДЯКА

Підручник підготовлений інтернаціональним авторським колективом фахівців у галузі керування водними ресурсами, водопідготовки й очищення стічних вод.

Наталія Толстопалова, Ольга Сангінова та Ірина Косогіна проводили оперативну редакцію текстів і аналіз усіх матеріалів, наданих командою основних авторів. Ігор Астрелін і Харша Ратнавіра є редакторами цієї книги.

Сергій Шийка і Стіан Сессіон відформатували рисунки в підручнику, у той час як Наталія Сівченко, Кая Бінг і Лелум Манамперума сприяли у виправленні помилок і логістиці.

Анжела Корженівська зробила верстку, а Ірина Чубко займалася коректурою підручника.

Грід-Арендал-ЮНЕП, Європейське екологічне агентство (ЕЕА), деякі національні агентства та агентства ООН, а також багато інших організацій люб'язно дозволили нам використовувати їхні рисунки та інші матеріали в цьому підручнику. Сергій Шийка підготував дизайн обкладинки за фотографіями Юрія Калашнікова.

Борд Хеклан і колеги з Норвезького Центру Міжнародного Співробітництва в Освіті (SIU) організували програму «Євразія» і надали щедрі фінансову підтримку всього проекту за підтримки уряду Норвегії.

Алмагуль Кадірбаєва, Володимир Куликович, Далержон Ходжібаєв, Джамшед Шерматов, Лаура Айкозова, Наталія Фоміна, Ра'но Турсунбоева і Роман Смотраєв сприяли перекладу книги з російської – українською, білоруською, казахською і таджицькою мовами.

Деякі матеріали, використані в цьому підручнику, були надані студентами, магістрами та аспірантами, які проводили дослідження з водної тематики.

Багато фахівців зробили цінні внески для втілення цього підручника в реальність, і ми шкодуємо, що не маємо можливості згадати їх усіх особисто. Ми цінуємо внесок у цей проект наших колег з таких університетів:

- Національний технічний університет України «Київський Політехнічний Інститут», Київ, Україна;
- Норвезький університет природничих наук, Ос, Норвегія;
- Білоруський державний технологічний університет, Мінськ, Білорусь;
- Гірничо-металургійний інститут Таджикистану, Чкаловськ, Таджикистан;
- Національний університет водного господарства та природокористування, Рівне, Україна;
- Український державний хіміко-технологічний університет, Дніпропетровськ, Україна;

- Черкаський державний технологічний університет, Черкаси, Україна;
- Південно-Казахстанський державний університет ім. М. Ауезова, Шимкент, Казахстан.

Реалізація цього підручника стала можливою завдяки проекту “Водна Гармонія”, який був ініційований професорами Харшою Ратнавірою та Ігорем Астрелінім. Роман Смотраєв координував Євразійське співробітництво проекту при підтримці Михайла Бурмістра, ректора Українського державного хіміко-технологічного університету, Дніпропетровськ.

Ми також дякуємо всім колегам проекту Водна Гармонія, які зробили свій внесок в успіх цього підручника, у тому числі Андрію Громику, Арве Хейстаду, Віктору Геводу та Музафару Юнусову.

Автори вдячні рецензентам за перегляд рукопису і зроблені при цьому цінні зауваження та рекомендації, які були прийняті із вдячністю. Автори висловлюють подяку Т.Є. Мітченко, А.К. Запольському за допомогу в підборі матеріалів та їх обговоренні.

Усім Вам, хто сприяв цьому виданню різними способами, величезна подяка за Вашу участь у підготовці підручника.

Сподіваємося, що проведена авторським колективом робота буде оцінена всіма читачами!

Авторський колектив

ВСТУП

Роль води на планеті Земля

Вода — ось першооснова всього суцього. З води річі зароджуються на самому початку і в неї перетворюються при остаточному знищенні, причому першооснова залишається незмінною, а змінюється лише її стан.

Фалес Мілетський
(VII–VI століття до нашої ери)

У всьому всесвіті складно знайти більш унікальний феномен, ніж вода. Приймаючи різні форми і володіючи нескінченно різноманітними властивостями, вона тим чи іншим чином впливає на наше життя, першоджерелом якої є. Вода здатна створювати, рівно, як і руйнувати; бути джерелом як міцного здоров'я, так і небезпечних хвороб; очищати тіло, розум і дух, але в той же час нести смерть.

Не дивно, що ще предки багатьох народів підносили воду як божество, передаючи традиції глибокої поваги до неї з покоління в покоління. З самого народження люди привчалися цінувати воду, не говорити поблизу неї лайливих слів, не забруднювати її. Щоб напиться, чоловіки знімали, на знак вшанування, як і перед хлібом, головний убір, а жінки одягали чисту сукню, збираючись по воду. Ці дії були так само природні, як вдих і видих.

Сьогодні ж ми все більше сприймаємо воду як належне, знаючи, що вона завжди поруч. Здається, що так буде завжди, адже всім відомо, що більше дві третіх поверхні Землі займає вода. Ось тільки придатною для пиття — всього близько одного відсотка, та й ця цифра неухильно зменшується.

Вода — дорогоцінний, а точніше — безцінний, дар природи, що забезпечує існування всього живого і самого життя на Землі. Дійсно, значення води для існування життя на землі переоцінити неможливо. Вчені вважають, що саме Світовий океан є колискою життя. Не випадково Антуан де Сент-Екзюпері написав про воду: «Не можна сказати, що ти необхідна для життя: ти — саме життя ... Ти найбільше багатство у світі!»

Вода протягом тисячоліть поїла і годувала людство. Вона дозволяє освоювати нові землі і змушує цвісти пустелі. Цивілізації Єгипту, Середньої Азії, Індії та багатьох інших регіонів Землі розвивалися завдяки досконалим для того часу системам водопостачання. Водні шляхи об'єднують народи і материки, давали і дають можливість здійснювати великі географічні відкриття. Вода належить до тих великих стихій природи, які з давніх часів вражали уяву людей. Вони бачили в ній першооснову

всього існуючого на Землі, їй поклонялися як всемогутньому божеству що дарує життя, їй боялися як невідому і небезпечну силу, їй приписували магічні властивості. У відважних стародавніх мореплавців — греків бог моря Посейдон вважався, в той же час, коливателем Землі. У переказах про загибель легендарної Атлантиди еллінська міфологія пов'язувала могутні сили Землі і моря, що зійшли на людину із волі розгніваних богів. Землетруси, що супроводжуються катастрофічними повеннями, стирали з Землі стародавні цивілізації. І тим не менш, вони знову і знову виникали на морських узбережжях або в долинах річок. З давніх-давен вода служила для захисту від ворогів. Річки служили природними рубежами між державами та окремими володіннями.

Ми не просто не можемо прожити без води, а й самі «складаємося» з води. Тіло дорослої людини містить ~ 65 % води, а організм новонародженого — до 75 %. Це ж можна сказати і про тваринний і рослинний світ. Наша залежність від води позначається, насамперед, у необхідності постійно підтримувати і оновлювати її запаси в організмі, споживаючи на добу не менше 2–3 літрів води. Для підтримки нормальної життєдіяльності людського тіла потрібно води приблизно в 2 рази більше за вагою, ніж їжі. Зневоднення організму на 10 % уже небезпечно, а 25 % — смертельно для людини; не дивно, що без їжі людина може жити кілька тижнів, тоді як без води вона гине через 2–3 дні.

Вода супроводжує людину все її життя, від першого до останнього дня. Вона годує і поїть, гріє і охолоджує. Без неї не обходиться жодна сфера життєдіяльності: у повсякденному житті людини вода використовується для пиття, приготування їжі, задоволення санітарно-гігієнічних потреб. Вода необхідна для реалізації незліченних технологічних процесів, вирощування сільськогосподарської продукції та для переробки її в продукти споживання, а також для різних галузей промисловості, де вона використовується як сировина, реагент, розчинник, дисперсне середовище, теплоносії, промивальний засіб тощо.

Споживання води безперервно зростає. Не дивно, що проблема забезпечення водою швидкозростаючого населення планети стала однією з основних світових проблем. Якщо раніше вода вважалася безкоштовним і невичерпним дарунком природи, то зараз людство серйозно замислюється над виразною вичерпністю запасів прісної води. Наявність не просто води, як такої, а саме наявність якісної питної води для сучасної людини — одна з основних найболючіших проблем цивілізації сьогодні. Запаси прісної води на планеті надзвичайно обмежені і вже сьогодні в багатьох районах земної кулі відчувається її дефіцит. Експерти прогнозують, що до 2025 року брак прісної води питних кондицій в країнах з високими темпами розвитку збільшиться на 50 %, у розвинених країнах — на 18 %. У 2030 році від нестачі прісної води буде страждати 47 %, а до 2050 року — 2/3 населення планети. Як стверджують авторитетні політики, якщо в майбутньому і будуть міждержавні війни, то це будуть війни за джерела прісної води. У зв'язку з постійним погіршенням ситуації з прісною водою у світі, Рада ООН з прав людини ухвалила резолюцію, відповідно до якої право на прісну воду і санітарію визнано основним правом людини.

Становище ускладнюється тим, що все більше зростає потреба в прісній воді і все більше її витрачається. І хоча основна маса прісної води не зникає, а так чи інакше повертається в її кругообіг, але повертається вона, як правило, забрудненою і для повторного використання потребує дорогого очищення. Для розведення 1 м³ неочищених стічних вод до порівняно безпечної концентрації потрібно 20–30 м³ природної чистої води, а для стоків деяких виробництв — на 3–4 порядки більше. Тільки після такого розбавлення вода може стати придатною для вторинного використання, та й то, як правило, з великими обмеженнями. Мало не половина всіх стічних вод у світі скидається в річки неочищеними. Очищення стічних вод — складний і дороговартісний процес, до того ж найдосконаліші водоочисні споруди ще не вирішують проблеми захисту біосфери від забруднення. Методи очищення стічних вод дозволяють видалити від 80 до 95 % забруднень, але 5–20 % все ж надходять у природні води. Ось чому комплексний підхід до раціонального рішення такої важливої проблеми, як економія води, обов'язковий перехід на замкнуті цикли водопостачання, розробка менш водоемних технологій, охорона вод від забруднень і безумовна очистка побутових та стічних вод повинні попередити подальше антропогенне забруднення водних ресурсів.

Для здобуття природної гармонії людству необхідно повернутися до витоків свого виникнення, виховати в собі культуру поводження з водою, звернутися до духовного досвіду предків. Адже, врешті-решт, кожен з нас і є багато в чому — вода, а це означає, що наше ставлення до цього дару природи є проекцією самоповаги.

У першій главі цього підручника представлено аналіз сучасного стану водних ресурсів у світі і деяких країнах Східної та Західної Європи, Центральної Азії, викладені новітні наукові дані про фізичні, структурні, хімічні властивості води як хімічної речовини і як компонента природної водної системи. Основна увага приділена принципам управління водними ресурсами — регламентаційній та законодавчій базі відповідного екологічного контролю, моніторингу, охорони вод з урахуванням особливостей європейської та національних систем.

Підручник відповідає навчальній програмі підготовки студентів вищих навчальних закладів з водоочисних спеціальностей і може бути корисним науковцям, інженерам, викладачам, аспірантам і студентам різних спеціальностей, які цікавляться хімією води та управлінськими, екологічними і технологічними проблемами у сфері водопідготовки та водокористування.

1

ВОДА В БІОСФЕРІ ТА ЖИТТІ ЛЮДИНИ

1.1	ФІЗИЧНІ ТА ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ВОДИ	2
1.2	ВОДА В ПРИРОДІ	15
	1.2.1. Водні ресурси у світі, Європі, Норвегії та в Середній Азії	15
	1.2.2. Кругообіг води в природі	46
	1.2.3. Хімія гідросфери.....	50
1.3	РОЛЬ ВОДИ В ЖИТТІ ЛЮДИНИ	126
1.4	РОЛЬ ВОДИ У ВИРОБНИЧІЙ ДІЯЛЬНОСТІ	130
1.5	ВОДНІ ПРОБЛЕМИ	134
	1.5.1. Водні проблеми у світі	134
	1.5.2. Водні проблеми в Європі	138
	1.5.3. Водні проблеми в Норвегії	141
	1.5.4. Водні проблеми України	143
	1.5.5. Водні проблеми Республіки Білорусь	144
	1.5.6. Водні проблеми Республіки Казахстан	145
	1.5.7. Водні проблеми Республіки Таджикистан	145
	1.5.8. Водні проблеми Киргизької Республіки	149
	1.5.9. Водні проблеми Російської Федерації.....	150
	1.5.10. Водні проблеми Республіки Молдова	151
	ЗАПИТАННЯ ДО ГЛАВИ 1	153
	ПРИКЛАДИ ТА ЗАДАЧІ ДО ГЛАВИ 1	156

1.1. Фізичні та хімічні властивості води

Зрозуміти воду — означає зрозуміти всесвіт, всі чудеса природи й саме життя.

Масару Емото

Знання про воду у всі часи еволюційного розвитку людського суспільства були рушійною силою науково-технічного розвитку. Залежно від рівня наших знань про воду та її структуру визначається рівень знань в хімії, фізиці, біології, екології, медицині.

Структура води впливає не тільки на її фізичні, хімічні та біологічні властивості, а й значною мірою — на її властивості як універсального розчинника, що і зумовлює її поведінку як у природі, так і в технологічних процесах.

Які ще хімічні сполуки можуть бути більш простими, ніж вода — H_2O ? Два атоми водню (Гідрогену) з'єднані з одним атомом кисню (Оксигену). Однак воді притаманні незвичність і таємничість.

Аналізом звичайної води встановлено, що насправді це суміш декількох різновидів води, які є сполуками нуклідів Оксигену і Гідрогену. Крім звичайного Гідрогену H в природі зустрічається Гідроген з масовим числом 2 (дейтерій D) і ще більш важкий — з масовим числом 3 (третій T). У Оксигену, крім звичайного, з відносною атомною масою 16, виявлено ще два більш важких нукліди з відносними масами 17 і 18.

Теоретично можуть існувати 42 ізотопних різновиди води, з яких 7 є стійкими, тобто нерадіоактивними. Однак поки що в природі виявлені далеко не всі з них. На 99,73 % гідросфера складається зі звичайної води. Решта води — важка, до складу молекул якої входять ізотопи Оксигену і Гідрогену.

Важка вода, порівняно зі звичайною, гірше розчиняє солі. Лід з важкої води плавиться при температурі $3,318\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($276,468\text{ K}$). Хімічні реакції у важкій воді перебігають значно повільніше. Важка вода випаровується теж повільніше, ніж звичайна, тому, найімовірніше, деякі замкнуті во-

Таблиця 1.1. Деякі константи звичайної (H_2O) і важкої (D_2O) води

Показник	Вода	
	Звичайна	Важка
Відносна молекулярна маса	18	20
Температура замерзання, $^{\circ}\text{C}$ (K)	0 (273,15)	3,8 (276,95)
Температура кипіння, $^{\circ}\text{C}$ (K)	100 (372,15)	101,43 (374,58)
Густина при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (293,15 K), г/см^3	0,9982	1,1056
Максимальна густина при температурі	+4 $^{\circ}\text{C}$ (277,15 K)	+11,6 $^{\circ}\text{C}$ (284,75 K)

дойми збагачуються важкою водою. Експериментально підтверджено, що вона пригнічує рослини, у великих дозах веде до їх загибелі і взагалі має сильний негативний біологічний вплив на деякі організми. Однак у загальній масі природної води вплив ізотопних інгредієнтів на її фізичні властивості не особливо відчутний або поки-що недостатньо вивчений.

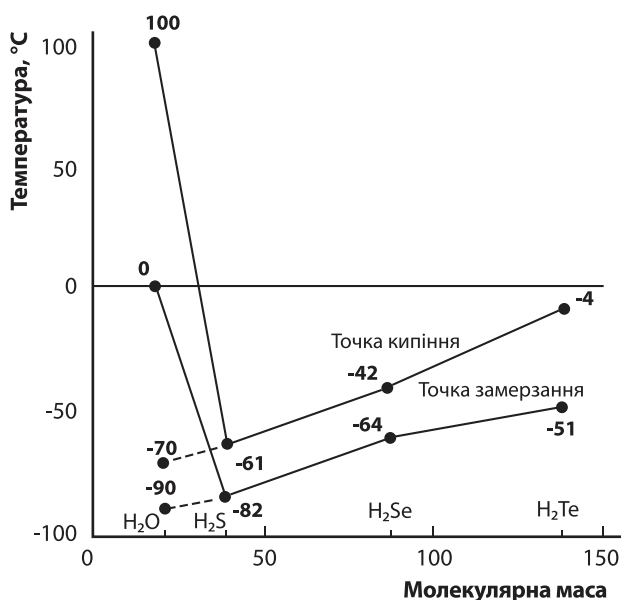
Багато фізичних властивостей води є аномальними. Так, аналогами Оксигену О в межах підгрупи шостої групи періодичної системи елементів виступають Сульфур S, Селен Se і Телур Te. Їх сполуки з Гідрогеном (H_2S , H_2Se , H_2Te) подібні до води. Заряд ядра атома елемента, який їх утворює, визначає фізичні властивості речовин цього ряду. Дійсно, якщо H_2Te — речовина з найбільшою відносною молекулярною масою цього ряду — кипить при температурі -4°C (269 K), а замерзає при температурі -51°C (222 K), то дві інших, більш легких сполуки (H_2Se і H_2S) киплять і замерзають при більш низьких температурах, які прямо пропорційні до їх відносних молекулярних мас (рис. 1.1). Справа наліво на цьому рисунку простежується плавний хід залежностей, які з'єднують точки кипіння і замерзання H_2Te , H_2Se і H_2S . Далі ж для води ці залежності стрімко зростають. Дійсно, температура замерзання води, замість очікуваної в ряду залежностей H_2Te - H_2Se - H_2S - H_2O -90°C (183 K) становить 0°C (273 K), а температура її кипіння замість 70°C (103 K) становить $+100^\circ\text{C}$ (373 K).

Не піддаючи сумніву загальновизнані закони, відзначимо, що вода — надзвичайна, і може бути унікальні винятки з правил. Причини цього явища поки що повністю не з'ясовані, хоча зрозуміло, що загадки води ховаються в будові її молекули і міжмолекулярній структурі.

Очевидно, що особливості води визначаються властивостями елементів, які її утворюють, — Оксигену і Гідрогену. Гідроген — елемент,

Рисунок 1.1.

Аномалія точок кипіння та замерзання води у порівнянні з іншими сполуками Гідрогену подібної молекулярної будови



який не має жодної заповненої, а значить — стійкої, електронної оболонки. Для її заповнення йому необхідний ще один електрон.

Як наслідок, простота побудови його атома — один протон і один електрон — обумовлює його особливі властивості. Хоча позитивний заряд ядра його атома дорівнює негативному заряду електрона, атом Гідрогену в цілому здатний притягувати до себе деякі інші атоми. Іншими словами, після з'єднання з іншим атомом, наприклад Оксигеном, за допомогою свого єдиного електрона, він набуває деякої додаткової здатності тяжіння — здатності утворювати так звані низькоенергетичні **водневі зв'язки**. Ця особливість визначається саме незаповненою електронною оболонкою атома Гідрогену.

Оксиген — не менш незвичайний елемент, оскільки для заповнення, а отже, забезпечення стійкості електронної оболонки йому бракує двох електронів на передостанньому енергетичному рівні (шість замість восьми), а на останньому енергетичному рівні атома цього елемента міститься всього два електрони. Цим, а також відносно невеликим атомним радіусом і обумовлюється його різко виражений електронегативний характер. Він атакує всі атоми, здатні віддавати електрони, і тому є одним з найбільш активних елементів у природі.

Молекула води складається за масою з 11,19 % Гідрогену і 88,81 % Оксигену, тобто один об'єм Оксигену з'єднується з двома об'ємами Гідрогену. Оксиген і Гідроген активно з'єднуються один з одним (іноді з вибухом) з утворенням стійкої молекули, електрони в якій “знаходять себе”, оскільки атоми обох елементів існують ніби з дефіцитом електронів (рис. 1.2, а). Атоми Оксигену і Гідрогену розміщуються в мікропросторі таким чином, що зовнішні електрони їх атомів об'єднуються з утворенням електронних пар. У результаті цього виникає асиметрична молекула води, поблизу атома Оксигену концентрується негативний заряд, а біля атома Гідрогену — позитивний. Центри цих зарядів зміщені один щодо іншого, тому така молекула подібна невеликому магніту (рис. 1.2, d).

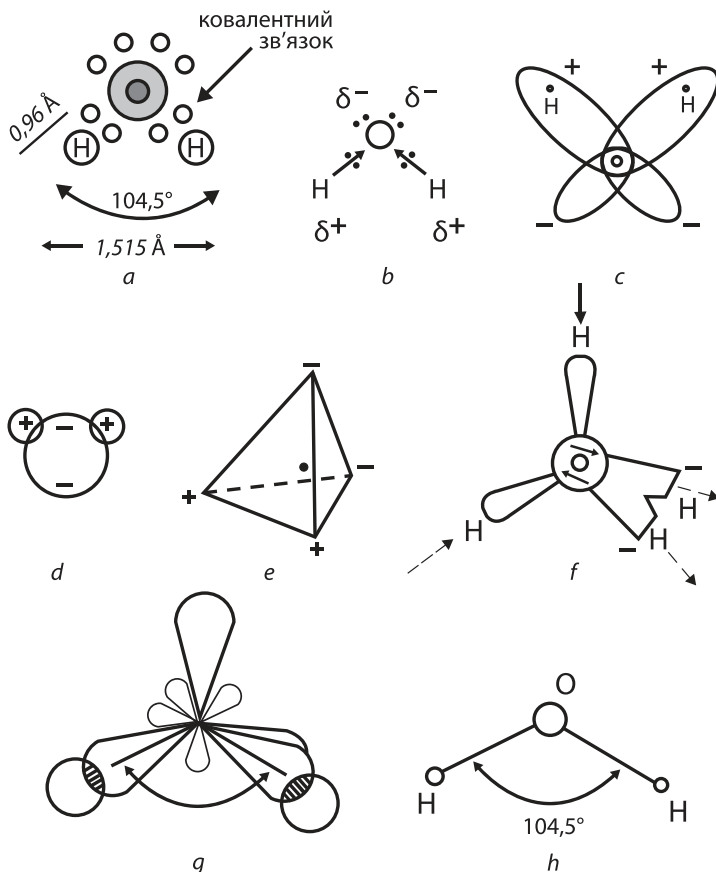
Оскільки маса і заряд ядра Оксигену більші, ніж у ядер Гідрогену, то електронна хмара має неоднорідну густину. Поблизу ядер Гідрогену — малий об'єм електронної хмари, а на протилежному боці молекули, поблизу ядра Оксигену, спостерігається надлишок електронної густини (рис. 1.2, b). Саме така структура і визначає полярність молекули води. Біля атома Оксигену концентрується негативний заряд, а біля атомів Гідрогену — позитивний заряд, причому центри цих зарядів зміщені один щодо іншого (рис. 1.2, c).

Деякою абстрактною просторовою схемою будови молекули води є тетраедр або чотирилопатекий гвинт з двома позитивними і двома негативними зарядами у вершинах тетраедра або на кінцях лопастей гвинта. У центрі таких фігур розміщується ядро атома Оксигену, на двох сусідніх вершинах тетраедра або лопатей гвинта — позитивно заряджені атоми Гідрогену, на двох інших — негативно заряджені електрони (рис. 1.2, e, f).

Оксиген — більш електронегативний, ніж Гідроген, тому атоми цих елементів з'єднуються ковалентним полярним зв'язком. Валентний кут між зв'язками Н-О-Н дорівнює $104,5^\circ$, що відповідає sp^3 — гібридизації атомних орбіталей Оксигену і утворення міцних σ -зв'язків з атомами

Рисунок 1.2.

Варіанти будови молекули води



Гідрогену (рис. 1.2, g, h). Таким чином, молекула води кутова і полярна (дипольний момент $\mu_{\text{H}_2\text{O}} = 1,84 \text{ D}$). Дипольні молекули води утворюються за такою схемою: одна пара внутрішніх електронів розміщується поблизу ядра Оксигену. Дві пари зовнішніх електронів попарно з'єднані між кожним із протонів і ядром Оксигену. Дві пари інших зовнішніх електронів є неподільними, і їх орбіти спрямовані до протилежних від протонів вершин тетраедра. Таким чином, у молекулі води існує чотири полюси заряду: два негативних, які обумовлені надлишком електронної густини в місцях розміщення неподільної пари електронів (див. також рис. 1.2), і два позитивних, утворених внаслідок нестачі їх у місцях розташування протонів. Електричний момент диполя становить $6,2 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$. Відстань у водневого зв'язку H-H — $0,1515 \text{ нм}$. Головні моменти інерції ($10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2$):

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

Радіус молекули води — $0,138 \text{ нм}$.

Висока полярність молекули води спричиняє утворення міжмолекулярних зв'язків, у своїй більшості водневих, завдяки чому вода і має аномально високу температуру кипіння.

Незважаючи на велику відмінність електронегативностей ΔEN Оксигену і Гідрогену ($\Delta EN = 3,5 - 2,1 = 1,4$), зв'язок між цими атомами в молекулі води достатньо міцний (енергія зв'язку 461 кДж/моль) з причини гібридизації валентних орбіталей атома Оксигену і невеликої довжини зв'язку. Тому вода погано дисоціює на іони і є слабким електролітом ($K_{\text{дис}} = 1,8 \cdot 10^{-16}$). Молекулу води дуже важко зруйнувати, тому вода може існувати в умовах різноманітних і дуже сильних впливів, наприклад в Космосі і в мантиї Землі.

Сконструйовані на зразок магнітів, молекули води й взаємодіють як справжні магніти, утворюючи просторові структури, оскільки кожна вершина тетраедра може притягувати по одній молекулі води, всього — чотири молекули. Електрична взаємодія між атомами Гідрогену однієї молекули води і відносно вільними парами електронів атома Оксигену іншої молекули води (водневий зв'язок) і просторові структури молекул, які виникають, визначають міжмолекулярну структуру води, яка і є однією з причин її унікальності. Наявність неподіленої пари електронів на гібридизованих орбіталях атома Оксигену визначає здатність молекул води утворювати додаткові зв'язки за донорно-акцепторним механізмом (наприклад, іони гідроксонію H_3O^+).

Діелектрична проникність рідкої води становить 81. Таким чином, якщо помістити у воду полярну молекулу, іонний асоціат, кристал (сукупність протилежних зарядів), сила їх міжмолекулярного тяжіння зменшиться у 81 раз (щодо вакууму). Вода є полярним розчинником, в якому багато які речовини розчиняються, а також дисоціюють на іони. Вельми мало розчинників мають полярність, що перевищує полярність води (це пероксид водню H_2O_2 , сірчана кислота H_2SO_4 , HF , ціановодень HCN та ін.). Водночас унаслідок високої реакційної здатності, названі вище сполуки майже не використовуються як розчинники, таким чином — саме вода є унікальним розчинником.

Імовірно, що в кристалічній структурі льоду всі молекули води з'єднані в ажурні ґрати, відстань між атомами Оксигену якої більша за розмір одиночної молекули, тобто вона пронизана “дірками” або “пустотами”. Під час танення льоду і подальшого підвищення температури така “крижана” структура поступово руйнується, і разом з каркасом, який частково зберігається, з'являються незв'язані молекули води, які можуть заповнювати ці “дірки”. Описана гіпотеза добре пояснює аномалію льоду — його меншу густину порівняно з рідкою водою (як відомо, рідини під час твердіння утворюють структури із завжди більшою густиною, ніж густина вихідної рідини, тому вони завжди тонуть в останній). Вода поводить, як і інші рідини, зменшуючись в об'ємі під час охолодження та збільшуючи свою густину до досягнення найбільшої густини ($0,999973 \text{ г/см}^3$) при температурі $3,98^\circ\text{C}$ ($277,13 \text{ K}$). Однак у разі подальшого її зниження вода починає розширюватися (густина $0,999841 \text{ г/см}^3$ при 0°C ; $273,13 \text{ K}$) і особливо збільшує свій об'єм під час перетворення на лід (густина $0,9168 \text{ г/см}^3$). Це аномальна властивість води має величезне біологічне значення. Завдяки їй глибокі водойми не промерзають взимку до дна і в них зберігається життя. Оскільки густина льоду менша, ніж густина рідкої води, він спливає на поверхню і утворює теплонепроникний шар.

Згідно з гіпотезою, падіння температури нижче $3,98\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($277,13\text{ K}$) примушує поодинокі молекули “вилазити” зі своїх “щілин” і ставати цеглинками впорядкованої тетраедричної структури льоду (кожна молекула води пов’язана водневими зв’язками з чотирма іншими молекулами води), нагріваючи цим самим свій обсяг і зменшуючи щільність льоду. Правда, до цих пір точно не з’ясовано, що саме змушує молекули води “вилазити” з міжатомних “щілин”.

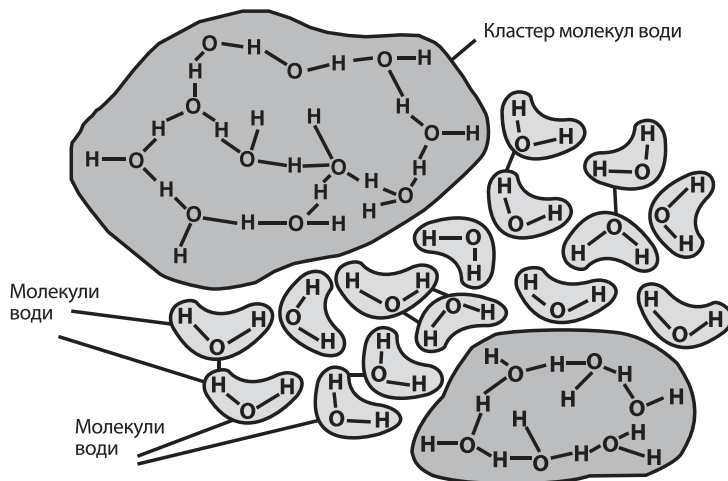
Гіпотеза про структуру льоду припускає, що вона не руйнується відразу після танення, а ще зберігається у вигляді фрагментів протягом довгого часу аж до досягнення температури кипіння. Навіть водяна пара, в якій переважають поодинокі молекули, містить зростки молекул води (до 11 %). А якщо це саме так і жорстка структура льоду зберігається в рідкій воді (тобто вона є структурованою), то тоді чому вона рідка і тече? Для пояснення цього явища розроблено кілька гіпотез, наприклад про існування дво-, чотири- і восьмичленних структур, причому кожній температурі відповідає свій набір таких асоціатів і одиночних молекул. Дво- та чотиричленні асоціати мають вигляд ланцюжків, восьмичленні — замкнутих трикутних призм. Запропонована також гіпотеза про кластерну структуру води, тобто існування “згустків”, в яких поєднані 12–150 молекул води з вільними проміжками між ними. Такі “згустки” швидко утворюються і швидко розщеплюються, тому їх і називають “мерехтливими” кластерами.

Дійсно, завдяки наявним водневим зв’язкам кожна молекула води утворює подібні зв’язки з чотирма сусідніми молекулами, утворюючи ажурний сітчастий каркас рідкої води — невпорядковані структури ближнього порядку (рис. 1.3).

Ці водневі зв’язки є спонтанними та існують недовго ($10^{-10} \dots 10^{-20}$ секунд). Вони швидко руйнуються і утворюються нові. Завдяки цьому виникають неоднорідності в структурі води і, як наслідок, — спостерігаються згадані вище “аномалії води”. Вже нараховано більше 40 аномальних властивостей води (у тому числі, розглянуті вище).

Рисунок 1.3.

Схема утворення кластерів води



Обидва атоми Гідрогену в молекулі води (рис. 1.2, а) розміщуються по один бік від атома Оксигену. Внаслідок цього і високої полярності зв'язків Н-О молекула води характеризується надзвичайно високою полярністю. Іонізаційний потенціал молекули води становить 12,6 В, а її спорідненість до електрона — 88 кДж/моль.

Особливості фізичних властивостей води і наявність численних нетривалих водневих зв'язків у молекулі води створюють сприятливі можливості для утворення асоціатів (кластерів). Про асоціати різного складу (“гідроліт”, “дигідроль”, “тригідроль”) вчені будували здогади ще наприкінці 19-го сторіччя. У 20-ті роки минулого століття була встановлена тетраедрична структура льоду і Джон Бернал (Bernal) і П. Фаулер (P. Fowler) висловили думку про те, що подібна ж структура характерна і для рідкої води, але менш упорядкована (так званий ближній порядок).

Розглядалася в цей же час і модель безперервної сітки у воді — з поданням її структури як випадкової тетраедричної сітки, зв'язки між молекулами в якій викривлені і мають різну довжину. В принципі, таке уявлення про структуру води пояснювало її ущільнення при плавленні викривлених зв'язків. Однак ця модель входила у протиріччя з немонотонною залежністю властивостей води від температури і тиску (що було в моделі Бернала і Фаулера).

Франк і Ун (Frank і Wen, 1957) запропонували модель “мерехтливих кластерів”. Відповідно до цієї моделі, водневі зв'язки в рідкій воді безперервно утворюються і руйнуються. Тривалість їх існування становить $10^{-10} \dots 10^{-11}$ секунд. Це дозволяє пояснити високу рухливість рідкої води та її невисоку в'язкість. Тим не менш, ця модель не змогла пояснити безліч вже відомих аномальних властивостей води. Тому трохи пізніше, у другій половині ХХ століття, було запропоновано дві групи “змішаних моделей”: кластерна і клатратна¹. Вони послужили істотним прогресом в поясненні властивостей води. В цих моделях вода представлялася як суміш протонофільних і гідроксофільних кластерів і клатратів. Їх утворення пов'язане з атомом кисню (дві наполовину заповнені π_d^* — орбіталями кисню в основному стані, велику спорідненість до електрона (~ 40 кДж/моль) і кілька близько розташованих рівнів полегшують кисневі утворення більшої кількості з'єднань з відносно слабкими зв'язками між вихідними молекулами). Істотним є наявність неспарених електронів, які беруть участь в утворенні контактних кисневих комплексів (тривалість життя 10^{-13} секунд) і комплексів з переносом заряду. Дійсно, кластерно-клатратна модель сприяє виникненню в гетерогенній системі води сольватованого електрона. Саме присутність гідратованого електрона з малим часом життя дозволяє пояснити утворення лужного середовища і відновлення первинних фізико-хімічних характеристик води

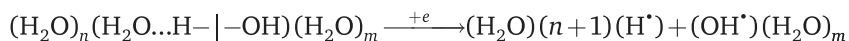
1 Клатрати (сполуки, включення) — утворюються включенням молекул (званих гостями) в порожнини кристалічного каркаса, що складається з молекул іншого сорту (званих господарями) — це ґратчасті клатрати, або в порожнині однієї великої молекули — господаря (молекулярний клатрат). Ґратчасті клатрати існують тільки в кристалічному стані, молекулярні клатрати — і в розчині. Термін “клатрат” ввів в 1948 році Г. Пауелл (G. Powell) [див. Г.М. Пауелл. У книзі: Нестехиометрические соединения. — Пер. з англ. — М.: Мир, 1971. — с. 398—450; Хоган М. Клатратные соединения. — М.: Мир, 1966].

через деякий проміжок часу, а також зростання дипольного моменту лінійного кластера в аморфній молекулі води і тетраедричного кластера за рахунок активації розчиненого кисню.

Серед кластерних моделей можна відзначити модель, представлену на рис. 1.3: кластери пов'язаних молекул, які плавають в морі незв'язаних молекул. У воді зберігається подібна гексагональному льоду сітка водневих зв'язків, порожнини якої частково заповнені молекулами. Л. Полінг (L. Pauling) запропонував (1959) дещо інший варіант моделі. Він вважав, що основою структури служить сітка водневих зв'язків, яка властива деяким кристалогідратам.

Варіантами кластерних моделей води є кластери і вільні молекули, з'єднані водневими зв'язками. У клатратних моделях допускається можливість утворення зв'язків між пустотними і каркасними молекулами.

Існує гіпотеза й про реалізацію механохімічних реакцій радикальної дисоціації води. Гіпотеза базується на тому, що рідка вода є динамічною нестабільною полімерною системою, і подібно до механохімічних реакцій у полімерах при механічному впливі на воду поглинена нею енергія (необхідна для розриву зв'язків Н-ОН) локалізується в мікрообсязі структури води за схемою:



де e^- — неспарений електрон.

Оскільки дисоціація молекул води і реакції радикалів $\text{OH}^\bullet$ і H^+ відбуваються в асоційованому стані рідкої води, радикали можуть мати тривалі проміжки життя (десятки секунд і більше) в результаті реакцій рекомбінації. Таким чином, у воді можуть існувати досить стійкі полімерні структури.

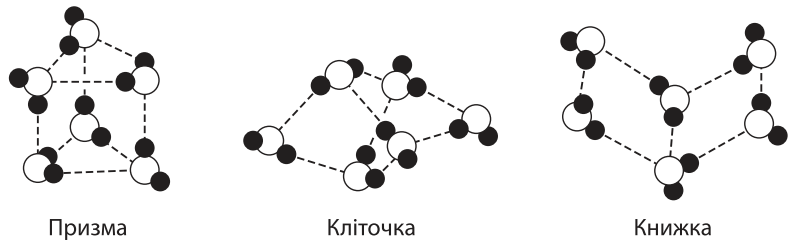
Кен Джордан (K. Jordan) запропонував модель структури стійких “квантів” води, які складаються з шести її молекул. Ці кластери (кванти) об'єднуються один з одним і зі “зведеними” (одиначними) молекулами води за рахунок експонованих на їх поверхні водневих зв'язків (рис. 1.4). У цій моделі кристали твердої води, які вільно зростають (лід або сніжинки), повинні мати 6-променеву структуру. Утворення ланцюжків і кілець з багатьох молекул води підтверджено методом рентгеноструктурного аналізу. Дослідницька група зі Стенфордського університету теж вважає, що ланцюжки та кільця з багатьох молекул води є елементами її структури з тривалим часом життя.

Експериментально показано, що в структурі води водневі зв'язки між молекулами льоду мають частково (на 10 %) ковалентний характер. Це дозволяє 10 % молекул води об'єднуватися в полімери з достатньо тривалим часом життя. Останні, подібно до звичайних полімерів, можуть руйнуватися під дією звуку, розтягування, продавлювання крізь тонкі отвори тощо. Таке руйнування приводить до утворення більш простих молекулярних структур — кластерів.

Завдяки водневим зв'язкам молекули води з'єднуються в безладні асоціати — кластери і водні кристали, до складу яких можуть входити десятки, сотні і навіть тисячі молекул. “Водні кристали” можуть мати

Рисунок 1.4.

Модель структури
стійких “квантів” води
[7, 8]



різноманітну форму — як просторову, так і двомірну (у вигляді кільцевих структур). В основі всіх структур — тетраедр. Групууючись, тетраедри молекул води утворюють різні структури, але основна у природі є гексагональна, коли шість молекул (тетраедрів) з’єднуються в кільце. Цей тип структури притаманний снігу, льоду, талій та клітинній воді всіх живих організмів (рис. 1.5).

Молекули води здатні утворювати три-, тетра-, пента- і гексаміри, які в подальшому можуть трансформуватися в більш складні асоціати — кластери води. З’єднуючись один з одним, прості кластери можуть утворювати складні структури з 20 і більше молекулами води. Елементарними комірками води є тетраедри, які з’єднані між собою водневими зв’язками, — чотири (простий тетраедр) або п’ять молекул води (об’ємно-центрований тетраедр).

За допомогою водневих зв’язків прості тетраедри можуть з’єднуватися між собою вершинами, ребрами або гранями, утворюючи кластери складної структури (наприклад, у формі додекаедра).

Таким чином, молекули води в результаті броунівського руху та їх зіткнення будуть взаємодіяти між собою за допомогою водневих зв’язків і утворювати кластери більш складної структури.

Щодо структурної стійкості (стабільності, стійкості) води ведеться дискусія: існують думки про стійкість структури з 24, 57, 1820 молекул води. Кластерна структура у вигляді ікосаедра (у якому з’єднуються до

Рисунок 1.5.

Кристалічна структура льоду

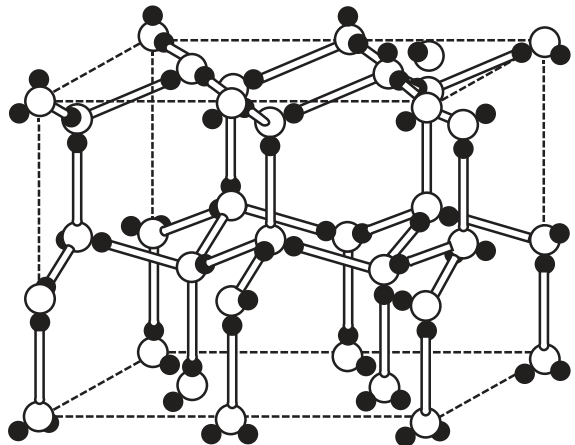
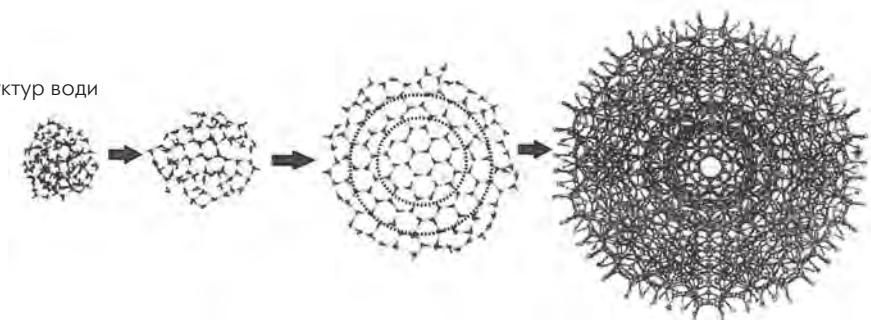


Рисунок 1.6.

Схема утворення
ікосаедричних структур води



1820 молекул води з утворенням 13 дрібніших структурних елементів) представлена на рис. 1.6.

Збільшення кількості компонентів у асоціаті призводить до мінералізації кластера і виродження його в льодоподібну модель. При цьому основний перенос заряду повинен відбуватися за рахунок протона, а рекомбінація радикалів — у результаті дезактивації протонів у вигляді газоподібного водню, внаслідок чого спостерігається підвищення рН і формування лужних властивостей води, а також збільшення частки гідратованих гідроксидів, які, в свою чергу, беруть участь в утворенні пероксиду водню, а також асоціатів вертикального типу (так званий “стековий” зв’язок).

Утворення гігантських гетерокластерів води, розмір яких може досягти 30–40 мкм і навіть більше (60–70 мкм), підтверджено експериментально (з використанням лазерного спектрометра). Водночас ймовірність існування величезних кластерів типу ікосаедра, які б об’єднували більше 2000 молекул води, за умови спонтанного і безперервного розриву водневих зв’язків, викликає великі сумніви. Найімовірніше, експериментатори фіксували розвиток газогідратів або асоціатів кластерів, які адсорбувалися на поверхні мікропухирців газів, розчинених у воді.

На структуру утворень (кластерів води) можуть впливати температура, тиск, магнітне поле, УФ-випромінювання, звук, радіація та інше. У клатратах води порожнини можуть наповнюватися молекулами газів, утворюючи кристалогідрати (газогідрати, наприклад метану — $\text{CH}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Розчинені у воді речовини і гази сприяють стабілізації кластерів і клатратів.

Таким чином, аналіз сучасних уявлень про моделі структури води дозволяє констатувати таке:

1. Структура води являє собою фрактальну¹ клатратну модель, в якій молекули води об’єднані в кластери з деякою кількістю молекул (точне значення поки що не встановлено). Кластери по черзі “розбавляються” пустотами (дірками). Основним структурним елементом кластерів є тетраедр.

2. Молекули води тетраедричної структури об’єднуються в кластери складної конфігурації за допомогою водневих зв’язків, які спонтанно і

¹ Фрактал — геометрична фігура, що володіє властивостями самоподібності, тобто складається з декількох частин, кожна з яких подібна до всієї фігури в цілому.

безперервно розриваються ($10^{-11} \dots 10^{-13}$ секунд). Сучасними методами фемтосекундної лазерної спектроскопії вдається оцінити тривалість водневого зв'язку ~ 200 фемтосекунд.

Це саме той час, який необхідний для того, щоб протон знайшов собі місце в іншому кластері. Утворення великих кластерів, наявність їх броунівського руху і вплив різних фізичних впливів (турбулізація водних систем, дія електромагнітних полів, тиску, звуку тощо) призводить до розриву водневих зв'язків, що і пояснює їх невелику тривалість існування.

3. Кластери з різною кількістю молекул води виникають спонтанно і безперервно руйнуються, тобто через розрив водневих зв'язків утворюються “мерехтливі кластери”. Цей процес нагадує утворення хмар в атмосферному повітрі. Але, звичайно, кластери руйнуються значно швидше, ніж хмари.

4. Кластери більш простої структури перебувають у безперервній спонтанній взаємодії з іншими кластерами або окремими молекулами води і утворюють за рахунок водневих зв'язків складнішу фрактальну клатратну структуру води. У процесі їх взаємодії можуть утворюватися радикали $\text{OH}^\bullet$ і H_3O^+ (H_5O_2^+) — оксонові іони, які обумовлюють утворення пероксиду водню H_2O_2 , атомарного Гідрогену і нових кластерів.

5. Стабілізаторами структури води можуть бути розчинені гази і речовини, які теж взаємодіють з кластерами та окремими молекулами води.

6. На структуру кластерів води можуть впливати температура, тиск, магнітне поле, звук, радіація, УФ-випромінювання, розчинені речовини і гази та ін.

7. Оскільки кластерні структури з різною будовою кластерів безперервно і спонтанно виникають і руйнуються, то можна стверджувати, що в природі не існує двох однакових крапель води так само, як і двох абсолютно однакових сніжинок.

8. Слід взяти до уваги, що на сучасному етапі розвитку знань про воду розглянуті моделі води — це не більше ніж приблизні моделі, які викликані прагненням наблизитися до пояснення аномальних властивостей води. Мабуть, глибинні фізичні властивості і будова води ще чекають своїх дослідників.

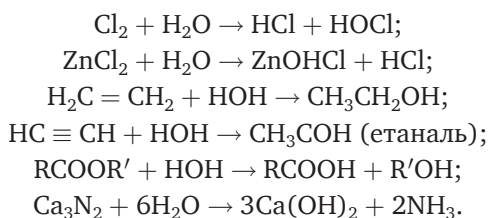
Можливо, що за допомогою сучасного та перспективного комп'ютерного моделювання можна буде отримати достовірну підказку щодо розуміння фізичних і хімічних властивостей води, пояснити роль гетерогенних структур, що фіксуються в межах температурного інтервалу існування живої природи ($0 - 35^\circ \text{C}$), у прискоренні або гальмуванні біологічних та інших природних процесів, у впливі на механізм провідності води в квазікристалічних каркасах або в інших супермолекулярних кластерах, на перебіг багатьох технологічних процесів та природних перетворень в природній воді, насиченою киснем тощо.

Ці та подібні їм гіпотези все ж пояснюють принципову можливість води бути структурованою і одночасно залишатися рідкою і текучою, а також велику кількість аномалій води, наприклад зменшення її в'язкості при підвищенні тиску (в інших рідинах навпаки — з підвищенням тиску в'язкість зростає): ця властивість води забезпечує їй велику рухливість глибоко в надрах планети, де тиск досягає величезних значень.

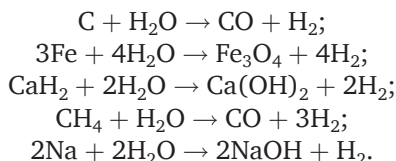
У хімічному плані вода — досить активний реагент за рахунок наявності двох неподілених пар електронів в атомі Оксигену і полярності молекул. Воду можна розглядати як продукт взаємодії іонів H^+ і OH^- (вода — амфоліт, оскільки утворює ці іони в процесі дисоціації), які є носіями кислотних і основних властивостей водних розчинів. Тому чиста вода має нейтральну реакцію середовища (рН 7, іонний добуток води 10^{-14}).

Завдяки здатності води утворювати донорно-акцепторні і водневі зв'язки, існують численні міжмолекулярні і комплексні сполуки: гідрати ($\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), кристалогідрати ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), аквакомплекси ($[\text{Cu}(\text{OH})_6]\text{SO}_4$, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]\text{Cl}_2$).

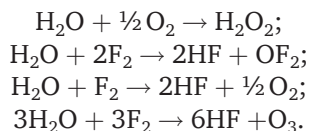
За участю полярних молекул води відбуваються процеси електролітичної дисоціації електролітів, гідратації, гідролізу, реакції обміну і розкладання різних органічних і неорганічних сполук, наприклад:



Вода виявляє слабкі окисні властивості за рахунок атома Гідрогену у вищій ступені окиснення іона H^+ . При високих температурах і в присутності каталізаторів вода окиснює вуглець, метан, оксид вуглецю (II), залізо, фосфор, у звичайних умовах — лужні і лужноземельні метали, гідриди металів:



Вода має також слабкі відновні властивості за рахунок присутності в її молекулі атома Оксигену в нижчому ступені окиснення (іона O_2^-). Під дією сильних окисників — атомарного кисню, фтору — вода окиснюється:



Речовини H_2O_2 , O_3 , OF_2 — продукти окиснення води, до складу молекул яких входить Оксиген у різних ступенях окиснення (–1, 0, +2).

Багато реакцій відбувається лише в присутності слідів води (взаємодія лужних металів з хлором, ланцюгова реакція водню з хлором та ін.).

Література до розділу 1.1

- Мосин О.В., 2013. Структура воды. <http://www.o8ode.ru/article/water/>
- Мосин О.В., 2008. Тяжёлая и лёгкая вода. <http://www.o8ode.ru/article/oleg/>
- Мосин О.В., 2014. Научные публикации о воде. <http://www.famous-scientists.ru/3634/>
- Jordan K.D., 1993. Theoretical Study of Small Water Clusters: Low-Energy Fused Cubic Structures for (H₂O)_n, n = 8, 12, 16 and 20 / K.D. Jordan, C.J. Tsai // J. Physical Chemistry. **97**. 5208–5210 c.
- Kokhanenko V., 2011. Quantum Modelling Processes of Active Oxidizing Agents Formation in Water / V. Kokhanenko, L. Masliuk, L. Koval // Proc. I UNESCO Conf. on Applied Physico-Inorganic Chemistry, Sevastopol, UA, 02–07.10.2011.
- Nakano N.I., 1970. Molecular interactions of pyrimidines, purines and some other heteroaromatic compounds in aqueous media / N.I. Nakano, S.J. Igarashi // Biochemistry. **9**. № 5. 577–583 c.
- Zapolsky A., 2013. Modern Representations on the Structure and Conductivity of Water / A. Zapolsky, K. Pershina, A. Gerasymchuk, K. Kazdobin // Water and Water Purification Technologies. **13**. №3. P. 24–40.
- Антонченко В.Я., 1986. Физика воды. — К.: Наук. думка. 127 с.
- Гончарук В.В., 2007. Кластеры и гигантские гетерофазные кластеры воды // Химия и технология воды. **29**. № 1. 3–17 с.
- Домрачев Г.А., 2004. Роль нейтральных дефектов в структурной химии жидкой воды / Г.А. Домрачев, Д.А. Селивановский, Е.Г. Домрачева, А.И. Лазарев, П.А. Стунжас, С.Ф. Шишканов, В.Л. Вакс // Журн. структурной химии. **45**. № 4. 670–677 с.
- Поллинг Л., 1974. Общая химия. — М.: Мир. 846 с.
- Tsai C.J., Jordan K.D. (1993). Theoretical study of small water clusters: Low-energy fused cubic structures for (H₂O)_n, n = 8, 12, 16, and 20. The Journal of Physical Chemistry, **97**(20), 5208–5210.

1.2. Вода в природі

1.2.1. ВОДНІ РЕСУРСИ У СВІТІ, ЄВРОПІ, НОРВЕГІЇ ТА В СЕРЕДНІЙ АЗІЇ

1.2.1.1. Водні ресурси у світі

Майже 75 % земної поверхні вкрито водою, причому на океани припадає 96,5 %. Загальний обсяг прісної води, що використовується для екосистеми людини, становить близько 200 тисяч км³ води — менше 1 % від усіх запасів прісної води. На рис. 1.7 показано наявність водних ресурсів у світі.

Загальний об'єм води на Землі становить близько 1,4 млрд км³ ($1,4 \cdot 10^{18}$ м³). Обсяг прісної води — близько 35 млн км³, що становить близько 2,5 % від загального обсягу. При цьому близько 24,4 млн км³, або 70 % від запасів прісної води, перебувають у формі льоду та постійного сніжного покриву в гірських районах, Антарктиці та Арктиці. Близько 30 % ($10,7 \cdot 10^{15}$ м³; 10,7 млн км³) світових запасів прісної води зберігаються у вигляді підземних вод (мілководні й глибокі басейни підземних вод до 2000 м, вологість ґрунту, боліт й вода вічної мерзлоти). Це становить близько 97 % всієї прісної води, потенційно доступної для використання людиною. Прісні озера і річки містять приблизно 105 000 км³ або близько 0,3 % світових запасів прісної води.

Водні ресурси у світі розподілені нерівномірно. На рис. 1.8 представлено розподіл прісної води між континентами у вигляді льодовиків і крижаних шапок, ґрунтових вод та інших водойм.

Озера і водосховища є найбільш доступними ресурсами прісної води у світі. Річки містять близько 2100 км³ (0,0065%) води, озера — 91 000 км³ (0,26 %) води від загальної кількості водних ресурсів. При цьому 80 % озерних вод скупчених в обмеженій кількості озер (всього у 40). Серед них найбільш великими є озеро Байкал (23 000 км³, Російська Федера-

Рисунок 1.7.

Загальні світові водні ресурси (GRIDA-UNEP, 2012)

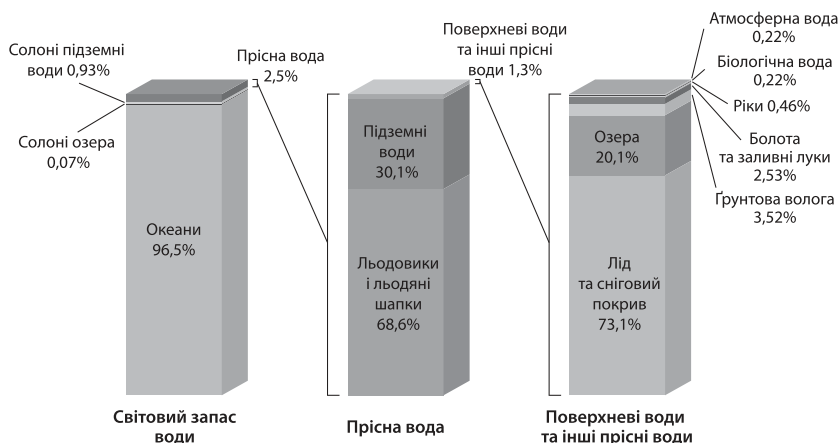
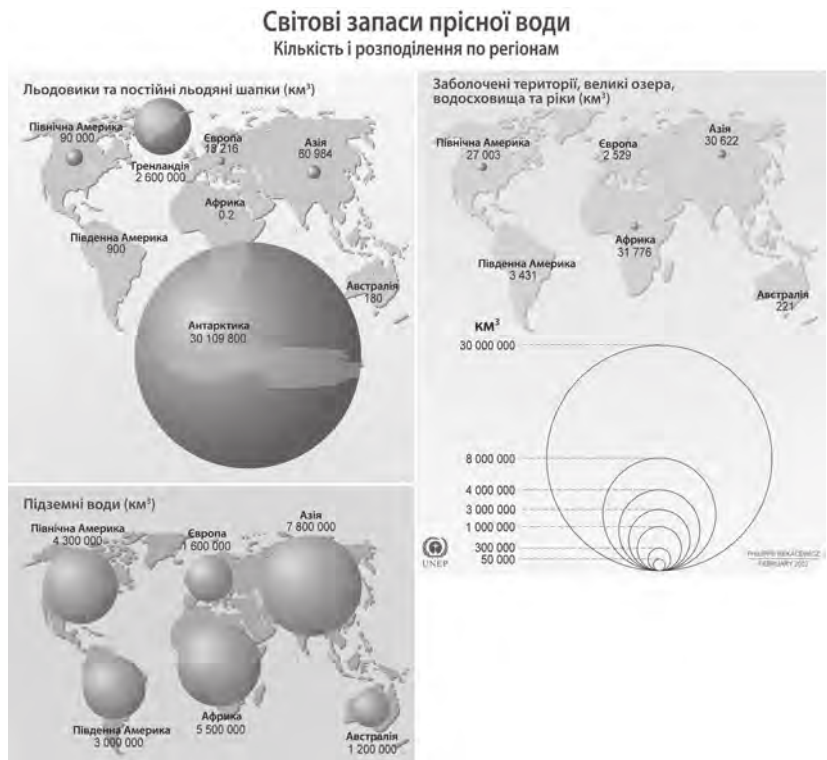


Рисунок 1.8.

Глобальний
розподіл
(доступність води)
(GRIDA-UNEP, 2012)



ція), озеро Танганьїка (19 000 км³, Центральна Африка) і озеро Верхнє (12 000 км³, Північна Америка). Великі Озера (США, Канада) містять в цілому близько 25 000 км³ прісної води.

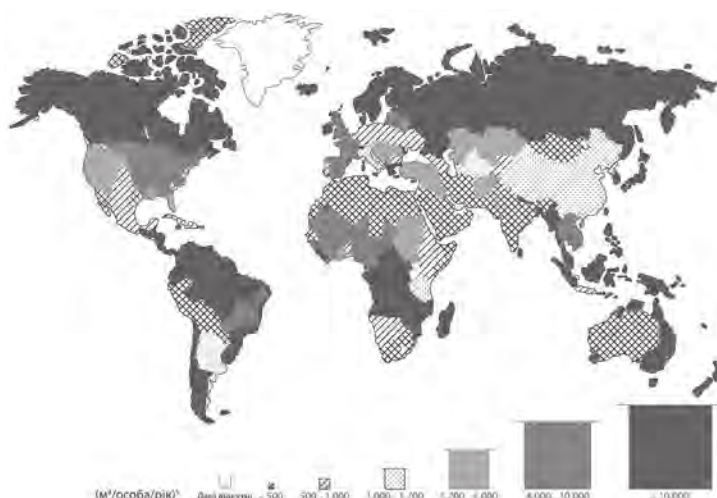
Наявні джерела прісної води розподілені у світі нерівномірно. Рис. 1.9 ілюструє зміну водозабезпеченості у всьому світі.

Амазонка, Конго, Янцзи, Меконг і Єнісей є найбільшими і найбільш повноводними ріками у світі. Кожна з них має власний басейн – ділянку землі, яка дренається річкою і її притоками. Основні річкові басейни світу площею більше 1 млн км² представлені на рис. 1.10. Більшість річкових басейнів є транскордонними. 148 країн включають в себе територію однієї або кількох басейнів транскордонних річок. У 39 країнах один або кілька басейнів транскордонних річок покривають більш ніж 90 % території, і 21 країна повністю розташована на території одного або декількох басейнів. 46 % поверхні земної кулі покрито басейнами трансграничних річок.

У світі існує 276 транскордонних річкових басейнів (64 — в Африці, 60 — в Азії, 68 — в Європі, 46 — в Північній і 38 — у Південній Америці). 185 з 276 транскордонних річкових басейнів, або приблизно дві третини, розподілені між двома країнами. 256 з 276 розподілені між 2, 3, або 4 країнами (92,7 %), і ще 20 поділені між п'ятьма або більше країнами (7,2 %); максимальна кількість країн, які ділять транскордонні річкові басейни, становить 18 (річка Дунай) в Європі. У той же час в 60 % з 276 світових міжнародних басейнів річок відсутній будь-який тип сучасного спільного управління річковими ресурсами.

Рисунок 1.9.

Глобальний розподіл (доступність) води на душу населення (Revenga, 2000)

**Рисунок 1.10.**

Басейни найбільших річок у світі (GRIDA-UNEP, 2002)



1.2.1.2. Водні ресурси Європи

Як і скрізь у світі, прісна вода в Європі є всюди, і в той же час нерівномірно розподілена. Європейські річні ресурси прісної води складають близько 2270 км³, при тому, що тільки 13 % цих ресурсів доступні (ЕЕА, 2009).

У табл. 1.2 представлені повністю доступні ресурси прісної води в більшості країн ЄС, а також у країнах, що перебувають у сфері впливу ЄС. Незважаючи на те, що Німеччина, Франція, Швеція, Великобританія, Сербія та Ісландія мають приблизно однакові запаси прісної води (164–188 млн м³), водозабезпечення на душу населення у них істотно різняться. На рис. 1.11 показано кількість води на душу населення в деяких європейських країнах, які можна порівнювати між собою з водозабезпечення, виходячи з даних табл. 1.2.

На рис. 1.12 представлено річне забезпечення прісною водою в Європі. Показані щорічні зміни в природному поповненні ресурсів прісної води (від 10 до 500 і більше міліметрів). У той час, як наявність води в

Таблиця 1.2. Водні ресурси в Західно- та Центральноевропейському регіоні, млн м³ (Євростат, 2013)

Підрайон	Територія, км ² (FAOSTAT, 1999)	Населення, осіб, (FAOSTAT, 2000)	Внутрішні ресурси: всього (км ³ /рік)	Зовнішні ресурси: поточні (км ³ /рік)	Загальні ресурси: поточні (км ³ /год)	% від внутрішніх водних ресурсів регіону	IWR [*] /осіб, (м ³ /рік)	TWR ^{**} (поточні)/осіб, (м ³ /рік)	Примітка
Центральна Європа	1 123 550	115 802 000	284,5	87,9	372,4	13,11	2457,0	3216,0	1
Середземно-морський регіон	1 095 300	124 408 000	422,8	30,0	452,8	19,48	3398,7	3639,9	2
Північна Європа	1 258 080	24 082 000	864,1	0,0	864,1	39,81	35 881,6	35 881,6	3
Західна Європа	1 421 486	246 492 000	598,9	14,7	613,6	27,59	2429,7	2489,3	4
Східна Європа	18 095 450	217 051 000	4449,0	244,1	4693,2	100 0	20 497,5	21 622,3	5
Західна і Центральна Європа	4 898 416	510 784 000	2170,4	10,9	2181,3	100,00	4249,1	4270,4	6
Європа — разом	22 993 866	727 835 000	6619,3		2302,9		64 664,5	66 849,1	
У світі	133 845 436	6 052 577 900	43 764,3	0,0	43 764,3		7 230,7	7 230,7	
% Європи від світу	17	12	15		5,0				

* Internal Water Resources (Внутрішні водні ресурси)
** Total Water Resources (Загальні водні ресурси)
1 — 77 км³/рік від інших європейських підрайонів і 10,9 км³/рік від Східної Європи; 2 — 29,95 км³/рік від інших європейських підрайонів; 3 — без змін; 4 — 14,7 км³/рік від інших європейських підрайонів; 5 — 40 км³/рік від Центральної Азії, 125 км³/рік від Південної та Східної Азії, 79,14 км³/рік від Західної та Центральної Європи; 6 — від Східної Європи.

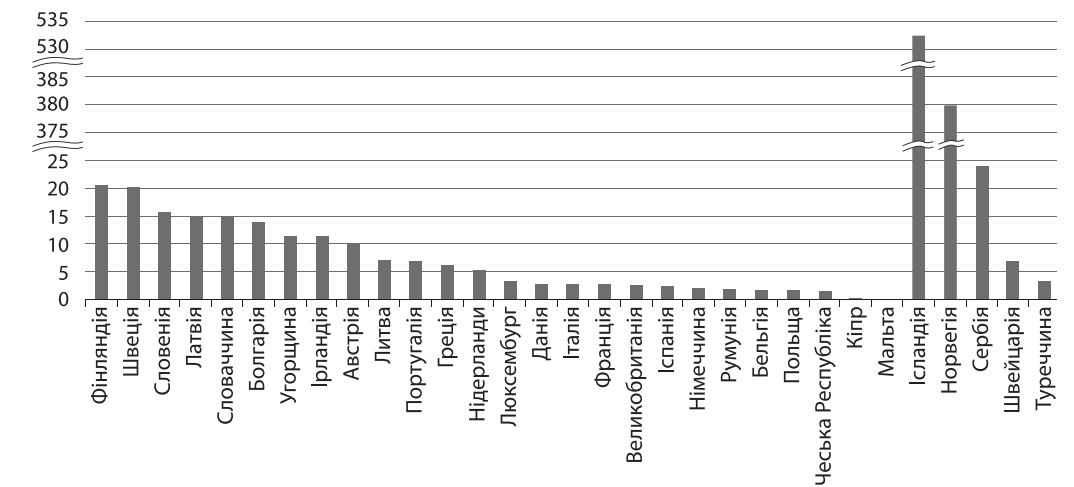


Рисунок 1.11. Водозабезпечення прісною водою в Європі, 1000 м³ на одного мешканця

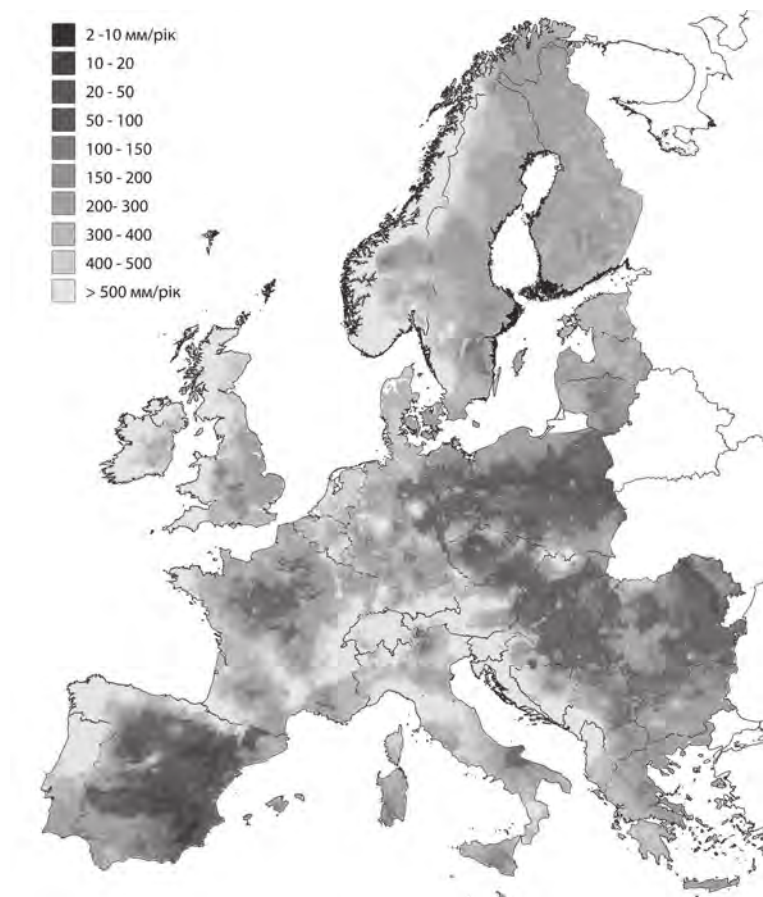
Таблиця 1.3. Водні ресурси — довгостроковий середньорічний показник, км³
(Eurostat, 2013)

Країна	Опади	Сумарне випаровування	Внутрішній потік	Зовнішнє надходження	Відплив	Запаси прісної води
Бельгія	28,9	16,6	12,3	7,6	15,6	19,9
Болгарія	68,6	50,5	18,1	89,1	108,5	107,2
Чеська Республіка	54,7	39,4	15,2	0,7	16,0	16,0
Данія	38,5	22,1	16,3	0,0	1,9	16,3
Німеччина	307,0	190,0	117,0	75,0	182,0	188,0
Естонія	29,0	—	—	—	—	—
Ірландія	80,0	32,5	47,5	3,5	—	51,0
Греція	115,0	55,0	60,0	12,0	—	72,0
Іспанія	346,5	235,4	111,1	0,0	111,1	111,1
Франція	485,7	310,4	175,3	11,0	168,0	186,3
Італія	296,0	129,0	167,0	8,0	155,0	175,0
Кіпр	3,0	2,7	0,3	—	0,1	0,3
Латвія	42,7	25,8	16,9	16,8	32,9	33,7
Литва	44,0	28,5	15,5	9,0	25,9	24,5
Люксембург	2,0	1,1	0,9	0,7	1,6	1,6
Угорщина	55,7	48,2	7,5	108,9	115,7	116,4
Мальта	0,2	0,1	0,1	—	—	0,1
Нідерланди	29,8	21,3	8,5	81,2	86,3	89,7
Австрія	98,0	43,0	55,0	29,0	84,0	84,0
Польща	193,1	138,3	54,8	8,3	63,1	63,1
Португалія	82,2	43,6	38,6	35,0	34,0	73,6
Румунія	154,0	114,6	39,4	2,9	17,9	42,3
Словенія	31,7	13,2	18,6	13,5	32,3	32,1
Словаччина	37,4	24,3	13,1	67,3	81,7	80,3
Фінляндія	222,0	115,0	107,0	3,2	110,0	110,0
Швеція	337,5	169,4	172,5	13,7	186,2	186,2
Об'єднане Королівство	275,0	117,2	157,9	6,4	164,3	164,3
Ісландія	200,0	30,0	170,0	—	170,0	170,0
Норвегія	470,7	112,0	371,8	12,2	384,0	384,0
Швейцарія	61,6	21,6	40,7	12,8	53,5	53,5
Хорватія	63,1	40,1	23,0	—	—	—
Республіка Македонія	19,5	—	—	1,0	6,3	—
Сербія	56,1	43,3	12,8	162,6	175,4	175,4
Туреччина	501,0	273,6	227,4	6,9	178,0	234,3

Примітка. Мінімальний період, прийнятий до уваги при підрахунках довгострокових щорічних середніх значень, — 20 років.

Рисунок 1.12.

Річна забезпеченість
прісною водою (мм/рік),
середня за 1990–2010
(JRC, 2012)

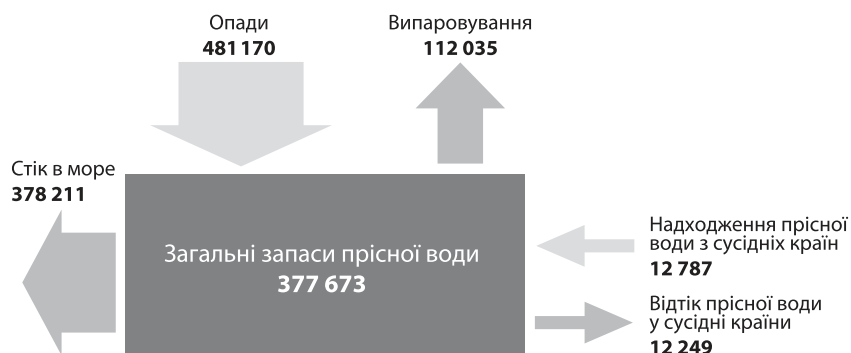


Іспанії і Південній Європі становить 200 мм/рік, щорічна потреба — в 3–10 разів більше (JRC, 2012), що показує нерівномірність доступу до води в Європі.

1.2.1.3. Водні ресурси Норвегії

Водні ресурси прісної води, доступні в Норвегії, в середньому становлять близько 378 млрд м³, 97 % з них надходить у вигляді опадів, а інше — по річках з трьох сусідніх країн. Близько 79 % річних надходжень прісної води у вигляді каналізаційних стоків відводиться в море і в сусідні країни, інше випаровується (рис. 1.13).

Льодовики в Норвегії охоплюють 2595 км² її території. У Норвегії 1624 льодовики, що містять 164 км³ прісної води. Тільки 0,3 % від запасів прісної води в Норвегії, або близько 1,134 млрд м³, легкодоступні в озерах і річках. Норвегія — країна озер: в ній 450 000 озер, але тільки 400 з них мають площу більше 5 км². Загальний об'єм води в озерах становить 1200 км³, в той час як вони займають площу 17 000 км² (4,4 %). Найглибше озеро — Хорніндальсватнет — 514 м в глибину, а найбільшу площу займає озеро Мьеса — 365 км². Близько 6,5 % наявних запасів прісної води в Норвегії — підземні води.

**Рисунок 1.13.**

Річні запаси прісної води Норвегії¹. Середнє значення по всій країні за період 1971–2000 рр., млн м³ (Statistics Norway, 2009)

¹ Облік кількості опадів на дає можливості розрахувати значення надходження води з такою ж точністю, як значення стоку. Як наслідок невідповідність між загальним надходженням та загальним стоком на рисунку. Ґрунтуючись на нормальних значеннях кількості осадів та випаровування в період 1961–1990 рр.

Таблиця 1.4. Розподілення прісної води в Норвегії по регіонах (Statistics Norway, 2012)

Округ	Всього, км ²	Співвідношення води й суші	
		Суша, км ²	Прісна вода, озера, км ²
Королівство Норвегія	385 186	365 246	19 940
Шпіцберген	61 022	60 627	395
Ян-Майен	377	371	6
Материкова частина	323 787	304 248	19 539
Естфолл	4 182	3 888	295
Акерсхус	4 918	4 579	339
Осло	454	426	28
Хедмарк	27 398	26 084	1 314
Оппланн	25 192	23 784	1 408
Бускеруд	14 911	13 796	1 115
Вестфолл	2 224	2 147	77
Телемарк	15 298	13 854	1 444
Еуст-Агдер	9 157	8 314	844
Вест-Агдер	7 277	6 677	600
Ругаланн	9 376	8 589	787
Хордаланн	15 440	14 525	915
Согн-ог-Фьюране	18 623	17 676	947
Мьоре-ог-Ромсдал	15 115	14 583	532
Сьор-Трьонделаг	18 856	17 840	1 016
Нур-Трьонделаг	22 415	20 778	1 637
Нурланн	38 462	36 079	2 382
Тромс	25 870	24 866	1 003
Фіннмарк	48 617	45 762	2 855

1.2.1.4. Водні ресурси України

Водними ресурсами прийнято вважати обсяги поверхневих, підземних і морських вод відповідної території. Водні ресурси України — один з головних факторів розвитку і розміщення продуктивних сил. Вони визначають рівень життя і здоров'я населення.

Середні багаторічні водні ресурси України становлять 87,1 км³/рік. У цей обсяг не входить стік Дунаю по Килійському рукаву (123 км³/рік). Місцеві водні ресурси, що формуються в межах України, становлять 52,4 км³ в рік при середній водності. У маловодні роки 75 і 95 %-ої забезпеченості атмосферними опадами цей показник відповідно дорівнює 40,9 і 49,8 км³.

Основні елементи водного балансу України наведені в табл. 1.5.

На території України налічується 73 тис. річок. З них:

- малих: 68796 (до 10 км), 3020 (від 10 до 25 км), 968 (від 25 до 100 км);
- середніх: 123 (від 100 до 500 км);
- великих: 14 (більше 500 км).

Крім того, по території України протікає третя за величиною ріка Європи — Дніпро. Дніпро протікає по території трьох держав — Росії (бере свій початок), Республіки Білорусь й України. Її довжина 2201 км, на території України — 981 км, площа водозбірного басейну в межах України 291,4 тис. км². У неї впадає 32 тис. водотоків, з яких 89 — ріки задовжки більше 100 км.

Всього в Україні налічується 31 тис. км² водної поверхні річок, 6 тис. км² лиманів та 1 тис. км² поверхневих озер. Крім існуючих річок, в Україні створено 6,8 тис. км² штучних водойм. А всього в Україні налічується 22 тис. ставків і 420 водойм, розташованих поблизу малих і великих річок.

Для забезпечення населення та народного господарства необхідною кількістю води в Україні збудовано 1122 (обсяг 56 км³) штучних водойм, 7 каналів загальною довжиною близько 2000 км, 10 великих водогонів (наприклад, найдовший у Європі водогін Дніпро — Північне Приазов'я протяжністю 175 км).

Україна характеризується нерівномірним розподілом водних ресурсів по території країни. Величина середнього шару опадів змінюється в межах від 5–10 мм (Херсонська область) до 625 мм (Закарпатська область).

Таблиця 1.5. Основні елементи водного балансу України за багаторічний період

Елементи водного балансу	Одиниці вимірювання	
	мм	км ³
Опади	625	
Стік:		
— поверхневий	65,2	39,4
— підземний	21,6	13,0
Випаровування,	538	325
в тому числі поверхневе	203	123
Інфільтрація	357	216

Крім того, Україна має значні запаси підземних вод. Загальна величина прогнозованих експлуатаційних ресурсів підземних вод на території України становить 27,2 млн м³/добу. Територіальний розподіл підземних вод також характеризується нерівномірністю. Найбільша їх величина 8402 тис. м³/добу характерна для Чернігівської області, а найменша — у межах від 1000 до 3000 тис. м³/добу — в Автономній Республіці Крим, Волинській, Тернопільській, Запорізькій, Закарпатській та Дніпропетровській області.

Слід зазначити, що для України характерно зосередження великих водоспоживачів у регіонах з найменшими запасами водних ресурсів (Донбас, Кривбас, Автономна Республіка Крим, південні області).

Для того щоб заповнити дефіцит води в регіонах України, споруджені канали:

- Північно-Кримський — 402 км;
- Дніпро — Донбас — 263 км;
- Донець — Донбас — 131,6 км;
- Дніпро — Кривий Ріг — 35,4 км
- Каховський канал — 130 км.

Основними напрямками водокористування є забезпечення водою населення (комунальне господарство) — 25,8 %, сільське та рибне господарство — 24,6 % та промисловість — 49,6 %. Основні показники водозабезпечення та водоспоживання представлені в табл. 1.6.

Останніми роками спостерігається збільшення водоспоживання на потреби промисловості та комунального господарства. Тому основним напрямком поліпшення стану водного господарства є впровадження ресурсоефективних технологій у промисловості, ресурсо-економічного принципу управління водним господарством з метою виконання комплексу заходів, спрямованих на зменшення водоспоживання і забруднення річок та водойм.

1.2.1.5. Водні ресурси Республіки Білорусь

Відновлювані ресурси прісних вод Республіки Білорусь представлені річковим стоком і підземними водами, обсяг яких формується в природних умовах за рахунок випадання опадів на території країни (внут-

Таблиця 1.6. Основні показники водоспоживання і водозабезпечення в Україні, км³/рік

Показники		км ³ /рік
Використання свіжої води		12,2
у тому числі:	для виробництва	16,1
	для господарчих потреб	3,3
Відведення стічних вод (викид у водойми)		10,5
у тому числі:	забруднених	3,3
	з них без очищення	0,8
	нормативно очищених	2,1
Об'єм води в оборотному та повторному водозабезпеченні		41,5
Продуктивність очисних споруд		8,0

рішній стік), а також припливу річкових і підземних вод із суміжних країн. Величина інфільтраційного живлення водоносних горизонтів зони активного водообміну становить 10–20 % середньої багаторічної величини атмосферних опадів. У загальному стоку річок Білорусі на частку підземних вод припадає 27 %.

Основним джерелом поверхневих водних ресурсів Білорусі є середні і великі річки, обсяг водного стоку яких в середні за водністю роки, як правило, не перевищує 57 900 млн м³/рік. По території країни протікають сім великих річок довжиною понад 500 км: Західна Двіна, Німан, Вілія, Дніпро, Березина, Сож і Прип'ять, шість із них (за винятком Березини) є транскордонними. У багатоводні роки загальний річковий стік збільшується до 92 400 млн м³/рік, а в маловодні (95 % забезпеченості) знижується до 37 200 млн м³/рік. Велика частина річкового стоку (34 000 млн м³, або 59 %) формується в межах країни (місцевий стік). Приплив води з територій сусідніх держав (Росії та України) становить 41 %, або 23 900 млн м³/рік.

У Білорусі створено 153 водосховища, повний об'єм води в яких становить 3100 млн. м³, корисних — близько 1240 млн м³, що становить дещо більше 3 % стоку, який формується на території країни. На території Білорусі — близько 10,8 тис. озер, абсолютна більшість з яких (75 %) належить до малих, мають площу дзеркала до 0,1 км². Ресурсне значення мають озера площею більше 1,0 км², загальний обсяг яких становить 6000–7000 млн м³ води.

За величиною водних ресурсів річок Білорусь посідає четверте місце в Європі після Норвегії (378 000 млн м³/рік), Великобританії (152 000 млн м³/рік) і Польщі (85 400 млн м³/рік). Природні ресурси прісних підземних вод становлять 15 900 млн м³ на рік, прогнозні — 18 100 млн м³ на рік.

Забезпеченість водними ресурсами на душу населення в Білорусі (6,1 тис. м³/особу на рік) наближена до середньоєвропейської, але при цьому значно вища, ніж у сусідніх країнах — Польщі (1,7 тис. м³/особу) і Україні (4,1 тис. м³/особу). Сумарний обсяг забору поверхневих і підземних вод становить близько 1600 млн м³.

Індекс експлуатації водних ресурсів (ІЕВР), який розраховується як відношення загального річного обсягу водозабору до середнього багаторічного обсягу поновлюваних ресурсів прісних вод для Білорусі становить 2,8–3,0 %, що значно нижче за порогове значення ІЕВР, яке є основою для зіставлення різних країн і регіонів з ненапруженим і напруженим водним режимом (близько 20 %). Висока напруженість наголошується в тих випадках, коли ІЕВР перевищує 40 %.

Водоспоживання на господарсько-питні потреби в середньому на кожного жителя Білорусі становить в межах 145–150 л/особу на добу. Населення Білорусі забезпечується питною водою, головним чином, з підземних джерел, санітарно-гігієнічний стан яких на діючих водозаборах, як правило, відповідає встановленим вимогам, за винятком підвищеного вмісту у воді заліза та марганцю, в окремих випадках — бору, фтору та деяких інших компонентів, що є наслідком гідрогеологічних особливостей території країни.

На цей час нецентралізованими джерелами водопостачання (шахтними колодзями) користуються 1,4 млн осіб, у тому числі сільське населення — 1,1 млн осіб.

1.2.1.6. Водні ресурси Республіки Казахстан

Водний фонд Республіки Казахстан становлять річки, озера, болота, ставки, водосховища, інші поверхневі водні ресурси, а також води каналів і магістральних водоводів; підземні води, льодовики; води Каспійського і Аральського морів у межах Державного кордону Республіки Казахстан.

Поверхневі водні ресурси. Ресурси поверхневих вод Казахстану в середній за водністю рік становлять 100,5 км³, з яких тільки 56,5 км³ формується на території республіки. Інший обсяг (44,0 км³) надходить із суміжних держав: Китаю — 18,9; Узбекистану — 14,6; Киргизстану — 3,0; Росії — 7,5 км³.

Середня величина водозабезпеченості території Казахстану за рахунок стоку, що формується в його межах, становить в питомій вираженні 25,5 тис. м³ на рік на 1 км². Для порівняння: водозабезпеченість територій Росії — 237 тис.м³ на рік на 1 км², Узбекистану — 24,7; Киргизької Республіки — 266.

На одного жителя в Казахстані припадає 4,3 тис.м³/рік місцевих водних ресурсів, в Киргизькій Республіці — 12,7; Узбекистані — 0,5; Росії — 27,8.

Через відмінності в природних умовах розподіл водних ресурсів вкрай нерівномірний. Найбільш забезпеченими сумарними ресурсами поверхневих вод є Східно-Казахстанська область (121,3 м³/добу на 1 особу), Павлодарська (93,6), Кизилординська (79,7), Атирауська (63,7). Найменш забезпечені — Мангістауська з відсутністю поверхневого стоку, Карагандинська (4,7), Північно-Казахстанська (10,8), Акмолинська (11,3) області (рис. 1.14).

У межах Казахстану розташовані великі водойми: Каспійське, Аральське моря і озеро Балхаш. Налічується близько 39 тис. річок і тимчасових водотоків, більше 48 тис. озер, близько 4 тис. ставків і 204 водосховища. Найбільш значними водними артеріями є ріки Іртиш, Ілі, Сирдар'я, Ішим, Тобол, Урал, Тургай, Шу.

У зв'язку з кліматичними особливостями різних зон республіки, до 90 % стоку поверхневих джерел проходить у весняний період.

Найбільш забезпечена водою Східно-Казахстанська область — 290 тис. м³ на 1 км². Відчувають дефіцит води в Атирауській, Кизилординській і, особливо, Мангістауській області, де практично відсутні прісні води.

Повністю використовувати ресурси річкового стоку для потреб галузей економіки з різних причин неможливо. Зокрема, сумарний обсяг обов'язкових попусків води для задоволення екологічних, рибогосподарських та санітарних вимог по річках Сирдар'я, Урал, Ілі, Тобол, Іртиш, Ішим, Тургай, Шу становить близько 29 км³ на рік. Транспортно-енергетичні витрати стоку по річці Іртиш, разом з часткою Росії становлять 9 км³. Втрати річкового стоку на випаровування і фільтрацію у водосховищах і руслах річок оцінюються в 12 км³, також втрачається і розсіюється весняний повеневий стік рівнинних річок Центрального Казахста-

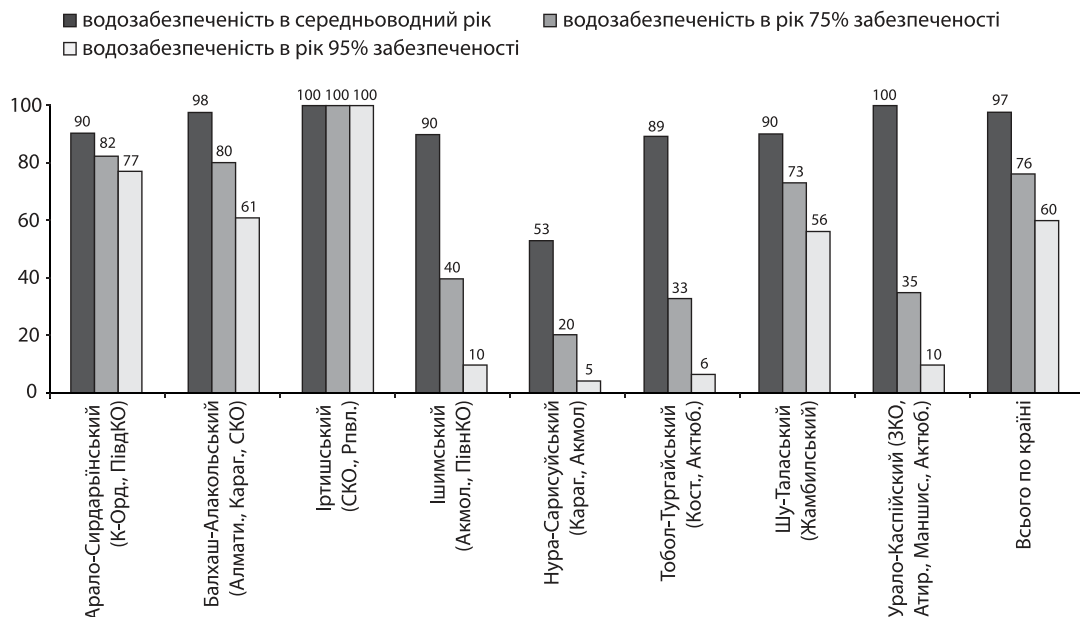


Рисунок 1.14.

Водозабезпеченість основних басейнів Казахстану, в %

ну в обсязі 4,5 км³, який неможливо врегулювати для використання. Таким чином, при сумі зазначених необхідних витрат води в обсязі 54,5 км³ обсяг водних ресурсів, можливих до використання в економіці республіки в середньоводний рік, не перевищує 46 км³.

У середньомаловодні (75 %) й маловодні (95 %) роки загальний обсяг водних ресурсів знижується до 76 км³ і 58 км³, а можливих до використання — відповідно до 32–33 км³ і 25–26 км³.

Річки. У країні налічується близько 39 тис. річок і тимчасових водотоків, у тому числі понад 7 тис. довжиною понад 10 км. Густота річкової мережі розподілена нерівномірно. На півночі республіки вона становить 0,03–0,5 км/км², в районах Алтаю, Джунгарського і Зайлійського Алтаю — 0,4–1,8 км/км².

Стік багатьох великих річок формується за межами Республіки. Витоки річок Лі Іртиш розташовані в КНР, основна частина водозбору річки Сирдар'ї розташована в Узбекистані, Киргизстані; річка Шу, Талас — в Киргизстані; річка Урал — в Російській Федерації.

Річки рівнинного Казахстану, що протікають в умовах недостатнього зволоження, живляться в основному весняними, талими водами. Велика частина стоку тут проходить за весняний період і становить 80–90 % річного стоку. Найбільші витрати — у квітні — травні. Води рівнинних вод належать до сульфатного або хлоридного класу. У транзитних водах пустель і напівпустель мінералізація вод у верхів'ях 100–200 мг/дм³, а в низинах — 5000 мг/дм³. На території рівнинного Казахстану є також безліч тимчасових водотоків, де стік спостерігається протягом дуже короткого часу. Опади літнього періоду (незначні) в живленні річок істотної ролі не відіграють.

Таблиця 1.7. Поверхневі водні ресурси Республіки Казахстан, км³

Басейни річок, морів, озер	Середній багаторічний стік	У тому числі							Стік при забезпече- ності		Ресурси в маловод- ний рік	
		Обов'язкові затрати стоку										
		Разом	В т.ч. надходить із суміжних держав	Екол. рибогосп. сан. попуски	Транс-портно- енергетич. попуски в Росію	Втрати на випарову- вання та фільтрацію	Нерегульований стік, витрати	Разом витрат	Існуючий стік	75 %	95 %	75 %
Арало-Сирдар'їнський	17,9	14,6	3,1	—	2,8	—	5,9	12,0	14,7	14,2	9,8	9,3
Балхаш- Алакольський	27,8	11,4	14,6	—	1,1	1,8	17,5	10,3	22,8	17,8	7,0	5,4
Іртиський	33,5	7,5	4,3	8,8	4,9	0,8	18,8	14,7	26,6	19,7	10,8	8,0
Ішимський	2,6	—	—	—	0,5	0,7	1,2	1,4	1,1	0,3	0,4	0,1
Нура-Сарисуйський	1,3	—	0,1	—	0,4	0,1	0,6	0,7	0,4	0,1	0,3	—
Тобол-Тургайський	2,0	—	0,1	—	0,1	1,0	1,2	0,8	0,8	0,3	0,3	—
Шу-Таласький	4,2	3,0	0,1	—	0,1	—	0,2	4,0	3,5	2,8	3,0	2,3
Урало-Каспійський	11,2	7,5	6,5	—	2,2	0,4	9,1	2,1	6,2	3,0	1,0	0,3
Разом	100,5	44,0	28,1	8,8	12,1	4,8	54,5	46,0	76,1	58,2	32,6	25,4

У гірських районах основним джерелом живлення водотоків служать талі води гірських снігів і льодовиків. Крім того, водність збільшується за рахунок літньо-осінніх дощів. Повінь на річках цього типу починається в кінці березня та на початку квітня і закінчується в серпні — вересні. Обсяг стоку при повені на гірських річках в міру збільшення висоти водозборів становить від 50 до 80 % річного стоку. За гідрохімічним складом води гірських річок належать до гідрокарбонатного класу, їх мінералізація змінюється від 200–300 мг/дм³, в повінь — до 500–600 мг/дм³.

Озера. Озера Казахстану досить чисельні. Без Каспійського і Аральського морів, ставків, водосховищ та плесових озер налічується 48 262 озера із загальною площею водної поверхні 45 002 км². За чисельністю малі озера (менше 1 км²) становлять 94 %, а за площею — 10 %.

Великих озер (> 1 км²) налічується 3014 з площею 40 769 км² (90 %). Серед них — озера розміром більше 100 км² і площею 26 886 км² — 21, (59 %).

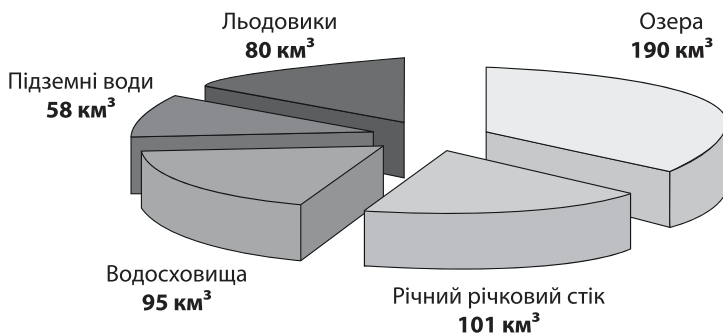
На Північний Казахстан припадає 45 % всіх озер, на Центральний та Південний — 36 %, на Східний і Західний — 19 %.

Найбільшими озерами Казахстану є Каспійське і Аральське моря, озера Балхаш, Тенгіз, Алаколь, Сасикколь, Зайсан і Маркаколь. Велика кількість озер розташовані в лісостепу і північній частині степової зони, найбільш великими з яких є Кургальджин, Челкар — Тенгіз, Велике Чебаче, Щуче, Селеті — Тенгіз.

Загальний обсяг води в природних водоймах, становить 190 км³.

Рисунок 1.15.

Запаси прісної води
в Республіці Казахстан.
Всього 524 км³
(UNDP, 2004)



Мінералізація води в озерах Казахстану коливається від 0,075 до 335 г/дм³. У прісних озерах акумулюється переважно м'яка або помірно тверда нейтральна вода, а в солонуватих і солоних озерах — дуже тверда, слабколужна.

У прісних і солонуватих озерах можна розводити водоплавну птицю і ондатру, створювати мисливські господарства і заповідники. Вони можуть служити місцями лікування та відпочинку.

Водосховища. У Казахстані налічується понад 200 водосховищ загальною ємністю понад 95,5 км³ (без урахування ставків і малих водосховищ). Більше 50 % водосховищ мають об'єм 1–5 млн м³ води. Найбільші: Бухтарминське (на річці Іртиш) з повним обсягом 49,0 км³, Капшагайське (на річці Ілі) — 28,1 км³, Шардар'їнське (на річці Сирдар'я) — 5,2 км³, Верхньо-Тобольське і Каратомарське (на річці Тобол) — 0,82 і 0,59 км³ відповідно, В'ячеславське і Сергіївське (на річці Ішим) — 0,4 і 0,7 км³ відповідно.

Сумарний вплив всіх регуляторних ємностей збільшує річний стік річок Казахстану в роки нормальної водності на 8 км³ води, а в маловодні роки — на 16 км³.

Найбільший обсяг обов'язкових попусків повинен здійснюватися по річці Іртиш, єдиної судноплавної річці в Казахстані. Для підтримки гарантованих глибин, необхідних для водного транспорту в навігаційний період, здійснюється спеціальний транспортний попуск 8,75 км³, а також санітарний попуск — 4,3 км³. У річці Тобол за санітарними умовами необхідно підтримувати витрати не нижче 0,25 м³/с або 8 млн м³/рік.

Льодовики. Основна маса льодовиків Казахстану у вигляді величезного крижаного пояса розташовується на півдні і сході Республіки, де на висоту більше 4 тис. м над рівнем моря піднімаються гірські хребти Тянь-Шаню, Джунгарського Алатау і Казахстанського Алтаю.

На території Казахстану налічується 2720 льодовиків, у тому числі 1975 льодовиків з площею 0,6 км² і більше. Загальна площа зледеніння в Республіці Казахстан становить 2033,3 км², загальний обсяг льодовиків — 80 км³, що близько до величини річного стоку річок.

Практично половина площі зледеніння Республіки Казахстан припадає на Джунгарський Алатау (1000 км²), на Заїлійський і Кунгей Алатау (660,7 км²), Терський Алатау (144,9 км²), Казахстанський Алтай з Сауrom (106,2 км²) і хребти Киргизького та Таласького Алатау (101,5 км²).

Період танення на льодовиках становить 2–2,5 міс і припадає на той період, коли для сільськогосподарських культур потрібна максимальна кількість вологи. Танення льодовиків Заїлійського і Джунгарського Алатау дає до $1,5 \text{ км}^3$ води в рік.

Будучи у вирішальній мірі продуктом клімату, зледеніння швидко реагує на зміну останнього. Глобальне потепління клімату зумовило значне зменшення масштабів зледеніння на території республіки. Останні 45–50 років площа зледеніння, наприклад, на північному схилі Заїлійського Алатау зменшилася більш ніж на 30 %. Якщо темпи скорочення обсягів льодовиків збережуться, то загальний обсяг льодовиків на території республіки незабаром знизиться до $63\text{--}65 \text{ км}^3$.

Каспійське море — найбільша внутрішньоматерикова безстічна водойма нашої планети. Його водна поверхня займає більше 390 тис. км^2 . Загальна протяжність берегової лінії — 7 тис. км, у тому числі в межах території Казахстану близько 1600 км. У море впадають річки Волга, Кура, Урал, Терек, Сулак, Самур і ряд дрібних приток, територіально розташованих в Росії, Азербайджані, Казахстані, Туркменістані, Ірані або в межах цих держав.

Для Каспійського моря характерні циклічні коливання рівня, які обумовлені, в основному, кліматичними факторами. Амплітуда цих коливань за останні 450–500 років становить близько 7 м. Підвищення рівня, в основному, обумовлено збільшенням річкового стоку та опадів, що випадають на його поверхню, зменшенням шару випаровування морської води, а також, певною мірою, і обмеженням надходження морської води в мілководну затоку Кара-Богаз-Гол, де вода інтенсивно випаровується.

Зміна рівня моря створює значні соціально-економічні проблеми для прикаспійських держав, у тому числі і для Казахстану. Тому велике значення має всебічне вивчення гідрометеорологічного режиму Каспійського моря та прилеглої до нього території.

Аральське море мало в 50 і 60-ті роки обсяг $1000\text{--}1100 \text{ км}^3$. У нього впадають дві найбільші річки регіону Амудар'я і Сирдар'я, приток яких до 1960 р. становив $55\text{--}60 \text{ км}^3$. Однак, у зв'язку зі збільшенням у наступні 20–30 років безповоротного вилучення вод річок на іригаційні потреби, воно значно зменшилося в об'ємі. У результаті обсяг водної маси Аральського моря в 1987 р. зменшився до 400 км^3 і море розділилося на Мале і Велике, а перепад рівнів досягає 4 м. Мале море стало проточною водоймою, а Велике — замкнутим. Величина перетікання води з Малого Аралу у Великий є результатом балансу Малого Аралу. У багатоводні роки обсяг цього перетікання становить до 66 % від обсягу стоку річки Сирдар'ї в море. Водний баланс Великого Аралу залишається негативним, у зв'язку з чим його рівень постійно знижується (приблизно на 20 см за рік).

Озеро Балхаш. Загальна довжина озера від південно-західного краю до східного узбережжя становить 600 км, максимальна ширина західного плеса близько 70 км, східного — 45 км. При позначці озера $\sim 341 \text{ м}$, площа дзеркала води — 17,2 тис. км^2 , об'єм — $94,7 \text{ км}^3$. Площа водозбору озера — 413 тис. км^2 , більша його частина розташована на території Казахстану, а верхів'я річки Ілі — на території Китаю. В озеро Балхаш на цей час впадає 5 постійних водотоків: річки Ілі, Каратал, Аксу, Лепси і

Аягуз. Вони формують свій стік у гірських областях Тянь-Шаню і, частково (річка Аягуз), в горах Тарбагатай і Чингіз-Тау. Річка Ілі впадає в Західний Балхаш, інші притоки — в Східний Балхаш.

Водний баланс озера підтримується стоком річок в обсязі 23,8 км³, більшу частину якого — 17,4 км³ становив стік річки Ілі, і 6,4 км³ припадає на стік решти річок. З цього обсягу тільки 14,9 км³ досягає озера Балхаш. Інша частина стоку в обсязі 8,9 км³ витрачається в природній гідрографічній мережі.

Підземні води. Підземні води — це найбільш комплексна корисна копалина, що грає виключно важливу роль у розвитку продуктивних сил країни і, особливо, в житті людей. Вони використовуються для господарсько-питного і виробничо-технічного водопостачання, зрошення сільськогосподарських угідь і водопою худоби, лікувальних цілей, в якості сировини для вилучення ряду цінних компонентів, як джерело тепла.

У цілому, Республіка Казахстан досить багата на підземні води, за рахунок яких можливо повністю забезпечити населення господарсько-питними, технічними та іншими водами відповідно до потреб населення, промисловості та сільського господарства. Однак поширення підземних вод, як і поверхневих, за площею вельми нерівномірне. Ресурси підземних вод Південного і Східного Казахстану у багато разів перевищують потреби у воді регіонів, у той час як Північні, Західні й Центральні області відчувають гострий дефіцит у підземних водах невисокої мінералізації.

Особливостями підземних вод є відновлення своїх запасів і обладнання тимчасово якісними і кількісними характеристиками, залежно від впливу на них природних і штучних факторів.

На території Республіки Казахстан розвідано 623 родовища і ділянки підземних вод із сумарними запасами 43383,5 тис. м³/добу, в тому числі за цільовим призначенням, тис. м³/добу:

- господарсько-питне водопостачання — 16 838,4;
- виробничо-технічне водопостачання — 2602,1;
- зрошення земель — 23 913,2;
- бальнеологічні (мінеральні води) — 29,8.

Залежно від вмісту розчинених мінеральних речовин в Казахстані поширені прісні (з сухим залишком до 1 г/дм³), слабкосоленуваті (від 1 до 3 г/дм³), солонуваті (від 3 до 5 г/дм³), сильносоленуваті (від 5 до 10 г/дм³), солоні (від 10 до 50 г/дм³) і розсоли (> 50 г/дм³).

За температурою підземні води поділяються на виключно холодні (< 0 °C), вельми холодні (0–4 °C), холодні (4–20 °C), теплі (20–37 °C), гарячі (37–42 °C), вельми гарячі (42–100 °C), виключно гарячі (> 100 °C).

Розвідані запаси становлять порівняно невелику частку прогнозних ресурсів підземних вод — близько 27 %, що свідчить про добрі перспективи подальшого нарощування експлуатаційних запасів при продовженні пошуково-розвідувальних робіт на перспективних площах.

Республіка Казахстан багата на мінеральні води. На її території знайдено 45 родовищ, які за хімічним складом, бальнеологічними властивостями і лікувальним значенням поділяються на: йодо-бромні (5 родовищ), кременисті (4), радонові (7), залізісті (2) і без специфічних компонентів

Таблиця 1.8. Затверджені запаси підземних вод у розрізі басейнів, км³

Всього, км ³	У тому числі по басейнах:							
	Арало-Сирдар'їнський	Балхаш-Алакольський	Іртіський	Ішимський	Нура-Сарисуйський	Тобол-Тургайський	Шу-Таласький	Урало-Каспійський
15,1	1,6	6,0	3,5	0,2	1,1	0,5	1,6	0,6

(27). Крім того, знайдено ще 251 перспективне виявлення мінеральних вод, з них: залізистих — 7, радонових — 27, кременистих — 15, йодобромних — 68, радоново-кременистих — 1, сірководневих — 1, арсеновмісних — 1, без специфічних компонентів і властивостей — 132.

Казахстан має значні гідротермічні ресурси, які отримали поширення в межах глибоких депресій, складених осадовими утвореннями. До них відносяться артезіанські басейни: Прикаспійський, Мангишлак — Устюртський, Тобольський, Іртіський, Торгайський, Сирдар'їнський, Шу-Сарисуйський, Зайсанський, Ілійський і Балхаш-Алакольський з підземними водами, температура яких перевищує 30–40 °С. В окремих депресіях температура води досягає 100 і більше градусів. Природні запаси гідротермальних ресурсів Казахстану оцінюються такими величинами — 10275 млрд м³ по воді, 679820 млн Гкал по теплу і 97 115 млн т умовного палива.

Промислові води з високим вмістом лужних металів і галогенів виявлені в Прикаспійському, Мангишлак-Устюртському, Шу-Сарисуйському і Південно-Тургайському артезіанських басейнах. Слабка гідрогеологічна вивченість водоносних комплексів, що містять промислові води, не дозволяє поки що точно оцінити величину їх ресурсів. Прогнозовані запаси підземних вод з мінералізацією до 10 г/дм³ оцінюються в республіці в обсязі близько 42 км³, з них прісних, з мінералізацією до 1 г/дм³ — 10,5 км³.

Обсяг затверджених, тобто можливих до експлуатації прісних підземних водних ресурсів на сучасному етапі, становить 15,1 км³. Рівень використання підземних вод поки невисокий і становить 11,3 % або 1,7 км³/год.

1.2.1.7. Водні ресурси Республіки Таджикистан

Таджикистан країна гір, і вони займають 93 % його території (рис. 1.16). Гірські системи Тянь-Шаню, Гіссаро-Алаю і Паміру, розділені міжгірськими котлованами та долинами (Ферганською, Зарафшанською, Гісарською, Вахшською та ін.) Основним джерелом формування водних ресурсів є атмосферні опади. Кількість середньорічних атмосферних опадів в країні становить 691 мм і варіюється від менш 100 мм на південному сході до 2400 мм на льодовику Федченко в центральній частині країни.

Рисунок 1.16.

Гори і льодовики
в Республіці
Таджикистан



Значні запаси прісної води в Таджикистані зосереджені в льодовиках і сніжниках. Загальна площа льодовиків становить близько 11 тис. км² або 8 % території країни. Льодовики з площею до 1 км² становить ~ 80 %, а площею понад 1 км² — близько 20 % від загальної їх кількості.

Сучасні запаси прісної води в гірських льодовиках оцінюються у 845 км³, тобто в обсязі, що у 8 разів перевищує середній річний сумарний стік всіх річок країни.

Найбільшою територією сучасного зледеніння в регіоні є Памір, площа зледеніння якого дорівнює майже 7900 км², що в 3,5 разу перевищує зледеніння всього Кавказу. При однаковій висоті снігової лінії — близько 4,4–4,5 км над рівнем моря, зледеніння Західного Паміру (близько 6400 км²) за площею в чотири рази перевершує зледеніння Східного Паміру, що підтверджує вкрай низьке зволоження останнього. На Памірі налічується 16 льодовиків протяжністю більше 15 км і 7 льодовиків протяжністю понад 20 км. Найбільший льодовик — один з найбільш довгих льодовиків земної кулі — льодовик Федченко — має довжину близько 77 км і його площа становить 156 км².

Другим за довжиною льодовиком Паміру вважається льодовик Грумм–Гржимайло (довжина 36,7 км), що стікає з Язгулемського хребта, розташованого на сході хребта Академії наук і льодовика Федченко. Він утворює самостійну систему крижаних річок, що дають початок річці Танимас та іншим притокам річки Бартанг.

Інша велика льодовикова зона є Гіссаро-Алай і Зеравшан. Загальна площа численних льодовиків цієї зони разом з фірновими¹ полями становить близько 1500 км². Найбільший льодовик тут — Зеравшанський, довжина якого 24,7 км. Його територія живлення лежить на висоті від 4200 до 5000 м, а язик спускається до 2780 м.

¹ Фірн (нім. *Firn* — минулорічний, старий) — крупнозернистий ущільнений сніг що складається з пов'язаних між собою крижаних зерен. Є перехідною стадією між снігом і льодом. Утворюється в гірських областях, розташованих вище снігового кордону і в полярних країнах.

Високогірний, різко пересічений рельєф, як фактор клімато-гідрологічних процесів і, в першу чергу, потужний конденсатор вологи, обумовлює розвиток на території Таджикистану густої гідрографічної мережі. Тут налічується 947 річок з довжиною більше 10 км, з них 4 мають протяжність понад 500 км, 16 — завдовжки 100–500 км і більше 10 тис. малих річок мають довжину менше 10 км (всього в країні більше 25 000 річок).

Всі річки Таджикистану належать до водних басейнів річок Сирдар'я, Амудар'я і Зеравшан.

За абсолютною водоносністю найбільшими річками Таджикистану є річки Вахш, Зеравшан, Кафарніган і Пяндж (води останньої в межах протікання в прикордонній зоні Таджикистан — Афганістан відносяться до території обох держав). Найбільш великими транскордонними ріками є також Амудар'я, Сирдар'я, Бартанг і Зеравшан.

Поновлюваний середньорічний стік річки Амудар'я становить близько 78,5 км³. Великими притоками Амудар'ї є річки Вахш, Пяндж і Кафарніган, частка яких у загальному обсязі водних ресурсів цього басейну становить 82,5 %. На північному заході країни розташована інша притока, річка Зеравшан, її середній багаторічний стік становить 5,14 км³. У межах Таджикистану використовується тільки близько 3 % її стоку, решта стоку протікає на територію Узбекистану і повністю йде на зрошення та інші потреби економіки. Вже багато десятиліть Зеравшан не доходить до Амудар'ї.

Формуючись злиттям річок Вахш і Пяндж, річка Амудар'я продовжує кордон між Таджикистаном і Афганістаном вниз за течією, далі розділяє Узбекистан від Афганістану, потім протікає через Узбекистан і потрапляє на територію Туркменістану, і знову протікаючи по території Узбекистану, впадає в Аральське море.

Близько 8 % річкового стоку басейну Амудар'ї формується на території Афганістану і близько 3,5 % — на території Ірану і Туркменістану. На території Узбекистану формується близько 6 % річкового стоку басейну Амудар'ї (табл. 1.9).

Поновлюваний середньорічний стік річки Сирдар'я становить трохи більше 37 км³. Основний стік річок басейну Сирдар'ї формується на території Киргизстану — близько 78 %, далі Сирдар'я протікає на території Узбекистану і Таджикистану і закінчується на території Казахстану впаданням в Північний Арал. На території Узбекистану формується близько 15 % річкового стоку Сирдар'ї, в Казахстані — близько 6 % і в Таджикистані — близько 1 %.

Сумарний річний стік річок в різні за водністю роки коливається від 25 до 68 км³; з цього обсягу в межах Таджикистану формується в кращі роки 52–53 км³ (в басейнах річок Амудар'ї — 50,5 км³, Сирдар'ї — 0,7 км³). При цьому обсяг водозаборів становить 13 км³, тобто лише чверть річкового стоку використовується для національного водоспоживання, інша його частина надходить на території суміжних держав.

Крім багатих річкових ресурсів, на території Таджикистану зосереджено близько 72 % всіх озер басейну Амудар'ї. У Таджикистані є понад 1300 озер, в яких зосереджено 46,3 км³ води в тому числі, більше 20 км³ прісної. Водна поверхня озер займає 1005 км², що становить близько 1 %

Таблиця 1.9. Основні характеристики головних річок Таджикистану (ММіВР РТ, Душанбе, 2010)

Назва річки	Протяжність, км	Середньобогаторічний стік, км³/год
Пяндж	Русло	921
	з притоками	11 503
Вахш	Русло	524
	з притоками	23,7
Кофарніган	Русло	387
	з притоками	1757
Зарафшан	Русло	877
	з притоками	6080
Сирдар'я	Русло	2212
	На території Таджикистану	192
Всього	На території Таджикистану	28 500
		64,0

території республіки. Генезис озер має в основному, тектонічний, льодовиковий, карстовий характер. Найбільше поширення мають озера льодовикового і обвального походження. Озера льодовикового походження поширені на Північному і Східному Памірі. Серед них найвисокогірніші озера — Чапдара (4529 м), Каракуль (3914 м), Зоркуль (4126 м), Турумтайкуль (4213 м) та інші. Льодовикові походження мають також Кулікалонські озера, Хазор — Чашма і Іскандаркуль. Завальні озера широко поширені у високогір'ях центральної та східної частини Таджикистану. До них належать Маргузорські озера, Сарезьке озеро і Яшилькуль. Озера живляться, в основному, за рахунок танення льодовиків і сніжників.

Довжина озера Сарез — 55,8 км, абсолютна висота дзеркала озера над рівнем моря — 3263 м; максимальна ширина озера — 3,3 км; середня ширина — 1,44 км; максимальна глибина — 505,6 м; середня глиби-

Рисунок 1.17.

Озеро Сарез
в Республіці
Таджикистан



на — 201,8 м; периметр берегів озера — 161,9 км; площа поверхні озера — 79,64 км²; величина припливу — 47,1 м³/с; максимальна сезонне коливання рівня поверхні озера — 12 м; початок фільтрації — квітень 1914 року; досягнення максимального рівня — 1978 і 1994 роки (близько 3270 м); випаровування з поверхні озера — 2,1 м³/с; максимальне збільшення рівня — 20 см/рік; максимальний об'єм води — 16,74 км³.

Озера Таджикистану розміщені нерівномірно. Умови для їх утворення найбільш сприятливі у високогірних районах, що характеризуються уповільненим стоком, наявністю багаторічної мерзлоти. У горах більшість озерних котловин виникли в результаті тектонічних процесів, діяльності льодовиків або обвалів. Найбільші озера, особливо обвального і тектонічного походження (Сарезьке, Зоркуль, Каракуль, Яшилкуль і ін.), поширені, в основному, у Східному Памірі в басейнах річок Бартанг, Паміру, Гунт. Загальна площа водного дзеркала цих озер дорівнює 634,42 км², тобто 90,7 % площі всіх озер Паміру і Паміро-Алтаю.

Глибина озера Іскандеркуль досягає 50 метрів. Передбачається, що озеро утворилося в результаті обвалу, що стався до XIII століття. В результаті обвалу була перегороджена річка Алічур, що і стало поштовхом до утворення озера.

Підтвердженням цієї версії є розшифровані арабські написи на скелях над озером.

Всього в Таджикистані налічується близько 200 озер із загальною площею дзеркала 716 км² (0,5 % території республіки) і загальним об'ємом води 46,5 км³. В абсолютній більшості (1730 одиниць) озера представлені водоймами малих форм з площею дзеркала менше 0,11 км² кожне.

У горах на висоті понад 1000 м налічується 1449 озер із загальною площею 702,0 км². Найбільше озер, як за кількістю (585), так і за площею (640 км²), — на високих плоскогір'ях і в річкових долинах Східного Паміру. Найбільше з них — безстічне гірко-солоне озеро Каракуль з площею

Рисунок 1.18.

Іскандеркуль —
гірське озеро
в Республіці
Таджикистан



364 км² і глибиною до 236 м. На думку фахівців, вода озера спочатку була прісною, а потім почала мінералізуватися за рахунок розчинення солевмісних порід. У ній містяться солі NaCl, KCl, Na₂SO₄, MgSO₄ та ін. Крім Каракуль, до льодовикових озер можна віднести багато озер Паміру: Чапдара — на висоті 4529 м, Зоркуль — 4126 м, Турамтайкуль — 4213 м тощо. На Шугнанському хребті є так зване озерне плато, на якому на висоті 4100–4200 м розташовані сотні дрібних і середніх за розміром глибоких озер, що залишилися в котловинах після танення льодовиків. Широко відоме своєю красою озеро Іскандеркуль в басейні річки Зеравшан має також льодовикове походження; воно розташоване в лісистій місцевості серед гір на висоті 2200 м, його площа становить близько 3,5 км², а максимальна глибина — 72 м. Завальні озера поширені у високіях Центральної та Східної частини Таджикистану. До цього типу належать такі великі озера Паміру як Сарезьке і Яшилкуль.

Останніми роками широку світову популярність отримало Сарезьке озеро, що утворилося у вузькій гірській улоговині після грандіозного обвалу, викликаного дев'ятибальним землетрусом в долині річки Мургаб в лютому 1911 року. На цей час в озері накопичилося близько 17 м³ води, найбільша глибина досягає 500 м.

Таджикистан багатий підземними водами, що мають майже повсюдне поширення. Відновлювані ресурси підземних вод Таджикистану складають 6 км³, з них 3 км³ гідравлічно пов'язані з поверхневим стоком. У басейні річки Сирдар'я на території Таджикистану 60 % підземних вод беруть участь у формуванні стоку річок, в басейні річки Амудар'я — 20 %. Загальні ресурси підземної прісної води (мінералізація менше 1 г/дм³) становлять більше 51,2 млн м³ на добу. З них експлуатаційні запаси — 7,6 млн м³ на добу або 14,8 %.

З цього ресурсу використовується близько 65 % (1,93 млн м³ на рік). Однак, незважаючи на велику кількість запасів питної води, Таджикистан залишається країною зі слабко розвинутим водопостачанням населення, особливо в басейні річки Сирдар'я (Согдійська область) відчувається її дефіцит.

Середньобогаторічні обсяги зворотних вод становлять близько 2,2 км³/рік. Обсяги колекторно-дренажних вод оцінюються, як незначні. Запаси прісних і слабко солоних вод зосереджені в 1300 озерах (46,3 км³).

У Таджикистані експлуатується 9 великих водоймищ із загальним обсягом акумулюючих ємностей близько 15,3 км³. Найбільшим з них є Нурекське водосховище. Максимальні показники водозабору (близько 14 км³/рік) і використання води (близько 11 км³/рік) були досягнуті в 1980–1990 рр. Однак за останні роки обсяги водозабору зменшилися до 9,5–10 км³/рік.

Одним з основних завдань водного господарства в республіці є раціональне використання водних ресурсів у всіх галузях і природно-економічних зонах.

На потреби сільського господарства щорічно витрачається приблизно 93 % від усього обсягу водоспоживання і майже 24 % від обсягу річкового стоку республіки. Частка промисловості та комунального господарства республіки порівняно невелика і становить відповідно 3,1 % і

Таблиця 1.10. Водні ресурси Таджикистану

Льодовики	845 км³/рік (об'єм), 11 146 км² (площа)
Річний стік	64 км³/рік (55,4 % стоку басейну Арала), 947 (кількість), 30 000 км (загальна довжина)
Озера	446,3 км³/рік (об'єм), 705 км² (площа), 1300 (кількість)
Водосховища	15,34 км³/рік (об'єм), 7,63 км³ — 13 % стоку басейну Аральського моря (корисний), 664 км² (площа)
Підземні води	18,7 км³/рік (2,9 км³ — (експлуатаційні ресурси)
Зворотні води	3,5–4,0 км³/рік (3,0 км³ — колекторно-дренажні, 0,5 км³ — комунально-побутові)

1,8 %. На частку зрошуваного землеробства припадає майже 85 % від обсягу водоспоживання в сільському господарстві і 70 % від повного водозабору в Республіці Таджикистан.

1.2.1.8. Водні ресурси Киргизької Республіки

Киргизстан — типово гірська країна, 94 % території якої розташовано на позначках понад 1000 м над рівнем моря. За питомими показниками запасів водних ресурсів на душу населення посідає друге місце в Центральній Азії. Загальна площа льодовиків становить понад 8 тис. км², або 4,2 % території країни. Сучасні запаси прісної води в гірських льодовиках оцінюються в 650 км³ (рис. 1.19).

На території республіки налічується більше 3500 річок, що відносяться до водних басейнів річок Сирдар'я, Амудар'я, Чу, Талас, Ілі, Тарим і озера Іссик-Куль. Найбільшими транскордонними ріками є Сирдар'я, Нарин, Карадар'я, Чу, Талас, Чаткал, Сариджаз, Чон-Ізен-Гібуш. Сумарний річний стік річок в різні за водністю роки коливається в межах від 44 до 50 км³ (з урахуванням зворотних вод) (табл. 1.11).

Переважна більшість поверхневих вод формується на території країни, однак не більше чверті річкового стоку щорічно використовується для потреб національного водоспоживання, інша його частина надходить на території суміжних держав. Обсяги колекторно-

Таблиця 1.11. Розрахункові показники середньобаторічного поверхневого стоку території Киргизької Республіки у розрізі водних басейнів

Найменування водних об'єктів (басейнів)	Середньобаторічний стік води по басейну разом (км³)	Середньобаторічний стік води по басейну, що формується на території Киргизстану, км³
р. Сирдар'я	46,04	27,40
р. Амудар'я	93,42	1,93
р. Чу	6,64	5,00
р. Талас-Асса	1,84	1,74
р. Ілі-Кар-Кира	0,36	0,36
оз. Іссик-Куль	4,65	4,65
р. Тарим	6,15	6,15
Разом	159,10	47,23

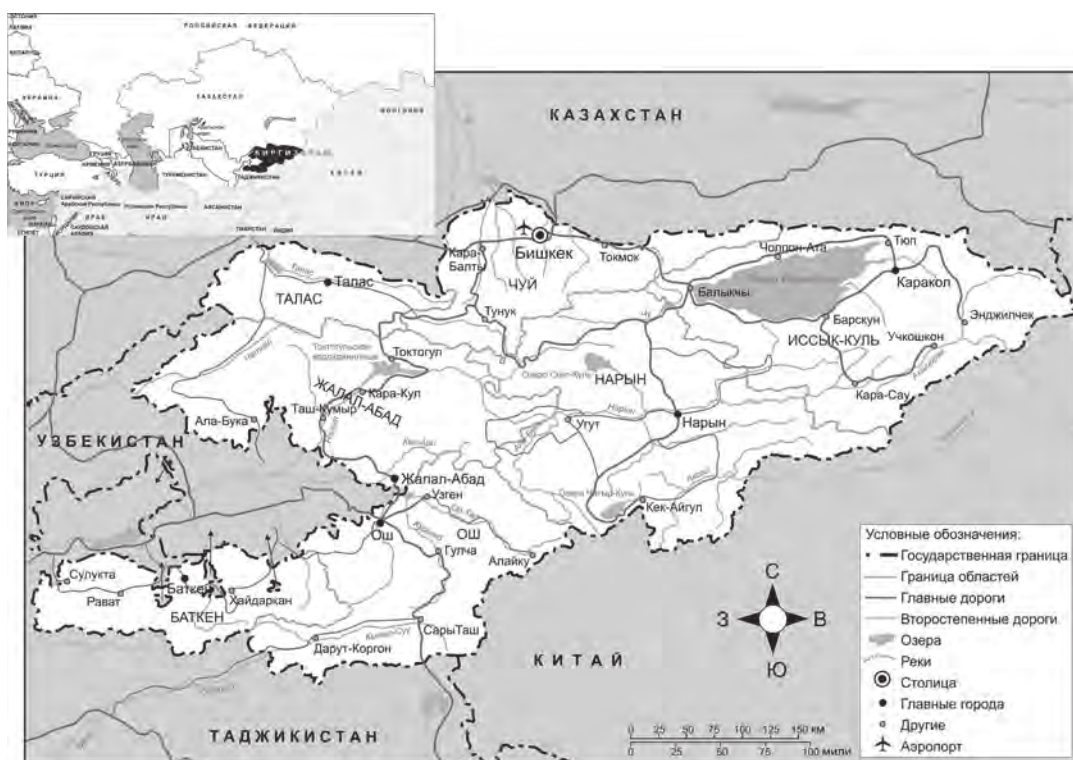


Рисунок 1.19.

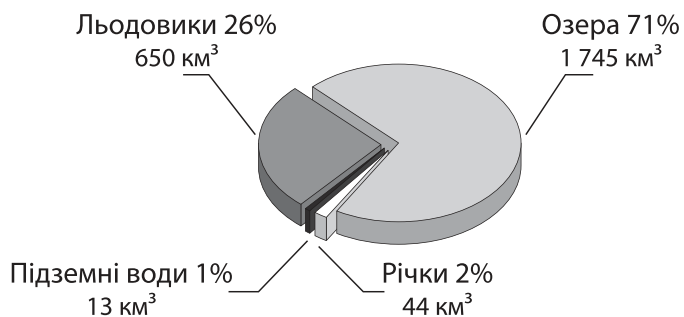
Карта Киргизької Республіки (ООН, 2009)

здренажних вод оцінюються як незначні і становлять близько $1,3 \text{ км}^3/\text{рік}$ (рис. 1.20). Достовірні відомості про щорічні обсяги зворотних вод протягом останніх 20 років у Киргизстані відсутні. Запаси прісних і слабо солоних водних ресурсів, зосереджені в озерах, переважно в озері Іссик-Куль, оцінюються в 1745 км^3 і становлять близько 71 % запасів національних водних ресурсів.

На території країни виявлено 106 родовищ прісних підземних вод, з яких тільки 44 вивчені. Експлуатаційні запаси цих вод оцінюються в

Рисунок 1.20.

Водний фонд Киргизької Республіки



Таблиця 1.12. Великі гідротехнічні споруди Киргизької Республіки

Назва гідровузла	Рік за- вершення будівн.	Ріка/басейн	При- значення гідровузла	Найбільша висота греблі (м)	Довжина по греб- ню (м)	Об'єм вод-ща (млн м³)	Встановлена потужність ел. станції (тис. кВт)
Ала-Арчинський руслівий	1986	Ала-Арча/Чу	Зрошення	35	2 100	90	—
Ала-Арчинський наливний	1966	Ала-Арча/Чу	Зрошення	24,5	6 000	51	—
Атбашинський	1970	Атбаши/ Нарин/ Сирдар'я	Енергетика	79	55	9	40
Базар- Курганський	1962	Кара-Ункур/ Сирдар'я	Зрошення	25	2 400	22,5	—
Ісикатинський	1979	Ісик-Ата/Чу	Зрошення	31	492	3	—
Кара-Буринський	2005	Кара-Бура/ Талас	Зрошення	49	250	17	—
Кассансайський	1968	Кассансай/ Сирдар'я	Зрошення	64	210	165	—
Кіровський	1975	Талас	Зрошення Водопоста- чання	86	258,5	570	—
Курпсайський	1983	Нарын/ Сирдар'я	Енергетика	113	364	370	800
Найманський	1966	Киргиз-Ата	Зрошення	40,5	265	39,5	—
Орто-Токойський	1962	Чу/Чу	Зрошення	52	365	470	—
Папанський	1985	Акбура/ Сирдар'я	Зрошення Водопоста- чання	100	90	260	—
Сокулукський	1968	Сокулук/Чу	Зрошення	22,5	3 000	11,5	—
Спартак	1978	Ак-Суу/ Чу	Зрошення	15	2 600	22,8	—
Ташкумирський	2001	Нарин/ Сирдар'я	Енергетика	75	336	140	450
Токтогульський	1978	Нарын/ Сирдар'я	Енергетика Зрошення	215	292,5	19 500	1 200
Торт-Гульський	1971	Ісфара	Зрошення	Захід 34 Схід 20	Захід 1090 Схід 540	90	—
Торт-Кульська водойма	1963	Тон	Зрошення	19	380	1,4	—
Уч-Курганський	1962	Нарин/ Сирдар'я	Зрошення Енергетика	36 27	223,9 2 882	56,4	180
Шамалдисай- ський	2002	Нарин/ Сирдар'я		37	238,5	39	240
Камбаратин- ський-1	Підготовка буд-ва	Нарин/ Сирдар'я	Енергетика	275	280	4 650	1 900
Камбара- тинський-2	Стадія буд-ва	Нарин/ Сирдар'я	Енергетика	60	190	70	360

Рисунок 1.21.

Гребля Кіровського водосховища на річці Талас



6,1 млн м³/добу, прогнозні запаси — приблизно в 11–13 млн м³/добу. Загальний потенціал підземних вод в Киргизстані вивчений недостатньо. У Киргизстані нині експлуатуються численні водосховища із загальним обсягом акумуляційних ємностей понад 22 км³. Найбільшими з них є водосховище Токтогульської ГЕС, а також Орто-Токійське, Кіровське та Папанське водосховища іригаційного призначення (табл. 1.12).

У цілому, за винятком локальних зон в південних регіонах, Киргизька Республіка забезпечена запасами питної води на довгострокову перспективу.

1.2.1.9. Водні ресурси Російської Федерації

Російська Федерація належить до держав, найбільш забезпечених водними ресурсами. Середньобогаторічні відновлювані водні ресурси Росії становлять 10 % світового річкового стоку (2-ге місце у світі після Бразилії) і оцінюються в 4,3 тис. км³ на рік.

У цілому по країні забезпеченість водними ресурсами становить 30,2 тис. км³ на людину на рік. Оцінка запасів водних ресурсів у Російській Федерації наведена в табл. 1.13.

Велика частина відновлюваних водних ресурсів Російської Федерації (95,8 %) формується в межах Росії, і частина (4,2 %) води надходить з

Таблиця 1.13. Оцінка запасів водних ресурсів Російської Федерації (Мінприроди РФ, 2013)

Ресурси	Середньобогаторічний об'єм (відновлення), км ³ /рік	Статистичні запаси, км ³
Річний стік	4 270	—
Озера	532	26 600
Болота	1 000	3 000
Льодовики	110	39 890
Підземні води	869	28 000
Грунтова волога	3 500	—
Разом	8 384	Більше 97 000

Таблиця 1.14. Ресурси річкового стоку за окремими басейнами Російської Федерації (Мінприроди РФ, 2013)

Річний стік	Площа басейну, тис. км ²	Середньобагаторічне значення водних ресурсів, км ³ /рік	Водні ресурси 2012 року, км ³ /рік	Відхилення від середньобагаторічного значення, %
Північна Двіна	357	101,0	120,0	18,8
Печора	322	129,0	142,2	10,2
Волга	1 360	238,0	239,0	0,4
Дон	422	25,5	16,4	-35,7
Кубань	57,9	13,9	9,8	-29,5
Терек	43,2	10,5	10,7	1,9
Об	2 990	405,0	299,9	-26,0
Єнісей	2 580	635,0	497,1	-27,1
Лена	2 490	537,0	677,4	26,1
Колима	647	131,0	144,4	10,2
Амур	1 855	378,0	376,2	-0,4

територій суміжних держав. У табл. 1.14 наведені дані про ресурси річкового стоку по окремих річкових басейнах.

У табл. 1.15 наведено обсяги води в найбільших озерах.

Водні ресурси Російської Федерації характеризуються значною нерівномірністю розподілу по території країни. На освоєні райони європейської частини країни, де зосереджено більше 70 % населення і виробничого потенціалу, припадає не більше 10 % водних ресурсів.

У маловодні роки дефіцит води спостерігається в районах інтенсивної господарської діяльності в басейнах річок Дон, Урал, Кубань, Іртиш, а також на західному узбережжі Каспійського моря. Ресурсний потенціал підземних вод на території Російської Федерації становить майже 400 км³/рік. Загальна кількість запасів підземних вод, придатних для використання (питного та господарсько-побутового, виробничо-технічного водопостачання, зрошення земель і заводнення пасовищ), становить близько 34 км³/рік.

Забезпеченість території Російської Федерації запасами підземних вод, які можуть використовуватися для питного та господарсько-побутового водопостачання, також нерівномірна. Підземними водами, якість яких відповідає гігієнічним нормативам, недостатньо забезпечені Мурманська, Курганська, Омська, Новгородська, Ярославська області, окремі

Таблиця 1.15. Об'єми води у найбільших озерах Російської Федерації, км³ в рік (Росстат, 2013)

Озера	Об'єм води на 1.01.2013 р.	Середньобагаторічні запаси води
Байкал	23 000	23 000
Ладозьке	911	911
Онезьке	293	292
Ханка	19,3	18,4

Таблиця 1.16. Показники, що характеризують екоінтенсивність використання води в Російській Федерації (Мінприроди РФ, 2013)

Показник	2010	2011	2012
Забір води на душу населення, м ³ /людину	446,61	421,84	410,19
Забір води на одиницю ВВП (ВВП у поточних цінах, млн руб.), м ³ /млн руб.	1693,0	1333,2	1298,99

Таблиця 1.17. Показники, що характеризують використання прісної води на господарські та господарсько-побутові потреби в Російській Федерації (Мінприроди РФ, 2013)

Показник	2010	2011	2012
Об'єм прісної води, що використовується як питна та на господарсько-побутові потреби, млн м ³	9572,2	9411,66	9023,67
Частка населення, що використовує централізоване водопостачання, %	67,58	67,99	67,7
Споживання води на душу населення при централізованому водопостачанні, м ³ /людину	103,75	96,76	92,99

райони Архангельської, Ростовської, Тюменської областей, Республіки Калмикія та Ставропольського краю.

Забір води з природних джерел (включаючи морську воду) становив у 2012 році 72,1 км³, або близько 2 % відновлюваних ресурсів, з ряду річкових басейнів він досягав 50 % і більше. Понад 90 % загального обсягу використання водних ресурсів припадає на теплову та атомну енергетику (37 %), агропромисловий комплекс (24 %), а також житлово-комунальне господарство (18 %), видобувну та обробну промисловість (12 %). У табл. 1.16 наведені деякі показники, що характеризують екоінтенсивність використання води.

Як видно з табл. 1.16, споживання води на одиницю ВВП останніми роками знижується, що свідчить про поліпшення ситуації у сфері раціонального водокористування. Разом з тим водомісткість валового внутрішнього продукту Російської Федерації становить близько 2,4 м³/тис. рублів (2007 рік), значно перевищуючи аналогічні показники країн з розвинутою економікою. Передбачається, що в результаті здійснення Водної стратегії Російської Федерації на період до 2020 року (прийнята в 2009 році) цей показник у 2020 році знизиться на 42 % і становитиме 1,4 м³/тис. рублів (у цінах 2007 року). У табл. 1.17 наведені деякі показники, що характеризують використання прісної води на господарські та господарсько-побутові потреби.

1.2.1.10. Водні ресурси Республіки Молдова

Молдова небагата поверхневими водами. Це пояснюється тим, що опадів тут випадає порівняно небагато, а випаровування сильне. Познається і вплив пересіченого рельєфу: яри та балки сильно дрениють місцевість. Проблема правильного використання та охорони водних ресурсів і пошуку нових джерел є важливою для густонаселеної Молдови.

Таблиця 1.18. Основні річки Молдови (довжиною більше 100 км)

Назва річки	Довжина загальна, км	У межах держави, км	Площа басейна загальна, км ²	Площа, в межах держави, км ²	Загальне падіння, м	Витрати води у низинах, м ³ /с	Об'єм річного стоку, км ³
Дністер	1352	657	72100	19070	759	318,0	10,0
Прут	989	695	27500	7990	2058	150,0	2,4
Реут	286	286	7760	7760	168	5,99	0,189
Ікель	101	101	814	814	223	0,51	0,016
Бик	155	155	2040	2040	175	1,08	0,034
Ботна	152	152	1540	1540	220	0,47	0,015
Когильник	243	125	3910	1380	230	—	—
Ялпуг	142	135	3280	3223	153	—	—

Природні скупчення води займають в республіці всього 62,2 км² з об'ємом 200–220 млн м³. У внутрішніх ставках та водосховищах міститься близько 800 млн м³ води. Вся водна площа займає близько 1 % території.

Роль водних ресурсів у Молдові — це фактор забезпечення продовольчої безпеки та потреб людини у воді, джерело генерування доходів і основа економічної діяльності, середовище для відпочинку і туризму, джерело гідроенергії, шляхи водного транспорту, середовище для біорізноманіття та функціонування водних та навколоводних екосистем. Нарешті водойми є реципієнтом і очищувачем стічних вод і забруднювачів.

У Молдові мало великих річкових артерій, що несуть великі маси води, зате досить багато середніх і малих річок (табл. 1.18). Тому річкова мережа нагадує дерево з густою і складною системою розгалуження. У складі річкової мережі 3085 постійних і тимчасових водотоків; з них тільки 240 мають довжину понад 10 км і лише вісім річок — Дністер, Прут, Реут, Ікель, Бик, Ботна, Ялпуг і Когильник — понад 100 км.

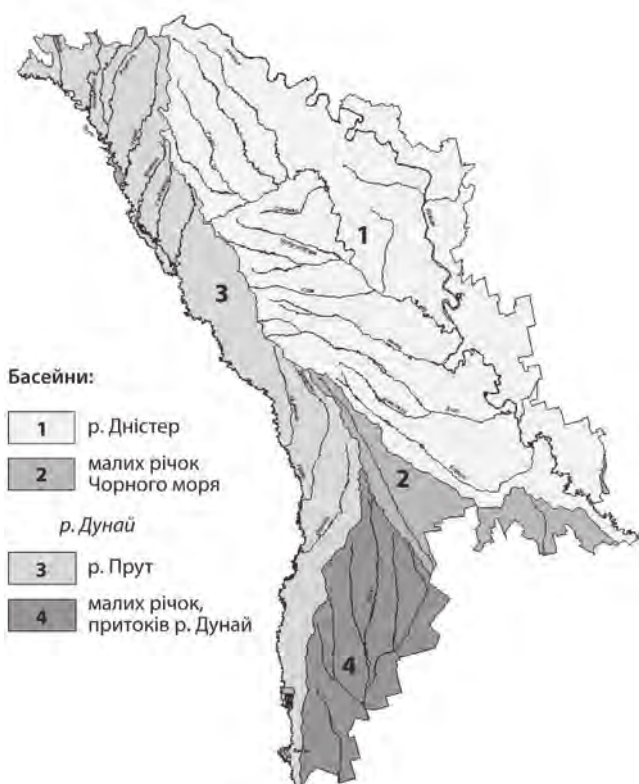
Крім двох транзитних річок — Дністра і Прута, що несуть свої води з Українських Карпат, всі ріки Молдови живляться за рахунок місцевого стоку. Він становить в середньому на півдні республіки 20–30 мм на рік, в центрі — 40–50 мм і на півночі — 60–70 мм.

Всі молдавські річки належать до басейну Чорного моря і майже всі, слідуючи загальному ухилу поверхні, течуть з північного заходу на південний схід. Малі притоки мають різні напрями, але все ж річок, що течуть на північ і захід, майже немає.

Усі природні водотоки Молдови, належачи басейну Чорного моря, відносяться до трьох басейнів — річок Прут і Дунай; Дністра і річок, що безпосередньо впадають у Чорне море (рис. 1.22). З метою управління ними в рамках Агентства з водних ресурсів “Апеле Молдовой” створені два басейнових управління (Дністровське — на карті керована територія показана цифрою 1, і Прутсько-Дунайське — територія вказана цифрами 2–4). Крім цього, постановою Уряду Молдови у 2014 році створені басей-

Рисунок 1.22.

Поділ Республіки Молдови за річними басейнами



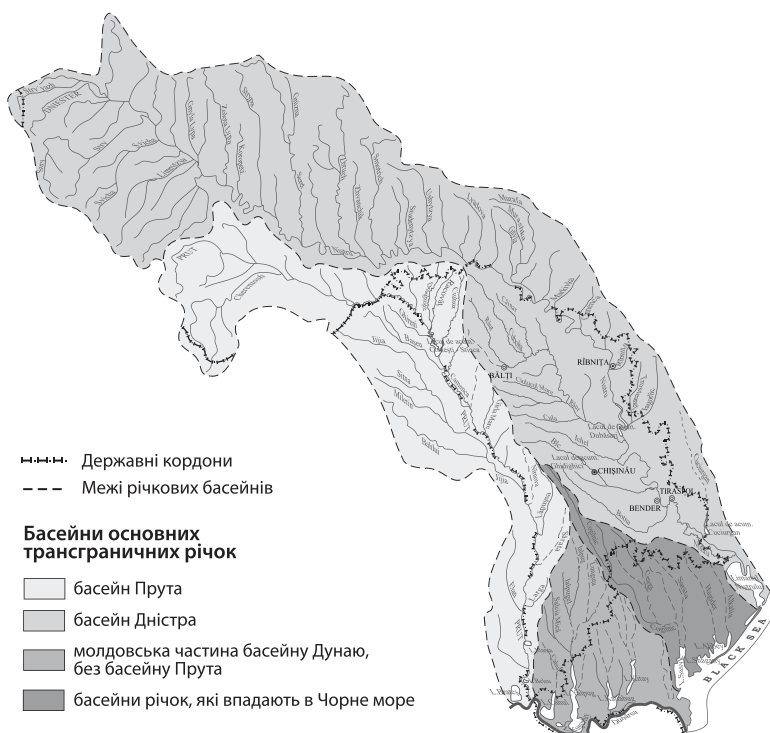
нові ради, куди увійшли представники регіональної влади, центральних відомств і профільних громадських об'єднань. Передбачається, що на малих річках будуть створені підбасейнові ради у складі місцевої влади, екологічного інспекторату та неурядових організацій. На окремих малих річках такі ради вже створені й успішно діють, спираючись на місцеві ініціативи.

З території Молдови на басейн Дністра припадає 57 %, а на басейн Дунаю, включаючи Прут, — 35 % (сам Прут — 24 % і басейни річок Кагул і Ялпуг, що течуть у Дунай, — 11 %). До басейнів річок, що течуть безпосередньо в Чорне море через українську територію, належить 6 % території Молдови. При цьому серед транскордонних річок (рис. 1. 23), що несуть води в Молдову, Дністер приносить 78 %, а Прут — 21 %. З них 3–5 км³ призначені для Молдови. Створювані на території країни водні ресурси становлять менше 1 км³ (до 10 %). Місцеві підземні ресурси становлять 1,1–1,2 км³.

Річний стік Дністра в середньому становить 10 км³. Для Дністра характерні літні паводки. Оскільки на цей час на річці збудовано три греблі гідроелектростанцій з водосховищами, при правильному управлінні вони здатні згладжувати паводки, однак це відбувається не завжди і останні серйозні повені на Дністрі спостерігалися в 2008 і 2010 роках. Збиток від повені 2008 року становив 120 млн доларів.

Рисунок 1.23.

Басейни основних
трансграничних річок



Література до підрозділу 1.2.1

- GRIDA-UNEP, 2012. GRID-Arendal. <http://www.grida.no/graphicslib>.
http://belstat.gov.by/homep/ru/indicators/statistics_for_schoolers/05.pdf.
http://minpriroda.gov.by/dfiles/000597_60789_part_4.pdf.
<http://water.usgs.gov/edu/earthwherewater.html>.
http://www.cawater-info.net/review/legal_kz.htm.
JRC, 2012: Joint Research Centre. <https://ec.europa.eu/jrc/en>
Revenga, 2000 в фактах и тенденциях — Вода, Всемирный совет предпринимателей по устойчивому развитию. Revenga, 2000 in Facts and Trends — Water, World Business Council of Sustainable Development, 2006.
Shiklomanov I., 1993. World fresh water resources; Chapter in: Water in Crisis: A Guide to the World's Fresh Water Resources, Editor Peter H. Gleick, Oxford University Press, New York.
Statistics Norway, 2009: Natural Resources and the Environment. Statistics Norway. <http://www.ssb.no/a/english/publikasjoner/pdf/sa109/sa109.pdf>.
Statistics Norway, 2012. <http://www.ssb.no/a/english/publikasjoner/pdf/sa109/sa109.pdf>.
UNDP, 2004: Водные ресурсы Казахстана в новом тысячелетии. http://www.undp.kz/library_of_publications/files/2496-24188.pdf.
UNECE, 2007. Безопасность плотин в Центральной Азии: создание потенциала и региональное сотрудничество, ООН, Женева. http://www.unece.org/fileadmin/DAM/env/water/publications/documents/Water_Series_Publication5_r.pdf.
UNECE, 2010. Второй Обзор результативности экологической деятельности Кыргызстана, Женева. <http://www.unece.org/?id=14802&L=2>.
UNECE, 2013. Национальный диалог по водной политике в Кыргызстане в сфере интегрированного управления водными ресурсами, 2013. Процесс и результаты за 2008–2013 годы. Бишкек. http://www.unece.org/fileadmin/DAM/env/water/meetings/NPD_meetings/2013/Kyrgyzstan/pb_rus.pdf.

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

1.2.2. КРУГООБІГ ВОДИ В ПРИРОДІ

Три чверті поверхні земної кулі покрито водою. Водну оболонку Землі називають гідросферою. Гідросфера являє собою сукупність всіх вод земної кулі — поверхневих, підземних, вод льодовиків і снігового покриву. До складу гідросфери входить вода, що міститься в атмосфері, яка відіграє важливу роль у загальному кругообігу води. Основними елементами гідросфери є об'єкти, де зосереджена вода (океан, море, озеро, річка, водосховище, ставок, болото, канал, водоносний горизонт).

Кругообіг води в природі являє собою безперервний процес переміщення води на Землі (в атмосфері, гідросфері і земній корі), що супроводжується її фазовими перетвореннями і має більш-менш виражений циклічний характер. Він є найзначнішим за кількістю мас, що переносяться і за витратами енергії кругообігу на Землі. Він включає випаровування води з водної поверхні Світового океану і суші, перенесення водяної пари повітряними течіями, конденсацію і повернення води у вигляді атмосферних опадів в океан (малий, або океанічний, кругообіг) або на сушу, де частина її стікає через ріки назад в океан (великий кругообіг).

Розрізняють місцевий, або внутрішньоматериковий, кругообіг, при якому береться до уваги вода, що випарувалася з поверхні суші і знову випала на сушу у вигляді атмосферних опадів. Сукупність взаємопов'язаних процесів, яка становить замкнутий кругообіг води протягом певного проміжку часу, називають гідрологічним циклом.

Рушійною силою глобального кругообігу води на Землі є сонячна енергія і сила тяжіння. Близько третини всієї сонячної енергії, яка надходить на Землю, витрачається на приведення в рух кругообігу води.

З поглинанням (виділенням) тепла відбувається випаровування, конденсація водяної пари, танення, замерзання та інші фазові переходи води. Під впливом сили тяжіння відбувається випадання атмосферних опадів, рух поверхневих і підземних вод, яке може використовуватися для вироблення енергії (гідроенергетика).

Кругообіг води, особливо поверхневий і підземний стік на суші, визначає гідрогенну міграцію речовин, яка, крім перенесення, супроводжується процесами розчинення, кристалізації, осадження та іонного обміну, окисно-відновними реакціями. Таким чином, з кругообігом води, що викликається потоком сонячної енергії, пов'язані кругообіги багатьох хімічних елементів і їх сполук. У великому кругообігу води помітну участь беруть живі організми, екосистеми. Рослини перехоплюють частину опадів і сприяють випаровуванню вологи до того, як вона потрапить на землю. Ґрунтова волога всмоктується корінням рослин, бере участь в обміні речовин і потім випаровується з листя (транспірація). Разом з випаровуванням з поверхні ґрунту транспірація складає сумарне випаровування, або евапотранспірацію.

Рівень перехоплення і транспірації становить понад 40 % обсягу випаровування на суші.

Кругообіг води характеризується водним балансом. Кількісні оцінки вмісту води в “резервуарах” (океани, льодовики тощо), а також потоках води, залучених до глобального кругообігу води, представлені в різних джерелах, відрізняються (в табл. 1.19 наведено середні значення запасів води у водних об'єктах).

Зіставляючи кількісну оцінку потоків води, залучених у кругообіг, можна відзначити кілька його особливостей.

Океан втрачає через випаровування більше води, ніж отримує з опадами. Баланс води у Світовому океані підтримується за рахунок її надходження з річковим стоком. Різниця величин випаровування та опадів на поверхню Світового океану становить 47 тис. км³ води в рік. Цей же об'єм води щорічно повертається до океану з річним (41,7 тис. км³), підземним та стоком, що не дренується (2,2 тис. км³), та у вигляді льодовикового стоку (3,0 тис. км³) — айсбергів та талих вод. На суші спостерігається протилежна ситуація. Значна частина опадів, що підтримують екосистеми суші, в тому числі більшість агроекосистем, які виробляють їжу для людини, складається з води, що випаровується з поверхні океану. У материковому балансі щорічно бере участь 72 тис. км³ води, що дорівнює величині випаровування з поверхні вод суші, з яких близько 30 тис. км³ (42 %) припадає на транспірацію рослинним покривом.

Різниця між річною кількістю опадів і поверхневим стоком становить надходження води в підземні води. У багатьох областях запаси підземних вод виснажуються за рахунок перевищення забору води на господарську діяльність над її надходженням.

Надходження прісних вод з річковим стоком у Світовий океан з Азійського континенту становить 30,8 %, Південної Америки — 25,1, Північної Америки — 17,5, Африки — 9,8, Європи — 6,9 і Австралії — 5,1 %. Європа, на території якої розташовані індустріально розвинені країни, не відноситься до континентів, де формується найбільший обсяг світово-

Таблиця 1.19. Середнє значення запасів води у природних об'єктах

Водний ресурс	Об'єм води, км ³	Частка від запасів прісної води, %	Частка від загальних запасів води, %
Океани, моря та затоки	1 338 000 000	—	96,5
Льодовики та постійний сніговий покрив	24 064 000	68,7	1,74
Грунтові води, разом	23 400 000	—	1,69
З них: прісні	10 530 000	30,1	0,76
солоні	12 870 000	—	0,93
Грунтова волога	16 500	0,05	0,001
Перший лід та вічна мерзлота	300 000	0,86	0,022
Озера, разом	176 400	—	0,013
З них: прісні	91 000	0,26	0,007
солоні	85 400	—	0,006
Атмосфера	12 900	0,04	0,001
Болота	11 470	0,03	0,0008
Річки	2 120	0,006	0,0002
Біологічна вода	1 120	0,003	0,0001

го балансу прісноводного стоку. Значна частина Європи — це райони з опадами менше 400 мм/рік. На величину поверхневого стоку Європи, окрім природних чинників, істотно впливає робить безповоротне вилучення води на потреби виробництва — близько 500 км³/год, або майже 20 % поверхневого стоку. На найбільших річках Європи створені водо-

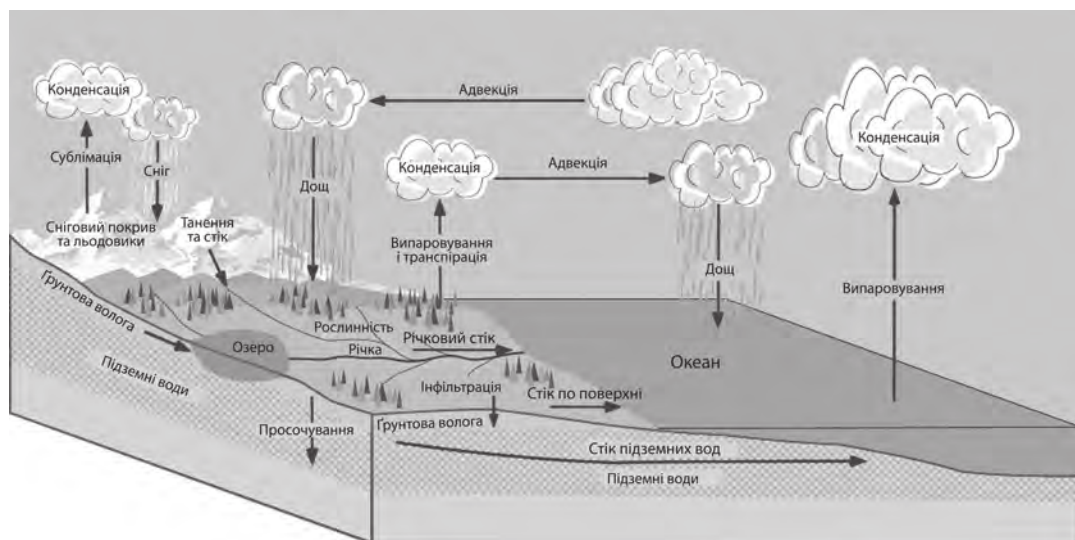


Рисунок 1.24.

Кругообіг води у природі (PhysioGeography, 2012)

сховища, в яких затримується до 10 % її водних ресурсів. Сумарний річковий стік з її території в різні за водністю роки коливається в межах 2410–3800 км³.

Важливу роль у кругообігу води відіграють льодовики, які дають близько 7 % загального стоку, що надходить у Світовий океан з території суші.

Участь заледенілих гірських масивів у кругообігу менш виражена. Вони акумулюють атмосферні опади у вигляді крижаного і сніжного покривів, який формує стік гірських річок.

Як вже зазначалося, кругообіг води супроводжується складними і різноманітними фізико-хімічними процесами. З поверхні океану випаровується щорічно величезна кількість води, що є причиною зміни її ізотопного складу: вона стає біднішою на важкий водень (дейтерій та тритій), порівняно з океанічною водою (у результаті фракціонування ізотопів водню при випаровуванні). Між поверхневим шаром води океану і масою води більш глибоких його зон існує свій регулярний, сталий обмін. Між парою води і водою атмосфери та водойм встановлюються локальні тимчасові рівноваги. Пара води в атмосфері конденсується, захоплюючи гази і домішки, що містяться в атмосфері, а потім у вигляді атмосферних опадів випадає на сушу. Частина води при цьому входить в хімічні сполуки, інша у вигляді кристалогідратної, сорбованої та інших форм зв'язується крихкими опадами земної кори і надовго залишає основний цикл.

Осадкові породи в процесі переміщення вглиб Землі під впливом тиску і температури втрачають воду, яка піднімається вгору і з'являється у вигляді гарячих джерел або пластових вод на поверхні Землі, або викидається з парами при вулканічній діяльності разом з деякою кількістю ювенільних (підземні води, які утворюються з кисню і водню, що виділяються з магми, і вперше вступають в кругообіг води) вод. Інша ж, основна маса води, витягаючи розчинні сполуки з порід літосфери, руйнуючи їх, стікає ріками назад в океан. В результаті цього процесу сольовий склад океану поступово змінюється. Хімічні елементи, що утворюють легко-розчинні сполуки, накопичуються у морській воді. Важкорозчинні сполуки хімічних елементів осідають на дно океану.

Таким чином, окремі циклічні процеси, що утворюють загальний кругообіг води на Землі, не є повністю оборотними. Частина речовини в повторюваних циклічних процесах розсіюється (розбавляється) і включається в локальний кругообіг або затримується (фіксується).

Тривалість гідрологічного циклу можна умовно оцінити по тому часу, який необхідно, для того, щоб вся маса води могла повністю замінитися (оновитися). Для визначення цього часу необхідно мати інформацію про кількість води, що міститься в “резервуарах”, і витрати (поток) води, залученої в кругообіг.

Оскільки швидкість перенесення окремих видів природних вод неоднакова, то й час витрачання та відновлення різний.

Середні періоди відновлення запасів природних вод (тривалість гідрологічного циклу) для різних видів природних вод і водних об'єктів:

- підземний лід зони багаторічної мерзлоти — 10 000 років;
- полярні льодовики, де постійно залягає сніжний покрив, — 9 700 років;

- Світовий океан — 2500 років;
- льодовики гірських районів — 1600 років;
- підземні води — 100–1400 років;
- вода в озерах — 10–100 років;
- вода боліт — 5 років;
- ґрунтова волога — 1 рік;
- води в руслах річок — 2–6 міс;
- атмосферна волога — 8–9 днів;
- біологічна вода — кілька годин.

Вода відіграє важливу роль у підтримці теплового балансу Землі. У процесі кругообігу води здійснюється перерозподіл тепла. Тепло, що витрачається на випаровування в одному місці, вивільняється при конденсації вологи в іншому. Прихована енергія, що надійшла в атмосферу з водяними парами з поверхні землі, частково перетворюється в механічну енергію, що забезпечує переміщення повітряних мас.

Кількісна характеристика локального, регіонального кругообігу води, гідрологічного циклу водних об'єктів є основою для складання водогосподарських балансів, планування діяльності щодо захисту водних об'єктів від виснаження, раціонального використання водних ресурсів.

1.2.3. ХІМІЯ ГІДРОСФЕРИ

1.2.3.1. Характеристика процесів, що відбуваються в природних водах

Характерним для процесів, що відбуваються в гідросфері, є те, що природні водні об'єкти являють собою системи відкритого типу, які обмінюються речовиною і енергією із суміжними середовищами: атмосферою, літосферою і біологічною складовою навколишнього середовища. Це визначає фізико-хімічні та фізичні процеси, що є основою формування складу і властивостей природних підземних і відкритих водойм.

Природна вода, стикаючись з мінералами і гірськими породами, атмосферним повітрям і органічною речовиною ґрунту, постійно змінює свій хімічний склад. Такі зміни пов'язані не тільки з фізико-хімічними процесами, що переводять речовину в розчин або виводять її з розчину. Вони можуть бути викликані процесами випаровування, виморожування, життєдіяльністю організмів тощо.

До основних процесів, що формують склад природних вод, відносять:

- перенесення речовини, що здійснюється за механізмом молекулярної і турбулентної дифузії, а також дифузійно-конвективного масоперенесення;
- процеси, що переводять речовину в розчин;
- процеси, що виводять речовину з розчину;
- обмінні процеси;
- перетворення речовини.

До таких процесів, перш за все, належать: розчинення газів і твердих тіл, гідроліз солей слабких кислот і слабких основ, осадження аморфних і кристалічних твердих речовин, що утворюються з іонів, присутніх у

природній воді, при зміні її фізико-хімічних характеристик, осадження (відстоювання) твердих частинок, присутніх у воді за рахунок активізації гідродинамічних умов стоку води при випаданні дощу, в паводковий період та ін., а також є продуктами метаболізму біологічної складової водних об'єктів.

Деякі з перерахованих процесів відбуваються на межі “тверда фаза — рідина (газ)”, що обумовлює важливу роль молекулярної дифузії, яка визначає швидкість процесів при формуванні характеристик і складу природних вод.

Процеси, що переводять речовину в розчин. Ці процеси перебігають, в основному, в рухомому середовищі, коли вода перебуває у стані, віддаленому від насичення солями і газами, і стикається з породами і атмосферою.

Хімічний склад здебільшого поверхневих і підземних вод є результатом взаємодії дощових вод з породами поблизу поверхні землі і особливо в ґрунтовій зоні. Води, які просочуються через ґрунт, містять, зазвичай, в 10–100 разів більше розчиненого діоксиду вуглецю, ніж дощові води. Цей діоксид вуглецю є джерелом кислотності для більшості реакцій вивітрювання.

У результаті вивітрювання гірських порід утворюються залишкові продукти і розчинні солі, які й формують різноманітний іонний склад природних вод. Вплив агентів вивітрювання, насамперед, призводить до руйнування гірських порід внаслідок гідролізу, вилугування або розчинення. Під вивітрюванням розуміють сукупність процесів фізичного руйнування і хімічного (біохімічного) розкладання гірських порід і мінералів на поверхні Землі під дією зовнішніх агентів. Головні агенти вивітрювання — вода у всіх її виявах, перепади температур (сонячна енергія), кисень і вуглекислий газ, а також живі організми.

Розчинність газів у воді. При порівняно невисокому тиску і відсутності хімічної взаємодії з водою та її компонентами розчинність газів у воді підпорядковується закону Генрі:

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

де C — розчинність газу; P_i — парціальний тиск газу (пара) в суміші; N_i — молярна частка компонентів у розчині; K, K' — коефіцієнти Генрі в різному концентраційному вираженні, що визначаються дослідним шляхом.

Розчинність твердих речовин у воді. Що стосується природної води, то зазвичай розглядається розчинність важкорозчинних речовин. Кількісною характеристикою важкорозчинних речовин є добуток розчинності (ДР). Для важкорозчинних солей типу $K_n A_m$ процес електролітичної дисоціації при розчиненні описується рівнянням:



Формула утворення розчинності має вигляд:

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

Розрахунок розчинності твердої речовини з використанням довідкового значення добутку розчинності можна провести таким чином.

Розглянемо, наприклад, розчинність кальцію карбонату, яка істотно визначає склад природних вод, зокрема, її твердість. Електролітична дисоціація CaCO_3 при його розчиненні у воді описується рівнянням:



Добуток розчинності зазначеної речовини, значення якого наводиться в довідкових даних, має вигляд:

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

Крім того, в рівноважному стані з твердою фазою в розчині існують також інші процеси (теж рівноважного характеру), що визначаються присутністю аніону слабкої вугільної кислоти H_2O_3 , які кількісно описуються константами іонізації вугільної кислоти:

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

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

Умова матеріального балансу розчинності (S) карбонату кальцію представляється наступним чином, враховуючи, що Ca^{2+} є катіоном сильної основи:

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

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

Вирази для рівноважних концентрацій карбонатвмісних часток з використанням констант іонізації вугільної кислоти і добутки розчинності, представимо таким чином:

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

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

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

В результаті рівняння матеріального балансу розчинності кальцію карбонату набуває вигляду:

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

Отриманий вираз дозволяє обчислити розчинність карбонату кальцію при значеннях кислотності води, яка визначається розчинністю O_2 з повітря або іншими чинниками, що зумовлюють активність реакції середовища, тобто $[\text{H}^+]$ або pH води.

Процеси, що виводять речовину з розчину. До основних процесів, що забезпечують видалення розчинених речовин з природних вод, належать осадження, сорбція, співосадження, кристалізація солей.

Іони і молекули розчинених речовин можуть видалятися з насичених солями природних вод внаслідок сорбції. До хороших сорбентів у природних водах відносяться глини, органічні речовини, що входять до скла-

ду гірських порід, ґрунтів і мулів (гумус, торф тощо), колоїдні форми кремнезему, гідроксиди Mn, Fe, Al тощо.

Осадження (кристалізація) солі з розчину відбувається при перевищенні концентрацій іонів значень, відповідних добутку розчинності (ДР).

Співосадження — залучення розчинених елементів як другорядного компонента в тверду фазу в момент її осадження. У природних водах, що містять гідроксиди марганцю і заліза, практично неможливо провести різницю між сорбцією і співосадженням.

Кристалізації солей з води сприяють зміни геохімічної обстановки. До таких змін відносяться концентрування, виділення газів, зсув термодинамічної, кислотно-лужної та окисно-відновної рівноваги, змішування водних мас різного складу.

При випаровуванні або виморожуванні океанічних, морських, озерних та інших видів вод відбувається концентрування, що приводить до випадання солей. Зі збільшенням концентрації випадання солей відбувається в такій послідовності: карбонатні, сульфатні, хлоридні.

Випадання карбонатів здебільшого пов'язано з дегазацією природних вод, зміною температури, збільшенням ступеня випаровування.

Загальний ефект випаровування полягає у видаленні з розчину чистої води, тому концентрації всіх розчинених компонентів при випаровуванні зростають. Хоча випаровування відбувається у всіх кліматичних зонах, проте тільки у відносно аридних умовах концентрування розчинених речовин стає головним чинником, що контролює склад води.

Кристалізація солей в процесі концентрування природних вод аридної зони супроводжується випаданням не тільки карбонатів і сульфатів, а і хлоридів кальцію, магнію, натрію, що призводить до утворення солончаків.

Важливим чинником формування складу природних вод є розчинність карбонатомісних порід у присутності однойменного іону. Цей процес спостерігається при контакті води, насиченої карбонатом кальцію, з породами, що містять сульфат кальцію, який має добуток розчинності більший, ніж карбонат кальцію: $ДР_c = ДР_c(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 1,3 \cdot 10^{-4}$; $ДР_k = ДР(\text{CaCO}_3) = 9,3 \cdot 10^{-9}$. У цьому випадку у воді встановлюється рівноважна концентрація іонів кальцію, що визначається розчинністю сульфату кальцію S_c і карбонату кальцію (у присутності сульфату кальцію S_{kc}). Отже, матеріальний баланс розчинення карбонату кальцію представимо так:

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

$$S_{kc} = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3],$$

а вираз $ДР_k$ матиме вигляд:

$$ПР_k = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = (S_{kc} + S_c) \cdot [\text{CO}_3^{2-}].$$

Рівноважну концентрацію $[\text{CO}_3^{2-}]$, використовуючи константи дисоціації карбонатної кислоти, можна визначити так:

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

Використовуючи вирази константи дисоціації карбонатної кислоти, $[\text{HCO}_3^-]$ і H_2CO_3 можна визначити через рівноважну концентрацію $[\text{CO}_3^{2-}]$:

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{K_2}; \quad [\text{H}_2\text{CO}_3] = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{K_1} = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{CO}_3^{2-}]}{K_1 \cdot K_2}.$$

Перетворюючи вираз S_{KC} з використанням вищенаведених формул, отримуємо:

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

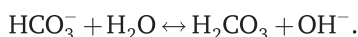
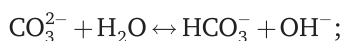
Отже, ДРК можна представити таким чином:

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

Після обчислення S_{C} , з використанням значення ДР_K , за рівнянням, аналогічним для S_{K}^2 , розв'язок вищенаведеного рівняння щодо S_{KC} не становить проблем. Слід зазначити, що $S_{\text{KC}} < S_{\text{K}}$; тому при контакті води, насиченої карбонатом кальцію, з породами, що містять сульфат кальцію, карбонат кальцію буде кристалізуватися і виводитися з води.

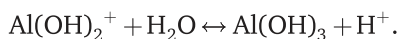
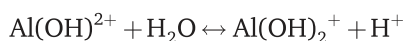
Гідроліз у природній воді і в процесах водоочищення. Гідроліз — це рівноважні реакції обмінної взаємодії різних речовин з водою. Для природних вод, а також у процесах водоочищення найважливішим є гідроліз солей у водних розчинах. До гідролізу схильні солі, до складу яких входять катіони слабких основ ($\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ та ін.). При гідролізі солей сильних основ і слабких кислот аніон слабкої кислоти зв'яже іони водню (з гідроксонію); для багатоосновної кислоти зв'язування іонів водню проходить східчасто.

Наприклад, гідроліз солі сильної основи і слабкої кислоти Na_2CO_3 описується східчасто оборотними скороченими іонними реакціями:



При цьому відбувається підлужування розчину.

Гідроліз солі слабкої основи і сильної кислоти (AlCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeSO_4 та ін.) відбувається за рахунок зв'язування гідроксид-іонів катіоном металу (наприклад алюмінію), поетапно реалізуючи реакції утворення гідроксокомплексів алюмінію:



Концентрація солей в розчині істотно впливає на ступінь гідролізу солей. Зі зменшенням концентрації солей у воді рівноважна концентрація $[\text{OH}^-]$ та $[\text{H}^+]$ також зменшується, що призводить до зрушення рівноваги реакцій гідролізу вправо, тобто до збільшення ступеня гідролізу солей.

У розчинах середньої концентрації ступінь гідролізу $\alpha = C_T / C_0$ становить лише кілька відсотків, переважно на першій стадії. Зменшення концентрації солі призводить до збільшення ступеня гідролізу; при цьому істотним стає внесок наступних стадій гідролізу. У розчинах солей алюмінію $C(\text{AlX}_3) = (0,1 \div 0,001)$ ммоль/дм³ гідроліз може досягти граничної третьої стадії. Однак осаду $\text{Al}(\text{OH})_3$ в дистильованій воді не спостерігається, тому що концентрація розчиненого $\text{Al}(\text{OH})_3$ не досягає концентрації осадоутворення, обумовленої добутком розчинності $\text{DP}(\text{Al}(\text{OH})_3) = 5,1 \cdot 10^{-33}$.

У природній воді, яка має лужність до 10 ммоль/дм³, в основному за рахунок розчиненого гідрокарбонат-іона, відбувається нейтралізація $[\text{H}^+]$ -іона (з іона гідроксонію) за реакцією:

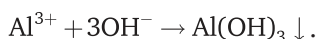


Ця реакція зрушує рівновагу реакції гідролізу вправо навіть у порівняно концентрованих розчинах солей алюмінію, що застосовуються для коагуляційного очищення води.

У підсумку, в природній воді формування пластівців $\text{Al}(\text{OH})_3$ здійснюється згідно з брутто-реакцією:



або при вапнуванні води гідроксидом кальцію (сильна основа) за реакцією:



Дифузійні процеси в природній воді. Дифузія — це міграція речовини, зумовлена градієнтом його концентрації. Результатом дифузії є мимовільний процес перенесення речовини. У природній воді дифузія здійснюється, в основному, в гетерофазних умовах. Це розчинення компонентів повітря у воді, розчинення солей при контакті води з ґрунтом і мінералами, проникнення іонів і розчинених газів у донні водонасичені відкладення.

Все сказане вище відноситься до процесу молекулярної дифузії, коли молекули або іони дифундують в нерухомому середовищі.

Дифузійно-конвективне масоперенесення. У широкому сенсі під конвекцією розуміють тепло- і масоперенесення в рухомому потоці. Якщо дифузія відбувається в спокійному середовищі, то необхідною умовою конвекції є рухливність самого середовища, з якою речовина переміщається.

Залежно від рушійної сили розрізняють природну (або вільну) і вимушену конвекцію. У разі природної конвекції переміщення речовини відбувається під впливом градієнта температури і градієнта концентрації і зумовленою ним відмінності густин середовища. При вимушеній конвекції масоперенесення обумовлене, головним чином, зовнішнім збудником і поєднує механічне та дифузійне переміщення речовини. Таке дифузійно-конвективне масоперенесення спостерігається там, де є градієнт напору і градієнти концентрації розчинених речовин, завдяки яким виникають молекулярні потоки.

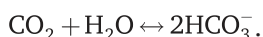
Поверхневі води завжди перебувають у русі, в основному у вигляді турбулентних потоків. Якщо в такій водній масі існує градієнт концен-

трації деяких речовин, то процес змішання, пов'язаний з турбулентним плином, призводить до переносу розчиненої речовини. Цей процес називається турбулентною дифузією. Коефіцієнт турбулентної дифузії на кілька порядків перевищує коефіцієнт молекулярної дифузії.

Підсумком конвективної дифузії є змішання води різного складу та мінералізації. Залежно від обсягу змішування водних мас, а також впливу деяких інших факторів змішування їх супроводжується активізацією процесів масоперенесення, переведенням солей в розчин або виведенням речовини з розчину. У підсумку порушується динамічна рівновага, що встановилася між водним розчином, породою і розчиненими газами.

Розглянуті процеси є, в основному, внутрішньоводоемними, що відбуваються у водному об'єкті за участю речовин, присутніх у ньому.

Дифузія в системі “газ–рідина” в природних водах здійснюється, в основному: при розчиненні кисню у воді з його подальшим використанням у біохімічних реакціях; при розчиненні оксиду вуглецю (IV) з використанням його в реакціях нейтралізації при контакті води з карбонатвмісними мінералами:



Найбільш поширеним в системі “газ–рідина” є двоплівковий механізм дифузії, при перебігу реакції $A_z + B_{ж} \rightarrow R_{ж}$, схема якого наведена на рис. 1.25.

На рис. 1.25 представлено (у разі швидкої хімічної реакції) значення парціального тиску газового компонента P_{A_0} в ядрі газового потоку (наприклад, кисню або CO_2 в повітрі). Значення P_{A_0} не змінюється до поверхні примежової плівки з боку газу внаслідок того, що конвективне масоперенесення істотно вище за дифузійне масоперенесення у примежовій плівці. На межі розділу двох фаз здійснюється розчинення газу в рідині згідно із законом Генрі $CA_0 = KP_{A_0}$ і встановлюється концентрація газу у воді C_{A_0} .

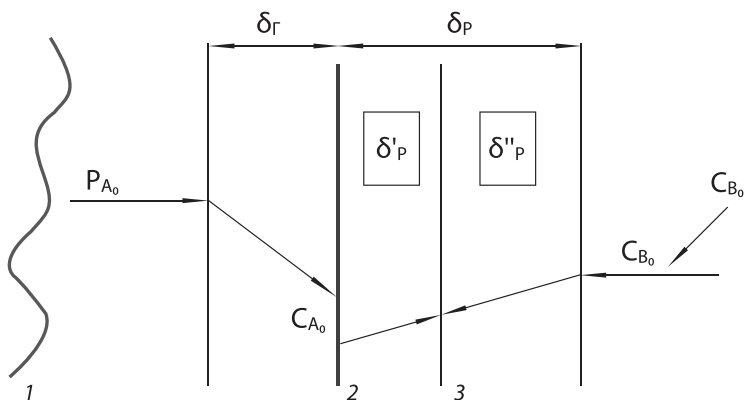


Рисунок 1.25.

Схема двоплівкової моделі процесу дифузії в системі “газ–рідина”:

1 — ядро потоку газу; 2 — межа розділу фаз; 3 — зона реакції; δ_g — товщина примежової плівки з боку газу; $\delta_{ж}$ — товщина примежової плівки з боку рідини; $\delta'_ж$ — частина плівки з боку рідини, яку проходить розчинений газ до реакції; $\delta''_ж$ — частина плівки з боку рідини, яку проходить компонент B, що міститься в рідині

Враховуючи, що газ в рідині реагує з компонентом В, концентрація його в плівці рідини буде менша від C_{A_0} і профіль концентрації C_{A_0} буде зменшуватися до моменту зустрічі з компонентом В і швидкого перебігу реакції.

Дифузійне перенесення компонента А через δ'_j визначається швидкістю масоперенесення:

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

де β_j — коефіцієнт масопередачі А в рідині.

Враховуючи, що на рівні межі реакції з $C_A = 0$, отримаємо:

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

де D_A — коефіцієнт дифузії А.

Швидкість масоперенесення В через δ''_j аналогічно визначається за виразом:

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

де β_B — коефіцієнт масопередачі В в рідині; D_B — коефіцієнт дифузії В в рідині.

В стаціонарному режимі $W' = W''$, тому:

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

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

або:

Оскільки товщина дифузійної плівки з боку рідини $\delta_j = \delta'_j + \delta''_j$, то стаціонарна швидкість масоперенесення визначається так:

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

Другий співмножник прийнято називати коефіцієнтом прискорення.

Швидкість масоперенесення без хімічної реакції, або при повільній хімічній реакції, визначається, в основному, швидкістю дифузії А через плівку з боку рідини, тобто відповідає процесу фізичної абсорбції.

Обмінні процеси. Для елементів, що використовуються організмами у відносно великих кількостях (азот, фосфор, іноді вуглець, калій, кальцій, кремній), біологічне поглинання (сорбція) часто є домінантним фактором, що регулює вміст їх в природних водах у широкому діапазоні концентрацій. Те ж саме можна спостерігати для мікроелементів (марганцю, міді, нікелю, молібдену, селену), присутніх у водних об'єктах в незначних концентраціях.

Хімічний склад води залежить від обмінних процесів, що відбуваються на поверхні розділу рідкої і твердої фаз (іонний обмін, окисно-відновні та біохімічні реакції).

Іонний обмін — процес поглинання твердою речовиною з води одних іонів і заміни їх іншими, що містяться в твердій речовині (глинисті мінерали, органічна речовина природних вод). Реакції іонного обміну оборотні. Їх рушійною силою є прагнення до встановлення хімічної рівноваги між взаємодіючими фазами.

Обмінні іони, зосереджені на поверхні сорбенту, називаються поглинальним комплексом. Ступінь дисперсності твердої фази збільшує її здатність до обміну. Чималу роль відіграє в цьому і склад сорбенту, зокрема мінералогічний склад порід. Наприклад, велику обмінну здатність має монтморилоніт, мінімальну — каолінит.

Ступінь поглинання іонів залежить від валентності катіонів. Добре поглинаються багатовалентні іони, слабше — одновалентні. Серед іонів однакової валентності енергія поглинання падає зі зменшенням відносної атомної маси і радіусу іона: $K^+ > Na^+ > Li^+$; $Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}$.

Адсорбція на твердій органічній речовині. Розчинена органічна речовина природних вод містить широке коло сполук — від відносно невеликих молекул до олігомерів і полімерів. Концентрація розчиненої органічної речовини в ґрунтових розчинах зазвичай набагато більша, ніж у річках і озерах. Основна кількість органічної речовини природних вод представлена гумусовими речовинами, які складаються з гумінових і фульвокислот.

Гумінові кислоти являють собою високомолекулярні полімери, що містять карбоксильні і фенольні гідроксидні функціональні групи. При підкисленні гумінові кислоти втрачають розчинність і виділяються з розчину у вигляді дисперсної фази.

Гумусові речовини в розчині активно взаємодіють з іонами металів, утворюючи комплекси хелатного типу. Це є причиною формування високих концентрацій металів у розчині. Сорбція на твердій фазі гумінових кислот сприяє видаленню металів з розчину.

Присутність в розчині органічних лігандів також вносить зміни до адсорбції металів на оксидах і поверхні глинистих мінералів.

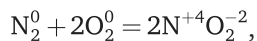
Якщо іон металу в розчині перебуває в комплексній формі, його адсорбція може бути пригнічена, але в деяких системах вона насправді навіть збільшується за рахунок утворення потрібних метал-ліганд-поверхневих комплексів.

Хімічні та фізико-хімічні процеси. У природних водах відбуваються різні хімічні і фізико-хімічні процеси, що істотно впливають на їх склад.

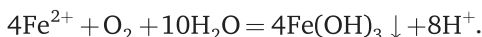
Хімічні реакції в природних водах, в основному, іонообмінні та окисно-відновні. Сумарно відносний вміст окисно-відновних реакцій характеризує величина окисно-відновного (редокс) потенціалу. Оскільки в природній воді присутній розчинений кисень, то середовище має окиснювальний характер. Негативне значення редокс-потенціалу спостерігається в анаеробних умовах — середовище має відновлювальний характер.

Окисно-відновними називаються реакції (ОВР), що супроводжуються переходом електронів між частинками, що беруть участь в реакції (атомами, іонами, молекулами). Розрізняють три типи ОВР: міжмолекулярні, міжіонні, внутрішньомолекулярні, самоокиснення — самовідновлення.

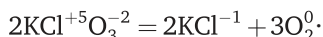
Прикладом першого типу може слугувати, реакція що відбувається в атмосфері:



або у воді:



Прикладом другого типу ОВР може слугувати реакція:



Прикладом третього типу ОВР може слугувати реакція, що відбувається при знезараженні води:

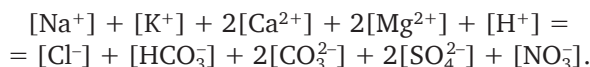


де хлор виступає в якості окисника і відновника (реакція самоокиснення–самовідновлення).

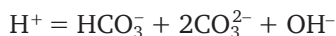
Фотоліз — фотохімічні перетворення, що відбуваються в природних водах під впливом УФ-випромінювання Сонця за участю вільних радикалів та збуджених частинок. Товщина шару води, в якому здійснюється фотоліз, може доходити до декількох метрів. Фотоліз перебігає за участю кисню і вільних радикалів, відіграючи важливу роль в процесах самоочищення неглибоких водойм, річок, ставків, прибережних зон морів, озер, водосховищ від забруднювальних речовин.

1.2.3.2. Кислотно-основні рівноваги в природних водах

Вплив карбонатної системи на рН природних вод. Важливою характеристикою природних вод є водневий показник — рН. Електронейтральність розчинів у природних поверхневих водах дотримується за рахунок рівності між вмістом катіонів натрію, калію, магнію, кальцію, водню і кількістю аніонів: хлорид-, гідрокарбонат-, карбонат-, сульфат-, нітрат-іонів.



За відсутності процесів розчинення і утворення нових фаз іони K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- не чинитимуть вплив на рН утворених розчинів. Кислотно-основна рівновага визначатиметься присутністю HCO_3^- і CO_3^{2-} іонів. Тому для більшості природних вод концентрація іонів водню визначається вмістом гідрокарбонат- і карбонат-іонів. У цих розчинах при рН 7 буде дотримуватися рівність між вмістом іонів водню і кількістю гідрокарбонат-, карбонат-і гідроксид-іонів.



З огляду на це вивченню рівноваг, що виникають в карбонатній системі, приділяють особливу увагу.

Встановлено, що виділення CO_2 в результаті дихання та розкладення органічних залишків викликають зниження рН в природних водах, тому що при абсорбції CO_2 водою утворюється слабка карбонатна кислота:



З іншого боку, поглинання CO_2 в процесі фотозинтезу призводить до зменшення кількості H_2CO_3 і H^+ , тобто зростання рН. Можна перед-

бачити, що рН регулюється рівновагою CO_2 і карбонату кальцію. Таким чином, підвищення кількості CO_2 збільшує вміст H_2CO_3 , що, у свою чергу, викликає зменшення вмісту карбонату кальцію, а зменшення вмісту CO_2 приводить до осадження карбонату кальцію. Вода, що містить H_2CO_3 і HCO_3^- , володіє буферними властивостями, тому достатньо більші зміни концентрації H^+ можуть не привести до сильних змін рН.

Результуючі співвідношення між молекулами та іонами, атмосферним CO_2 і твердим карбонатом кальцію приводять до формування буферного розчину з рН 8,0–8,4. При цьому не виключено, що активність органічної речовини або інші локальні причини можуть утворити на деякий час більш низькі (до 6) і більш високі (до 10) значення рН.

Якщо відома сумарна активність карбонатів і рН розчину, то завжди можна обчислити активність кожного з компонентів карбонатної системи. Для орієнтовних розрахунків зручно використовувати розподільну діаграму (рис. 1.26), яка представляє собою залежність вмісту (у частках) компонентів карбонатної системи від величини рН розчину.

Діаграма демонструє дві залежності: перша залежність показує зміну вмісту гідрокарбонат-іонів у системі від рН води, друга — зміну вмісту оксиду вуглецю (IV) (переважно у кислому середовищі) і карбонат-іонів (переважно в лужному середовищі) від рН води.

Встановлено залежність рН розчину від вмісту оксиду вуглецю (IV) в повітрі:

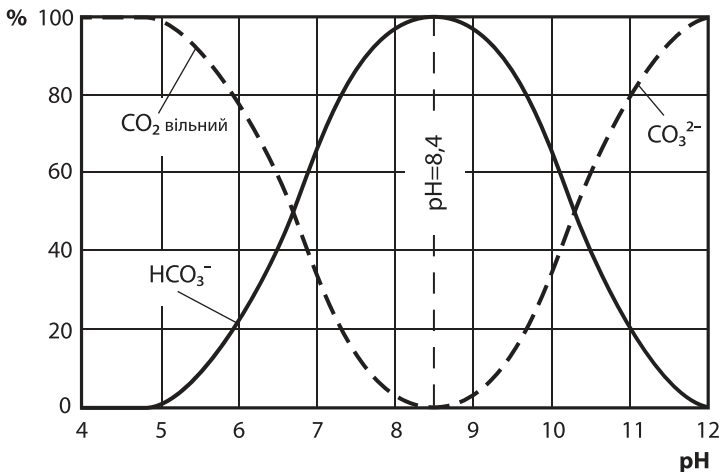
$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg(K_1 \cdot K_{\Gamma(\text{CO}_2)} P_{\text{CO}_2})^{1/2}, \quad (1.1)$$

де K_1 — константа дисоціації карбонатної кислоти першого ступеня, моль/дм³; $K_{\Gamma(\text{CO}_2)}$ — константа Генрі для оксиду вуглецю (IV), моль/(дм³ · Па) або моль/(дм³ · атм); P_{CO_2} — парціальний тиск оксиду вуглецю (IV) в повітрі (Па або атм).

Необхідно відзначити, що підходи до оцінки значення рН при рівновазі для процесів розчинення таких газів, як, наприклад, діоксид вуглецю (IV), оксиду сірки (IV), аміаку, у воді, що не містить інших домішок, є загальними. Тому формула (1.1) може бути використана для оцінки рН

Рисунок 1.26.

Залежність вмісту окремих компонентів карбонатної системи від рН



атмосферних опадів, коли в повітрі присутні оксид вуглецю (IV), сірки (IV), аміаку або інших газів та їх сумішей, оскільки в цьому випадку в розчині практично відсутні джерела домішок, здатних вплинути на розглянуті рівноваги.

Активність іонів водню (H^+) в розчині карбонату кальцію залежно від парціального тиску вуглекислого газу над розчином визначається за формулою:

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

де K_1 і K_2 — константи дисоціації H_2CO_3 першого та другого ступеня; $K_{\Gamma(\text{CO}_2)}$ — константа Генрі для CO_2 , $\gamma_{\text{Ca}^{2+}}$, $\gamma_{\text{HCO}_3^-}$ — коефіцієнти активності іонів Ca^{2+} і HCO_3^- .

Характеристика карбонатної системи природних вод. Карбонатна система являє собою один із складних комплексів природних рівноваг і визначає характер ряду процесів і явищ, що відбуваються в природних водах.

Основними компонентами карбонатної системи природних вод є оксид вуглецю (IV), гідрокарбонат-і карбонат-іони. У розчині між ними існує динамічна рівновага:

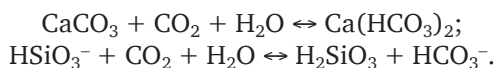


Співвідношення між компонентами карбонатної системи значною мірою визначається величиною рН середовища. Так, при $\text{pH} \leq 4,5$ з усіх компонентів карбонатної рівноваги у воді присутня тільки вільна вугільна кислота. В інтервалі рН від 6 до 10 гідрокарбонат-іони є основною формою похідних вугільної кислоти (максимальний їх вміст спостерігається при рН 8,3–8,4). При $\text{pH} > 10,5$ головною формою існування похідних вугільної кислоти є карбонат-іони.

Охарактеризуємо основні компоненти карбонатної системи природних вод. Головними джерелами надходження оксиду вуглецю (IV) в природні води є процеси біохімічного розпаду органічних залишків, окиснення органічних речовин, дихання водних організмів. Оксид вуглецю (IV) міститься у воді, в основному, у вигляді розчинених молекул CO_2 , і лише мала частина його (близько 1 %) при взаємодії з водою утворює вугільну кислоту:



Одночасно з процесами надходження CO_2 в воду значна частина оксиду вуглецю (IV) використовується при фотосинтезі, а також витрачається на розчинення карбонатів і хімічне вивітрювання алюмосилікатів, що присутні у воді:



Зменшення вмісту оксиду вуглецю (IV) у воді відбувається також у результаті його виділення в атмосферу.

Концентрація оксиду вуглецю (IV) у природних водах коливається від декількох десятих часток одиниць до 3–4 мг/дм³, зрідка досягає

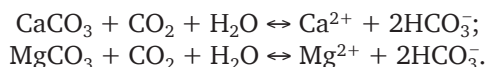
величини 10–20 мг/дм³. Звичайно навесні і влітку вміст оксиду вуглецю (IV) у водоймі знижується, а в осінньо-зимовий період збільшується, досягаючи максимуму наприкінці зими. Оксид вуглецю (IV) має виключно важливе значення для рослинних організмів (як джерело вуглецю).

Водночас підвищені концентрації CO₂ пригнічують розвиток живих організмів. При високих концентраціях CO₂ вода стає агресивною щодо металів і бетону в результаті утворення розчинних гідрокарбонатів, що порушують структуру цих матеріалів.

Інший компонент карбонатної системи — карбонати — значно поширені як в донних відкладеннях морів і океанів, так і на поверхні материків. Могутні товщі вапняків, мергелів, доломітів та інших карбонатних порід трапляються практично повсюдно.

Карбонат кальцію в природі трапляється переважно у вигляді двох кристалічних форм — кальциту і арагоніту. Кальцит більш поширений і найбільш характерний для опадів, що утворюються в холодному середовищі. Арагоніт, що утворюється в тропічних морях, належить до метастабільної форми карбонату кальцію і поступово переходить в кальцит.

Основним джерелом гідрокарбонатних і карбонатних іонів у поверхневих водах є процеси хімічного вивітрювання і розчинення карбонатних порід типу вапняків, мергелів:



Необхідно відзначити, що процес безпосереднього розчинення карбонату кальцію перебігає за рівнянням:



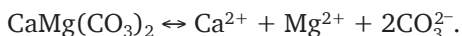
що практично не грає ролі при переході малорозчинних карбонатів у розчин.

Утворені при цих процесах аніони включаються в загальну систему карбонатної рівноваги, що існує в природних водах, і чинять істотний вплив на рН розчинів.

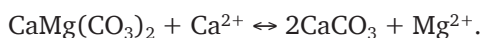
Деяка частина гідрокарбонат-іонів надходить з атмосферними опадами і підземними водами. Гідрокарбонатні і карбонатні іони надходять у водойми зі стічними водами підприємств хімічної, силікатної, содової промисловості та ін.

Крім кальциту і арагоніту, в літосфері поширені карбонатні породи, що містять кальцій і магній, — це доломіт CaMg (CO₃)₂ і високомагнезіальні кальцити. Магнезіальні кальцити, що утворюються в районах морського мілководдя, зазвичай містять від 11 до 19 % (мол.) MgCO₃ і належать до високомагнезіального кальциту. Кальцит, що містить менше 5 % (мол.) MgCO₃, називають низькомагнезіальним.

Процес розчинення доломіту можна представити рівнянням:

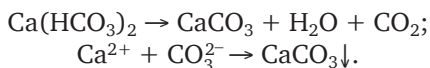


У природі можливе взаємне перетворення (переходи) кальциту в доломіт і навпаки:



Для більшості поверхневих вод кальцит — менш стійка форма карбонатних порід порівняно з доломітом.

У міру накопичення гідрокарбонат- і особливо карбонат-іонів останні можуть випадати в осад:



У річкових водах вміст гідрокарбонатних і карбонатних іонів коливається від 30 до 400 мг HCO_3^- /дм³, в озерах — від 1 до 500 мг HCO_3^- /дм³, в морській воді — від 100 до 200 мг/дм³, в атмосферних опадах — від 30 до 100 мг/дм³, в ґрунтових водах — від 150 до 300 мг/дм³, у підземних водах — від 150 до 900 мг/дм³.

Карбонатна рівновага в морській воді. Неорганічні сполуки вуглецю в морській воді представлені, як і у випадку прісних поверхневих і підземних вод, оксидом вуглецю (IV) та іонами HCO_3^- і CO_3^{2-} . Вода океанів являє собою багатокомпонентний розчин електролітів середньої концентрації, який характеризується високими значеннями іонної сили. Розчинення і гідроліз карбонатів зумовлюють появу в розчині всіх похідних вугільної кислоти.

Схема обміну вуглецю між його сполуками в океані представлена на рис. 1.27.

Основним фактором, від якого залежить стан карбонатної рівноваги, є вміст CO_2 . З видаленням CO_2 з води, наприклад при фотосинтезі, зростає рН, збільшується концентрація карбонатних і зменшується концентрація гідрокарбонатних іонів. Надходження CO_2 в морську воду веде до падіння рН, зменшення концентрації карбонатних і збільшення концентрації гідрокарбонатних іонів. Нагрівання морської води зрушує рівновагу в бік зменшення концентрації гідрокарбонатних і збільшення концентрації карбонатних іонів.

Перебіг процесів розчинення або осадження CaCO_3 у розглянутій карбонатній системі океану залежить від парціального тиску CO_2 , тем-

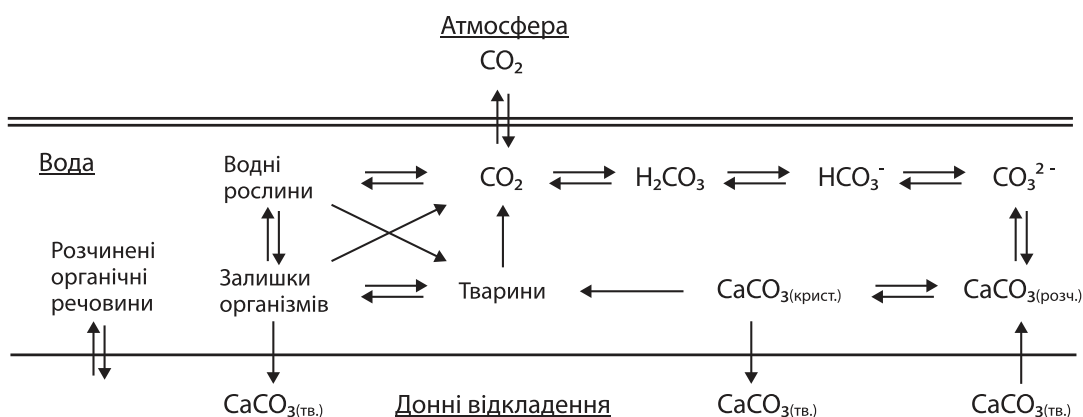


Рисунок 1.27.

Схема обміну вуглецю між його сполуками в океані

ператури, солоності води і величини гідростатичного тиску. В океанах створюється вельми неоднорідний межі кордону насиченості води карбонатом кальцію. З глибиною зазвичай виділяють чотири зони з різним ступенем насичення води карбонатами.

Перша зона — поверхневий шар води до глибини 300–800 м, значно перенасичена. Цьому сприяють порівняно високі температури і низькі парціальні тиски оксиду вуглецю (IV).

Друга зона охоплює шар глибиною до 1500–2000 м. У зв'язку з інтенсифікацією процесу окиснення органічних речовин в цій зоні відбувається збільшення тиску CO_2 і може виникнути недонасичення карбонатом кальцію.

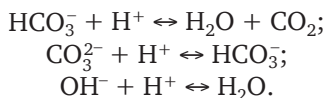
Третя зона — до 3500–4500 м — відрізняється станом, близьким до рівноважного.

Четверта зона — від 3500–4500 м до дна — характеризується добре вираженим недонасиченням води карбонатом кальцію, пов'язаним зі зростанням гідростатичного тиску.

Лужність природних вод. Однією з найважливіших особливостей більшості природних вод є здатність нейтралізувати іони водню. Ця здатність називається лужністю води.

Основними компонентами, відповідальними за процеси зв'язування іонів водню, в більшості природних вод є іони HCO_3^- , CO_3^{2-} і OH^- . Інші іони (похідні органічних кислот, фосфати, борати і т. д.) роблять лише незначний внесок в процеси нейтралізації іонів водню і починають відігравати певну роль лише після зв'язування гідрокарбонат-іонів.

Основні хімічні реакції, що відбуваються у водоймі при нейтралізації іонів водню, можна представити рівняннями:



Таким чином, лужність можна визначити як суму концентрацій іонів гідрокарбонату, гідроксиду і подвоєною концентрацією карбонат-іонів:

$$L_3 = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-],$$

де L_3 — загальна лужність води, моль/дм³.

Величина лужності природних вод має велике значення для фотосинтезу у водоймах: при зв'язуванні вуглецю і синтезі органічних сполук, у разі відсутності додаткового надходження CO_2 , в розчині неминуче підвищиться рН, а кількість синтезованих органічних сполук залежить від вмісту CO_2 і HCO_3^- в розчині. Тому часто лужність природних водойм використовують порівняльну характеристику при оцінюванні продуктивності водойм.

Іноді в природних водоймах у зв'язку з бурхливим перебігом процесів фотосинтезу і недостатньою швидкістю надходження CO_2 рН піднімається до 10 і вище. Такі високі значення рН, також як і закислення, негативно позначаються на розвитку водних екосистем.

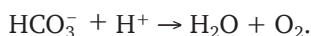
Для поверхневих водойм, що у рівновазі з карбонатом кальцію і оксидом вуглецю (IV), що містяться в атмосферному повітрі, рН води має

становити 7,3–8,4. У цьому випадку значення лужності в цих водоймах будуть визначатися лише концентрацією гідрокарбонат-іонів. Концентрація HCO_3^- в таких водоймах, а отже, і лужність дорівнюватимуть приблизно 1 ммоль/дм³.

Слід зазначити, що за відсутності процесів розчинення або осадження речовин лужність води залишається незмінною. При зміні рН середовища відбуваються лише взаємні трансформації компонентів карбонатної системи. Тому лужність часто називають “консервативною величиною”.

Процеси закислення поверхневих водойм. Однією з причин зменшення рН природних поверхневих вод є закислення водойм у результаті випадання кислотних дощів.

У водоймі можна виділити декілька етапів процесу її закислення. На першому, незважаючи на надходження кислих опадів, рН практично не змінюється. Гідрокарбонат-іони, присутні у всіх поверхневих водоймах, повністю нейтралізують іони H^+ , що надходять:



При впливі кислотних дощів кислотність води водойм не зростатиме до тих пір, поки лужність води не зменшиться в 10–15 разів до менше 0,1 моль/дм³. У цьому випадку в період найбільш інтенсивного надходження кислих вод у водойму (осінь — рясні дощі і, особливо, весна — танення снігу) можливі значні відхилення у величині рН поверхневих водойм. Ці відхилення мають тимчасовий характер і з припиненням інтенсивного надходження кислих опадів у водойму переходить у звичайний стан, рН піднімається до початкових значень. Навіть ці короточасні зміни надзвичайно небезпечні для водних екосистем, оскільки їх терміни збігаються з періодами розмноження окремих видів водних організмів.

На другій стадії закислення водойми рН води звичайно не піднімається вище 5.5 протягом усього року. Про такі водойми зазвичай говорять як про помірно кислі. На цьому етапі закислення відбуваються значні зміни у видовому складі живих організмів.

На третьому етапі закислення рН водойм стабілізується на значеннях $\text{pH} < 5$ (звичайно $\text{pH} 4,5$), навіть якщо атмосферні опади мають більш високі значення рН. Це пов'язано з присутністю гумусових речовин і сполук алюмінію у водоймах і ґрунтовому шарі. Гумусові сполуки, в основному, представлені у водоймах розчинами слабких органічних кислот. Пов'язуючи або виділяючи іони H^+ , ці кислоти стабілізують значення рН у водоймі. Цьому сприяють і сполуки алюмінію, практично завжди присутні в ґрунті. При розчиненні або осадженні сполук алюмінію також відбувається зв'язування або виділення іонів водню.

Зміна видового складу водних екологічних систем при закисленні водойм в більшості пов'язана зі збільшенням вмісту іонів Al^{3+} в розчині, який, переходячи в нерозчинні сполуки в організмі риб, є причиною їх загибелі.

1.2.3.3. Окисно-відновні процеси в гідросфері

Окисно-відновні реакції лежать в основі поширених процесів знешкодження та знезаражування стічних вод, різноманітних перетворень забруднювальних речовин у воді водних об'єктів.

В окисно-відновних реакціях, що супроводжуються зміною ступеня окиснення частин, які беруть у них участь (атомів, іонів), необхідна одночасна присутність і окисників і відновників, що обмінюються електронами.

Принципова можливість перебігу окисно-відновних реакцій, а також їх спрямованість можуть бути визначені за величиною окисно-відновного потенціалу (редокс-потенціалу, від англійського RedOx — Reduction/Oxidation). На практиці для вимірювання окисно-відновного потенціалу у водних розчинах використовуються мілівольтметри (рН-метри, іонметри) з платиновими і водневими електродами, значення електро-рушійної сили між якими прирівнюється до значення окисно-відновного потенціалу E і виражається рівнянням Нернста:

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

де E_0 — стандартний (нормальний) окисно-відновний потенціал редокс-процесу при активностях компонентів, що беруть участь, рівних одиниці, і залежить від природи редокс-процесу та від температури, В; n — кількість електронів, що беруть участь в реакції; a_{ok} , a_{bc} — активності речовини в окисненій та неокисненій (відновлювальній) формах відповідно.

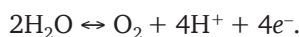
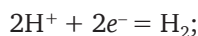
Величини E_0 зведені в таблиці, і з їх допомогою можна вирішувати питання про спрямування та повноту перебігу тих чи інших редокс-процесів (Довідник хіміка, 2012).

До сильних окисників відносяться фтор, кисень, хлор та інші речовини з великими значеннями окисно-відновного потенціалу E_0 . Речовини з проміжним ступенем окиснення залежно від обставин можуть виступати і в ролі окисників, і в ролі відновників.

Стан окисно-відновної редокс-системи може бути охарактеризовано значеннями двох показників: E і рН.

Для характеристики окисно-відновних процесів, що відбуваються у водному середовищі, використовується діаграма Пурбе. Вона наочно відображає термодинамічно стійкі форми існування елементів (іонів, молекул та ін.) у розчинах при різних значеннях рН і окисно-відновного потенціалу E . Діаграма в стислій і наочній формі показує, які хімічні частинки (іони, молекули) термодинамічно стійкі до окиснення-відновлення та кислотно-основних реакцій залежно від рН і E . Діаграма Пурбе для води наведена на рис. 1.28.

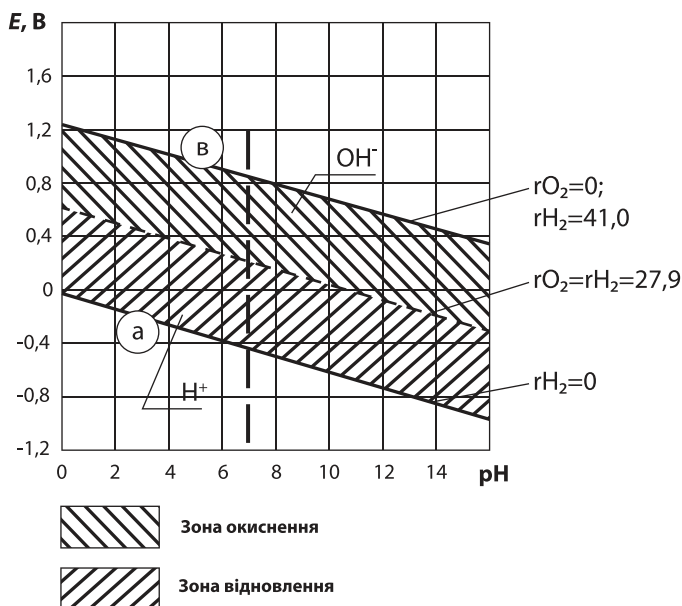
У редокс-системі, утвореній хімічно чистою водою в певних умовах, відбувається відновлення молекул водню і окиснення молекул води, відповідно до рівнянь:



У результаті, вода насичується молекулярним воднем або киснем до тих пір, поки тиск цих газів не досягне рівноважного. Ступінь насичення води киснем або воднем оцінюється співвідношенням фактичного і рівноважного (парціального) тисків.

Рисунок 1.28.

Діаграма стабільності води



Ці умови виражають також через показник rH_2 , що представляє собою негативний логарифм тиску молекулярного водню в середовищі. Так як окисно-відновні умови значною мірою залежать від активної концентрації іонів водню в середовищі, то зв'язок між ними виражається рівнянням: $rH_2 = E_0 / 0,029 + 2pH$ (при температурі 20 °C і атмосферному тиску 106 315 Па).

У середовищі, сильні окисні властивості якого відповідають умовам, створюваним шляхом насичення його киснем (при надлишковому тиску 98,01 кПа), $rH_2 = 41$; при сильних відновних умовах, відповідних насиченню середовища молекулярним воднем (при такому ж надлишковому тиску), $rH_2 = 0$. При рівновазі окисно-відновних процесів у середовищі $rH_2 = 27,9$. Значення rH_2 нижче цієї величини вказують на більшу або меншу відновну здатність середовища, а вище — на окиснювальну її здатність. Присутність у середовищі вільного кисню визначає переважання окисних процесів.

Область термодинамічної стійкості води на діаграмі відмежована прямими "а", для якої $rH_2 = 0$ і "в" — для $rO_2 = 0$.

Рівняння прямої "а":

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

прямої "в"

$$E = 1,228 - 0,0591 pH + 0,0147 \lg P_{O_2}$$

Лінія побудована для значень $rH_2 = rO_2$, поділяє діаграму на дві зони: нижче розташована зона відновлення, вище — окиснення.

В зоні, розташованій нижче лінії а, відбувається розкладання води з виділенням водню, а вище лінії в — з виділенням кисню. Хоча розгля-

нута діаграма справедлива для хімічно чистої води, її можна використувати для оцінки стану водних розбавлених розчинів.

Окисно-відновні реакції відіграють виключно важливу роль в описі процесів, що відбуваються в природних водах.

Формування якості природних вод значною мірою визначається окисно-відновними реакціями, їх кінетичними характеристиками, які, у свою чергу, залежать від величини окисно-відновного потенціалу води природного водного об'єкта (редокс-потенціал, визначений для води, позначаємо E_h), що перебуває в стані рівноваги.

Для окисно-відновних реакцій, що відбуваються в природних водах, характерні дві особливості:

- 1) більшість реакцій каталізується ферментами мікроорганізмів (наприклад, окиснення органічної речовини молекулярним киснем, відновлення Fe (III) в Fe (II) і т. д.;
- 2) процеси окиснення перебігають за участю таких окисників, як вільні радикали, пероксид водню, озон тощо.

У природній воді значення E_h коливається від -400 до $+700$ мВ, що визначається всією сукупністю окисних і відновних процесів, які в ній відбуваються.

Залежно від значення E_h виділяють кілька основних умов, що спостерігаються в природних водах:

окисні — характеризуються значеннями $E_h > + (100-150)$ мВ, присутністю у воді вільного кисню, а також ряду елементів у вищому ступені окиснення (Fe^{3+} , Mo^{6+} , As^{5+} , V^{5+} , U^{6+} , Sr^{4+} , Cu^{2+} , Pb^{2+}). Ситуація найбільш часто спостерігається в поверхневих водах;

перехідні окисно-відновні — характеризуються величинами E_h від 0 до $+100$ мВ, нестійким геохімічним режимом і змінним вмістом сірководню і кисню. У цих умовах можливий перебіг процесів як окиснення, так і відновлення металів;

відновні — характеризується значеннями $E_h < 0$. Типові для підземних вод, де присутні метали низьких ступенів окиснення (Fe^{2+} , Mn^{2+} , Mo^{4+} , V^{4+} , U^{4+}), а також сірководень.

Визначення редокс-потенціалу дозволяє прогнозувати форми, в яких можливе існування хімічних елементів зі змінною валентністю у природних водах, а також оцінити умови, за яких можливий перерозподіл (розчинення, осадження, сорбція, біоаккумуляція тощо) металів між компонентами водних об'єктів. Часто (наприклад, при обробці води в басейнах) E_h є одним з основних параметрів контролю якості води, оскільки дозволяє оцінити ефективність процесів знезараження води.

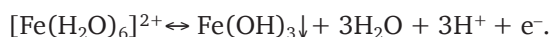
У природних водах, як правило, не досягається термодинамічна рівновага, а спостерігається динамічна окисно-відновна рівновага, оскільки в них постійно перебігають окисно-відновні реакції. При цьому можна виділити дві основні редокс-підсистеми, засновані на участі в окисно-відновних процесах молекулярного кисню (повільно встановлена рівновага) і пероксиду водню (підсистема, яка швидко реагує). Вимірюване значення E_h при цьому визначається процесами, що відбуваються в основному в "повільній" підсистемі.

Пероксид водню (H_2O_2) присутній в природних водах при аеробних умовах. Значна кількість H_2O_2 міститься в атмосферних опадах. Пероксид водню утворюється в природних водах і в результаті внутрішньоводних процесів (перетворення гідроксидного радикала під впливом сонячного світла (УФ-частина спектра); каталітичні процеси окиснення легкоокиснюваних органічних речовин; виділення в процесі фотосинтезу деякими видами водоростей та ін.)

Слід зазначити, що речовини, які володіють відновними властивостями, продуковані біотою, більш ефективно окиснюються пероксидом водню, ніж розчиненим киснем. При взаємодії з киснем вони служать додатковим джерелом H_2O_2 у водному середовищі.

Перенесення електрона в редокс-процесі супроводжується перенесенням протона, обумовлюючи тим самим для реакцій, що перебігають у водному розчині, жорсткий взаємозв'язок між окисно-відновною і кислотно-основною рівновагою.

Наприклад, якщо іон $\text{Fe}(\text{II})$ віддає електрон, то виділяються три іони водню, що призводить в кінцевому результаті до утворення важкорозчинного гідроксиду заліза (III) і збільшення концентрації іонів водню в розчині:



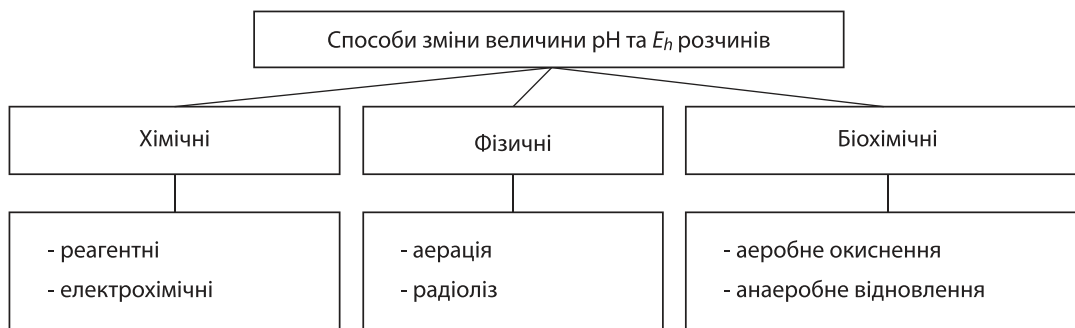
Перебігом цієї реакції пояснюється кислий характер шахтних вод та утворення характерного осаду “іржі” в місцях виходу на поверхню підземних вод, що містять іони двовалентного заліза.

Таким чином, окисно-відновний потенціал взаємопов'язаний зі значенням рН. Величини рН і E_h відносяться до найважливіших показників властивостей природних і стічних вод, вони дозволяють оцінити окисно-відновний режим води у водних об'єктах, ступінь забруднення її продуктами розпаду органічних сполук і стічними водами промислових підприємств, стан рідкої і твердої фаз на очисних спорудах тощо.

Наприклад, низькі значення E_h побутових і виробничих стічних вод свідчать про присутність відновників (аміаку, нітритів, органічних речовин і т. д.); високі — окисників, наприклад хрому (VI), газоподібного хлору або продуктів його взаємодії з водою (табл. 1.20). Керуючи E_h , можна спрямовано впливати на процеси, що відбуваються в природних водах і на спорудах очищення стічних вод.

Таблиця 1.20. Значення рН і E_h деяких видів стічних вод

Назва	рН	E_h , В
Неочищені побутові стічні води	7,2–7,6	–0,20...+0,01
Очищені побутові стічні води	7,2–8,3	+0,015...–0,125
Скинутий осад побутових стічних вод	7,2–7,5	–0,20...+0,07
Стічні води м'ясокомбінатів	7,3	+0,005
Промивні хромовмісні стічні води гальванічних виробництв	3,2–7,8	+0,35...+0,80
Стічні води шкіряних заводів	6,0–13,0	–0,1...–0,4
Стічні води хутрових фабрик	4,0–7,0	+0,01...+0,2

**Рисунок 1.29.**

Способи зміни величини рН та E_h водних розчинів

Величини рН і E_h впливають на різні фізико-хімічні та біохімічні процеси, що лежать в основі видалення з води забруднювальних речовин. У зв'язку з цим, важливо знати основні способи зміни величини рН і E_h водних розчинів (рис. 1.29).

З іншого боку, величина окисно-відновного потенціалу реакцій, що відбуваються за участю іонів водню або гідроксиду, залежить від рН середовища. Розглянемо взаємозв'язок між цими показниками.

У загальному вигляді окисно-відновний процес можна представити таким рівнянням:



де $n\bar{e}$ — кількість (n) електронів ($\bar{e}$), що беруть участь у цій окисно-відновній реакції.

Константа рівноваги цього процесу (K) може бути представлена в такому вигляді:

$$K = \frac{ПВ_{a_i}}{ПО_{a_i} \cdot (a_{\bar{e}})^n}, \quad (1.4)$$

де $ПВ_{a_i}$ і $ПО_{a_i}$ — добуток активності відновних і окисних форм речовин відповідно; n — кількість електронів, що брали участь у процесі; $a_{\bar{e}}$ — активність електронів.

Під активністю електронів розуміється здатність системи поставляти електрони для окисно-відновних процесів. Необхідно розуміти, що розчин вільних електронів у воді, також як і розчин вільних несольватованих протонів, — це не більше ніж абстракція, яку використовують при описі кислотно-основних рівноваг у природних водах. Так, наприклад, активність іонів водню може характеризувати кислотно-основні властивості води. Тому воду після шахтних робіт з великою величиною активності іонів водню називають кислою. За аналогією: вода з високою активністю вільних електронів називається відновною (наприклад, сірководневі води Чорного моря, “мертва” вода з народних казок), а з низькою — окисною (наприклад, хлорована або озонована вода, “жива” вода).

Стійкі водні системи, як буде показано нижче, можуть характеризуватися величинами $a\bar{e}$, що різняться на 20 порядків, тому зручним шля-

хом висловлення активності вільних електронів є шкала $p\bar{e}$. За аналогією з величиною рН величина $p\bar{e}$ визначається співвідношенням:

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

Величина активності електронів і значення $p\bar{e}$ -зручні для вираження окисно-відновного потенціалу системи. Зв'язок між двома цими виразами окисно-відновного потенціалу системи можна представити у вигляді:

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

де F — число Фарадея (96 485,3383 Кл/моль); R — універсальна газова стала (8,314 Дж/(моль · К)); T — температура, К.

При підставленні відповідних величин отримаємо:

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

Для стандартних умов цей вираз набуде такого вигляду:

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

де E_h° — окисно-відновний потенціал, виміряний у звичайних умовах відносно стандартного водневого електроду (стандартний електродний потенціал), В.

Необхідно відзначити, що E_h° та $p\bar{e}$ є цілком визначеними величинами, коли ж два члени цієї редокс-пари присутні разом в розчині або в контакті з ним. В той же час в реальних природних водах практично завжди міститься більше ніж 1 редокс-пара.

Кожна пара буде визначати властиве їй значення $p\bar{e}$ (або E_h), однак для різних пар ці дві величини можуть виявитися неоднаковими, оскільки для природних об'єктів більш характерна відсутність рівноваги кожної з форм з усіма іншими формами, ніж її наявність. Якщо не всі редокс-пари перебувають у рівновазі, не можна говорити про $p\bar{e}$ (або E_h) розчину. Можна говорити лише про значення $p\bar{e}$ (або E_h), що визначається окремою парою в розчині.

Знаючи представлені залежності, можна скласти діаграми $p\bar{e}$ — рН або діаграми E_h — рН. Діаграми ці ідентичні, за винятком шкали осі ординат, масштаб якої змінюється відповідно до рівняння (1.8). При температурі 298 К $E_h = 0,0591 p\bar{e}$. Недолік використання E_h в якості змінної полягає в тому, що нахили меж різних полів стійкості залежать від температури, чого вдається уникнути у разі, коли змінною є $p\bar{e}$.

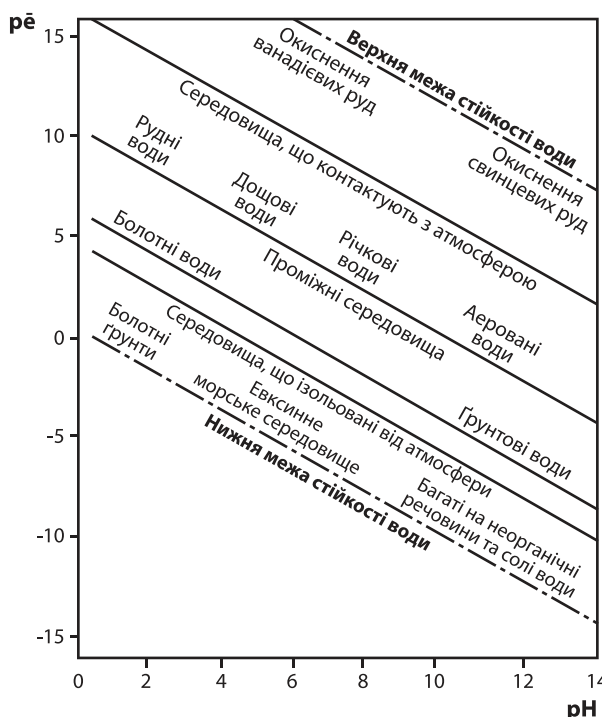
Діаграми $p\bar{e}$ — рН (або E_h — рН) є зручним способом зображення зон стійкості окиснених і відновлених форм певних окисно-відновних систем. Кожен відрізок прямої на діаграмі відповідає залежності $p\bar{e}$ від рН для певної реакції.

На рис. 1.30 представлені залежності величини $p\bar{e}$ від рН для різних природних вод, що мають найбільше поширення.

У природних водах окисно-відновні процеси відбуваються за участю бактерій. У кожній з окисно-відновних реакцій бере участь свій тип бактерій, і реакції перебігають у суворій послідовності. Швидше перебігають реакції, для яких в цих умовах окисно-відновний потенціал має найбільше значення. Тому при побудові узагальнювальних $p\bar{e}$ — рН і E_h — рН

Рисунок 1.30.

Залежність окисно-відновного потенціалу (для різних природних вод) та меж стійкості води від рН



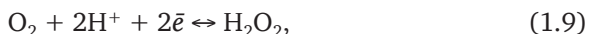
діаграм розглядаються всі можливі для цієї системи окисно-відновні процеси, але на діаграму, зрештою, наносяться лише ті, які відповідають вищим редокс-рівням.

Редокс-буферність природних вод

Поряд з редокс-рівнем $r\bar{e}$ природні води характеризуються поняттям редокс-буферності (або редокс-ємності), аналогічним поняттю кислотно-основної буферності. Кажуть, що система є “забуференою” щодо редокс-процесів, якщо в ній присутні сполуки, здатні окиснюватися або відновлюватися, що перешкоджає значним змінам $r\bar{e}$ при додаванні невеликих кількостей сильних окисних або відновлювальних агентів.

Аналіз залежності величини окисно-відновного потенціалу від рН розчину і від парціального тиску кисню в рівноважному повітрі показує, що редокс-рівень системи слабо залежить від вмісту кисню в повітрі. Поки в системі є вільний кисень, величина $r\bar{e}$ залишається високою. Тому в природних водах, що контактують з атмосферним повітрям або з ґрунтовим повітрям, що містить кисень, значення $r\bar{e}$ практично завжди залишається високим. Природні води мають буферну редокс-ємність, пов’язану з присутністю кисню в рівноважному з ними повітрі.

Однак необхідно відзначити, що для природних вод, які контактують з повітрям, що містить кисень, не прийнято давати точну оцінку величини $r\bar{e}$ системи навіть при фіксованому значенні рН. Це пов’язано з тим, що повне відновлення кисню з реакції, по суті відбувається не у вигляді одного ступеня, а як дві послідовні реакції:



Лімітуюча при цьому є реакція (1.9). Значення $p\bar{e}$ цієї реакції при pH 7 дорівнює 4,5, в той час як $p\bar{e}$ реакції



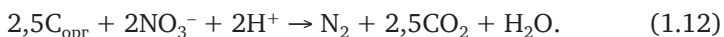
при pH 7 рівне 13,8.

Деякі природні редокс-системи поведуться так, як ніби величину $p\bar{e}$ визначає реакція (1.11), а інші — (1.9). Тому для вод, що контактують з киснем, краще характеризувати значення $p\bar{e}$ терміном “високе” без точного числового значення.

Однак якщо контакт природних вод з повітрям, що містить кисень, буде порушений, досить швидко може різко змінитися редокс-стан води. У разі відсутності надходження кисню при температурі 298 К у воді може бути окиснено не більше 7,9 мг/дм³ органічних речовин, якщо їх молекулярну формулу прийняти як $\{\text{CH}_2\text{O}\}$. При цьому весь кисень буде витрачений.

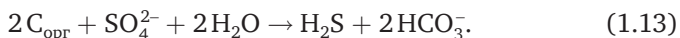
У разі, якщо відновники, наприклад органічні сполуки, продовжують надходити, в системі починають відбуватися окисно-відновні реакції без участі кисню. При цьому редокс-рівень системи знизиться. Розглянемо реакції, найбільш важливі з точки зору редокс-буферних та стану ввідних екосистем в цілому.

Денітрифікація. Роль реакції полягає в перетворенні нітрату (важливого компонента харчування) в біологічно інертний молекулярний азот. При цьому бактерії використовують для окиснення органічної речовини до CO_2 кисень-нітратні іони:



У процесі денітрифікації крім азоту, можуть утворитися геміоксиди, оксиди і діоксиди азоту, які відіграють важливу роль у процесах, що відбуваються в тропосфері (оксид і діоксид азоту) і стратосфері (геміоксид азоту). У той же час, оскільки концентрація нітрат-іонів у природних водах досить низька (виняток можуть становити лише ґрунтові води), ці іони не чинять вплив на редокс-буферність природних вод.

Відновлення сульфатів, або сульфат-редукція. Це реакції, в яких бактерії використовують для окиснення органічної речовини кисень-сульфатні іони, утворюючи в якості продуктів життєдіяльності сульфідні форми:



Якщо pH води вище 7, утворюється, головним чином, іон HS^- , а в присутності будь-яких здатних до реакцій сполук заліза сульфідні форми будуть реагувати з ними, утворюючи опади у вигляді сульфідів. Відновлення сульфатів істотно впливає на стан екосистем водойм. Для більшості компонентів флори і фауни H_2S є високотоксичним. Перетворення оксидів заліза в сульфіді зазвичай викликає зміну кольору води від червонуватого або коричневого до чорного або сірого. Речовини, сорбовані раніше на гідроксиді Fe (III) (наприклад, іони важких металів або фосфат-

іони), будуть виділятися в розчин. При цьому багато важких металів (наприклад, Cu, Zn, Mo, Pb, Hg), що в окиснених водах були представлені відносно розчинними сполуками (при не дуже високих рН), утворюють малорозчинні сульфіді. Оскільки сульфат-іони належать до головних іонів природних вод, поширені і містяться в природних водах у багатьох випадках у досить великих концентраціях, вони здатні на деякий час стабілізувати редокс-рівень системи, незважаючи на можливе надходження відновників. При цьому $r\bar{e}$ системи буде негативним, оскільки при рН 7 для реакції (1.13) $r\bar{e}$ дорівнює $-4,5$.

Ферментація. Це процес, що відбувається за участі мікроорганізмів і приводить до руйнування складних органічних речовин та появи нових, більш простих органічних сполук. Брутто — рівняння бактеріальної ферментації виглядає так:



Найпростішою і однією з найбільш важливих реакцій цього типу є утворення метану:



Процеси ферментації відбуваються при значеннях $r\bar{e} < \text{мінус } 4,5$ до межі стійкості води.

На рис. 1.31 представлена залежність зміни редокс-рівня системи залежно від кількості відновників, що до неї надходять ($\text{C}_{\text{орг}}$), яка наочно демонструє рівні, що відповідають “забуференому” стану, характерному для більшості природних вод.

Передбачається, що вода спочатку була в рівновазі з атмосферним киснем, але додаткове надходження кисню в процесі розкладання органічної речовини було відсутнє. Крім того, реакції, що включають сполуки азоту, створюють лише невелику буферність між рівнями $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ і $\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{S}$.

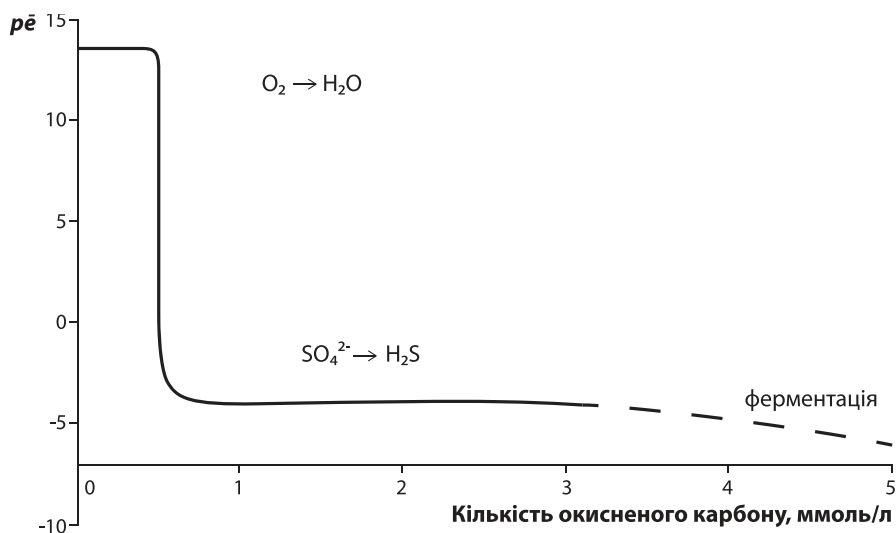
Як правило, значення $r\bar{e}$ в природних водах, в основному, відповідають “забуференим” станам, оскільки незабуферений стан нестійкий. Єдиним місцем, де можна очікувати збереження “забуференого” $r\bar{e}$, є зона, в якій $r\bar{e}$ контролюється дифузією між анаеробною водою (наприклад, водою опадів) і аеробною (наприклад, не насиченою киснем води озера або океану).

У підземних водах, що перебувають в контакті з опадами, редокс-реакції за участю твердої фази можуть також “забуферувати” $r\bar{e}$.

Хоча відновним агентом в природних водах звичайно є органічна речовина, зниження $r\bar{e}$ може бути викликано також окисненням мінералів, що містять Fe (II) або відновлені форми сірки. Наприклад, з води деяких джерел, що виходять з ультраосновних порід (які складаються, в основному, із силікатів магнію і заліза), виділяються бульбашки водню, що є результатом відновлення води мінералами закисного заліза.

Окисно-відновні умови та міграція елементів

Деякі рудні родовища, особливо інфільтраційні родовища урану з фронтом, що переміщується, є наслідком редокс-реакцій в підземних водах. Інтенсивність міграції елементів прийнято характеризувати кое-

**Рисунок 1.31.**

Зміни pH прісної води (вихідне значення концентрації кисню 10 мг/дм^3 , сульфат-іонів — 96 мг/дм^3) залежно від концентрації органічної речовини, яка розклалася (в перерахунку на вуглець) при pH 7

фіцієнтом водної міграції K_x , що дорівнює частці від ділення кількості елемента x у мінеральному залишку природної води на його утримання в гірських породах, які дренуються цією водою:

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

де m_x — вміст елемента x у воді, мг/дм^3 ; n_x — вміст елемента x в породах, %; a — мінералізація води, мг/дм^3 .

Чим більша величина K_x , тим більша міграційна здатність цих елементів.

Дуже рухливі активні мігранти мають значення K_x вище 20, рухливі — від 20 до 1. Коефіцієнт водної міграції таких слабкорухливих мігрантів, як залізо, титан, алюміній, не перевищує 0,1.

Зміна інтенсивності міграції в одних і тих же умовах середовища залежно від форми, в якій елемент міститься в породі, характеризується коефіцієнтом контрастності міграції. Наприклад, в різних ситуаціях міграція іонів цинку в сульфідній формі і у формі оксиду має коефіцієнт контрастності міграції близько 100.

Одними з найбільш важливих характеристик, що істотно впливають на міграцію елементів у ландшафтах, є кислотно-основні й окисно-відновні характеристики середовища. Проте слід мати на увазі, що живі організми здатні значною мірою трансформувати процес міграції.

Геохімічний бар'єр — це ділянка зони гіпергенезу, де на короткій відстані відбувається різке зменшення інтенсивності міграції, що призводить до концентрування хімічних елементів.

Фізико-хімічні бар'єри виникають при різких змінах величини pH або співвідношення pH/E_h . Наприклад, якщо кисневмісна вода починає

рухатися по водному горизонту, в якому спочатку існували відновні умови, то між окисним і відновним середовищами може утворитися редокс-фронт. Цей фронт буде переміщатися в напрямку руху води, але зі значно меншою швидкістю, ніж вода. Швидкість руху фронту визначається здатністю водоносного горизонту (особливо вміст в ньому органічної речовини) споживати кисень. Якщо типовий водоносний горизонт в осадових породах містив 1 % реакційноздатний органічний вуглець, а підземна вода — 10 мг/дм³ розчиненого кисню, то, згідно з розрахунком, фронт повинен мігрувати в 13 000 разів повільніше, ніж вода. Ряд елементів (особливо уран, селен, арсен, молібден) нерозчинні у відновних умовах і розчиняються у окисних. При просуванні фронту окиснення ці елементи, присутні у водоносному горизонті, розчиняються. Рухомі підземні води переносять їх через фронт у відновну зону, де вони відразу ж осідають. Таким чином, елемент, що міститься у всьому водоносному горизонті до проходження фронту або перенесений з інших ділянок системи підземних вод, концентрується в безпосередньо біля фронту, що створює можливість економічно вигідного його видобутку.

1.2.3.4. Вільні радикали в природних водах

Вільні радикали — хімічні частинки (молекули або атоми), що містять один або кілька неспарених електронів на зовнішній електронній оболонці. Вони володіють парамагнетизмом і високою реакційною здатністю.

Вільні радикали можуть бути короткоживучими (тривалість життя — частки секунди) або довгоживучими (до декількох років), нейтральними або зарядженими, мати один або більше неспарених електронів (наприклад, бірадикали), бути твердими, рідкими або газоподібними речовинами. Стабільність вільних радикалів визначається швидкостями їх реакції або диспропорціонування.

Зародження радикального ланцюга можна ініціювати дією на речовину жорстких умов (високі температури, електромагнітне й іонізувальне випромінювання та ін.)

Неспарений електрон в радикалах прийнято позначати крапкою. Наприклад, гідроксидний радикал позначають як HO•, радикал пероксиду водню як HOO• (HO₂•), супероксидний іон-радикал — O₂•⁻. Формули радикалів етилового спирту: CH₃CH₂O•; CH₃•CHON.

Вільні радикали відіграють важливу роль у фізико-хімічних перетвореннях речовин у природних водах, що лежать в основі процесів самоочищення водного середовища. Розглянемо шляхи утворення, властивості і перетворення вільних радикалів в природних водах.

Походження первинних вільних радикалів

Відомо кілька шляхів появи вільних радикалів в природних водах:

- 1) каталітичне ініціювання;
- 2) розчинення газів з атмосфери;
- 3) радіаційно-хімічне ініціювання;
- 4) біологічна емісія;
- 5) кавітаційні ефекти;
- 6) фотохімічне ініціювання.

Як правило, в природних водах каталітичне ініціювання вільних радикалів пов'язане з одноелектронним відновленням кисню і пероксиду водню. У природних водах ініціаторами реакцій утворення радикалів служать іони міді, хелатні комплекси заліза (II), які утворюються в природних водах в результаті відновлення гідроксиду заліза (III). Відновлювальне середовище створюється в тому випадку, якщо у воді присутні речовини — відновники (наприклад, сірководень, іони металів в низьким ступенем окиснення).

Абсорбція водою активних газів з атмосфери призводить до появи в природних водах радикалів $\text{HO}^\bullet$, $\text{HO}_2^\bullet$, $\text{CH}_3^\bullet$ та ін. Чим більша реакційна здатність радикалів, тим менша глибина проникнення їх в товщу води. Так, радикали $\text{HO}^\bullet$, $\text{HO}_2^\bullet$ реагуватимуть лише в поверхневому шарі. За наявними оцінками, потік радикальних частинок з атмосфери вкрай незначний. Набагато важливішу роль відіграє розчинення озону. У воді озон швидко переходить в $\text{O}_2^\bullet$, причому процес цей перебігає через проміжне утворення вільних радикалів $\text{HO}^\bullet$, $\text{O}_2^{\bullet-}$ за ланцюговим механізмом. Швидкість утворення радикалів при розчиненні озону буде визначатися швидкістю її надходження у водне середовище. Ця швидкість тим вища, чим вищий вміст O_3 в атмосфері, який може варіюватися в широких межах.

З інших газів в ініціюванні радикалів може брати участь NO_2 , здатний забирати електрон від донорів, зокрема від H_2O_2 .

У звичайних умовах (без примусового збільшення потоку O_3 , NO_2 у водне середовище) швидкість ініціювання радикалів за рахунок розчинення активних газів відносно мала.

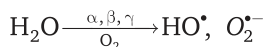
Радіаційне ініціювання за відсутності радіаційного забруднення водного середовища здійснюється під дією природного радіоактивного фону (космічних променів, що досягають поверхні Землі, а також при розпаді природних радіоактивних ізотопів, зокрема ^{40}K).

Швидкість утворення радикалів під дією природних факторів дуже мала. У той же час при радіаційному забрудненні швидкість ініціювання вільних радикалів різко зростає.

Вплив радіоактивного випромінювання спрямований, в першу чергу, на воду і призводить до утворення цілого набору активних і стабільних проміжних частинок:



В аеробних умовах частинки H , $\bar{e}$ взаємодіють з O_2 з утворенням радикалів — $\text{HO}_2^\bullet$, $\text{O}_2^{\bullet-}$. Фактично при радіолізі окисненої води в нейтральному середовищі відбувається генерація $\text{HO}^\bullet$ і $\text{O}_2^{\bullet-}$:



Швидкість ініціювання радикалів визначається поглиненою дозою та радіаційним виходом: кількістю частинок на 100 еВ поглиненої енергії. Радіаційний вихід для $\text{HO}^\bullet$ і $\text{O}_2^{\bullet-}$ радикалів дорівнює 3.

Біологічна емісія вільних радикалів — маловивчене явище. Відомі приклади утворення радикала $\text{O}_2^{\bullet-}$ деякими видами організмів (макрофагами). Ґрунтові гриби виділяють одночасно H_2O_2 і каталізатор, при

взаємодії з яким в середовищі утворюються радикали $\text{HO}^\bullet$. Такі гриби беруть участь у руйнуванні лігніну, ДДТ та ін. Деякі ґрунтові бактерії (нітрозомонаси) виділяють радикал $\text{NO}^\bullet$ в ході окиснення NH_3 .

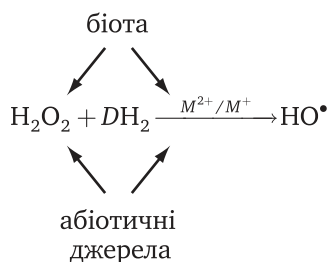
У природному водному середовищі утворення радикалів за рахунок біологічних процесів відбувається опосередковано через процеси утворення і руйнування пероксиду водню. Поряд з розкладанням H_2O_2 внутрішньоводневий кругообіг пероксиду водню охоплює реакції окиснення органічних субстратів, а також абіотичні каталітичні і фотохімічні процеси, що супроводжуються утворенням реакційноздатних частинок.

Абіотичні процеси каталітичного розкладання пероксиду водню з утворенням вільних радикалів в природних водах перебігають вкрай повільно. При цьому розпадається 10–50 % пероксиду водню.

Встановлено, що водорості стимулюють радикальні процеси в природному водному середовищі. Вони в процесі своєї життєдіяльності утворюють речовини відновної природи не тільки ті, які беруть участь у внутрішньоклітинних окисно-відновних процесах, а й такі, які виділяються в зовнішнє середовище, ініціюючи позаклітинні процеси радикального окиснення розчинених у воді речовин. Це процес непрямого біогенного ініціювання вільних радикалів.

У природних водах водорості продукують в зовнішнє середовище речовини — відновники (DH_2), які в присутності H_2O_2 сприяють утворенню вільних гідроксидних радикалів, взаємодіючи з іонами міді (каталізатори редокс-процесів).

Загальна схема біогенного ініціювання радикальних процесів самоочищення може бути представлена у вигляді



У цій схемі не враховується, що відновник DH_2 , який продукується біотою, може брати участь в інших процесах окиснення, зокрема окиснюватися киснем. Не враховується також, що пероксид водню може взаємодіяти з іншими компонентами середовища, а також руйнуватися за каталітичним механізмом.

В якості каталізаторів можуть брати участь іони металів змінної валентності. Якщо у воді постійно присутній H_2O_2 (див. розділ 1.2.3.3), то швидкість ініціювання радикалів визначатиметься швидкістю виділення DH_2 в зовнішнє середовище. Відновники можуть утворюватися і в якості проміжних продуктів трансформації речовин, які самі відновними властивостями не володіють.

Наприклад, трансформація винної кислоти супроводжується утворенням дигідроксифумарової кислоти, яка має яскраво виражені відновні властивості.

Кавітаційні ефекти. У товщі природних вод присутні свого роду “хмари” з мікропухирців газової фази розміром 1–10 мкм, поверхня яких покрита найтоншою плівкою поверхнево-активних речовин.

У звичайних умовах частка вільного газу в природних водах у порівнянні з розчиненим газом становить лише 10^{-9} . Однак при зміні умов (температура, швидкість руху, фізичні впливи) ця частка може досягати 10^{-2} . При цьому поверхня розділу газ — вода у водному середовищі за рахунок бульбашок газу може збільшуватися на багато порядків. Внаслідок великої швидкості руху газових бульбашок здійснюється інтенсивний обмін газів між водною та газовою фазами.

Процеси “схлопування” бульбашок (кавітації) характеризуються високими енергетичними характеристиками (через велику поверхню вільної енергії).



У момент “схлопування” виникають великий імпульсний тиск, електричні розряди, відбуваються іонізація частинок і розрив хімічних зв’язків. Короточасні перепади тиску досягають десятків МПа, виникають великі градієнти електричного поля.

Наявністю в природних водах електрично-заряджених мікропухирців газу пояснюються незвичайні властивості так званої омагніченої води. Справа в тому, що рух природної води, насиченої мікробульбашками, в електромагнітному полі приводить до інтенсифікації процесів “схлопування” і розриву бульбашок, що супроводжуються утворенням вільних радикалів та інших активних частинок. Найбільші порушення фізико-хімічних властивостей водних систем відбуваються в умовах турбулентного режиму течії і наявності неоднорідного магнітного поля. Динамічний, нестационарний характер природної води призводить до безперервної генерації електричних і магнітних полів, постійного перерозподілу об’ємних зарядів мас води.

Утворення вільних радикалів $\text{HO}^{\bullet}$ в результаті кавітаційних ефектів було доведено при вивченні причин світіння водного середовища озера Байкал. За допомогою чутливих фотопомножувачів було виявлено світіння з максимумом на глибині 50–75 м. “Носіями” світіння виявилися мікропухирці газу. При їх схлопуванні утворюються радикали $\text{OH}^{\bullet}$. Взаємодія $\text{HO}^{\bullet}$ з розчиненими у воді органічними речовинами приводить до утворення вторинних радикалів, частина з яких рекомбінується з виділенням кванта світла.

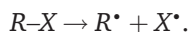
Кавітаційні ефекти і їх роль у радикальному окисненні різних забруднювальних речовин найбільш істотні в океанічних і морських водах, для глибоководних прісних водойм.

У природних водах найбільш широко представлені реакції **фотохімічного ініціювання** вільних радикалів під дією сонячного УФ-випромінювання.

Утворення радикалів при цьому складається з декількох механізмів.

1. Гомогенне розщеплення зв’язку є ефективним каналом ініціювання радикалів, якщо квантовий вихід при дії сонячного випромінювання перевищує 0,1. Це реакції типу:

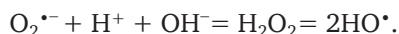
— відщеплення молекул галогену в галогенових вуглеводнях:



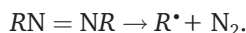
— розрив зв'язку в нітросильних сполуках:



— розрив зв'язку в пероксидних сполуках:



— виділення N_2 з азосполук:



2. Перенесення заряду. Фотохімічні реакції перенесення заряду найбільш істотні для комплексів заліза:

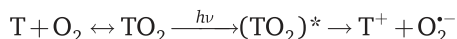


а також для деяких комплексів міді:



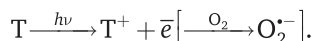
де X — Cl, Br, I та інші ліганди.

Утворення радикалів можливе в результаті взаємодії сонячного світла на молекулярні комплекси перенесення заряду, наприклад при електронному перенесенні в комплексі O_2 з барвником T:



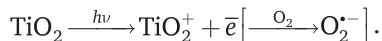
де $h\nu$ — перенесення енергії з відривом H.

3. Фотоелектронне перенесення. Фотоелектронне перенесення досить поширений в природних водах:



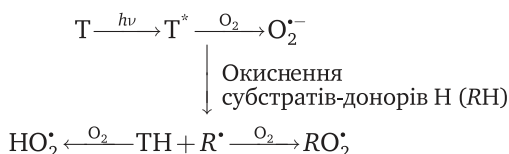
У цьому випадку партнером D за донорно-акцепторним зв'язком слугує молекула води. У реакціях фотоелектронного перенесення також беруть участь фульвокислоти.

Фотоелектронне перенесення здійснюється на деяких мікрогетерогенних оксидах за типом напівпровідникового механізму — за рахунок перекидання електрона в зону провідності:



4. Через проміжкові утворення електронно-збуджених часток.

Загальна схема реакції за участю електронно-збуджених часток може бути представлена у вигляді:



Взаємодія триплетної-збудженої частинки T^* з розчиненими речовинами може супроводжуватися перенесенням енергії з відривом H або перенесенням електрона.

Підсумовуючи розглянуті шляхи утворення вільних радикалів в природних водах, можна відзначити, що поряд із синглетним киснем в якості реакційноздатних частинок утворюються радикали $O_2^{\bullet-}$, $HO^{\bullet}$. У ряді випадків можливе утворення також алкільних радикалів R, що швидко переходять в малореакційноздатні алкілпероксидні радикали RO_2 . Крім того, можливе утворення алкоксильних радикалів RO, аніон-радикалів відновної природи D та інших менш значущих органічних вільних радикалів.

Особлива роль у радикальних процесах окиснення у водних середовищах належить радикалам $O_2^{\bullet-}$, $HO^{\bullet}$.

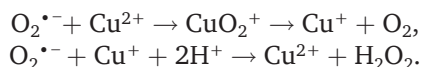
Властивості радикалів $O_2^{\bullet-}$, $HO^{\bullet}$

Радикал $O_2^{\bullet-}$ має двояку реакційну здатність, тобто як окисні, так і відновні властивості. Найбільш характерні реакції $O_2^{\bullet-}$:

- 1) взаємодія з іонами металів змінної валентності;
- 2) як акцептора атома H в реакціях з донорами водню;
- 3) як донора електрона в реакціях з окисниками;
- 4) дисмутація (диспропорціонування);
- 5) утворення гідроксидного радикала $HO^{\bullet}$.

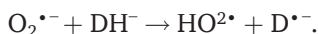
Сукупність процесів утворення і загибелі $O_2^{\bullet-}$ призводить до стаціонарної концентрації цього радикала в природних водах на рівні 10^{-8} — 10^{-9} М.

Найбільш ефективно радикали $O_2^{\bullet-}$ взаємодіють в нейтральних водних розчинах з іонами міді:

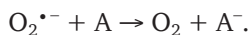


Константи швидкості цих реакцій близькі до дифузійних. Фактично в цих реакціях іони міді є каталізаторами диспропорціонування пероксидних радикалів.

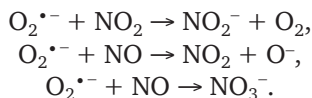
Як акцептор H цей радикал ефективно взаємодіє з такими донорами, як солі аскорбінової кислоти, гідрохінон, феноли, деякі аміни:



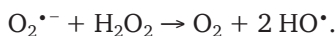
В реакціях з окисниками A радикал $O_2^{\bullet-}$ бере участь як донор електрона:



Найбільш характерні реакції з оксидами азоту:



Поряд з останньою реакцією до утворення HO-радикалів приводить взаємодія $O_2^{\bullet-}$ з H_2O_2 :



Константа швидкості цієї реакції невелика, однак вона може каталізуватися іонами металів, зокрема іонами міді.

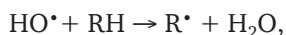
Одна з основних реакцій супероксидних іон-радикалів — їхня дисмутація:



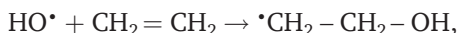
Ця реакція за відсутності каталізаторів взагалі не відбувається. Ефективна константа швидкості дисмутації $\text{O}_2^{\bullet-}$ залежить від pH середовища.

У біологічних системах дисмутація радикалів $\text{O}_2^{\bullet-}$ каталізується ферментом супероксиддисмутазою.

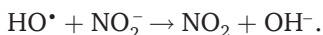
Радикали $\text{HO}^\bullet$ — найбільш реакційноздатні окисники в природному водному середовищі. Час життя радикала $\text{HO}^\bullet$ в природних водах визначається участю його в реакціях з розчиненими органічними і неорганічними речовинами: відрив H від органічних сполук:



— приєднання за кратним зв'язком:



— перенесення електрона:



В результаті сукупності процесів утворення і загибелі радикалів $\text{HO}^\bullet$ стаціонарна концентрація їх в природних водах змінюється в межах 10^{-15} – 10^{-17} моль/дм³.

У загальному випадку $\text{HO}^\bullet$ взаємодіє з усіма розчиненими у воді органічними і неорганічними речовинами. При цьому в середовищі утворюються вторинні вільні радикали, частина з яких може призводити до регенерації $\text{HO}^\bullet$ за рахунок наступних перетворень за участю іонів металів (міді), O_3 , H_2O_2 і т. д.

Утворення і властивості органічних вільних радикалів

Органічні вільні радикали утворюються в навколишньому природному середовищі в основному в результаті вторинних процесів. Органічні вільні радикали мають широкий спектр властивостей і реакційну здатність, тому їх доцільно розглядати в загальному вигляді з ілюстрацією тих чи інших особливостей на конкретних прикладах.

Неспарений електрон в органічних вільних радикалах може бути локалізований на атомах C, N, O або делокалізований за системою сполучених зв'язків. Чим більшою мірою він делокалізований на молекулярних орбіталях, тим менш реакційно здатний відповідний радикал.

За реакційної здатності органічні радикали можна поділити на радикали — окисники $\text{R}_\text{o}^\bullet$, відновники $\text{R}_\text{r}^\bullet$, в тому числі донори електрона $\text{D}^\bullet$, і на радикали, що володіють і окисними, і відновними властивостями, тобто $\text{R}_{\text{o/r}}^\bullet$. Такий поділ має якісний характер, оскільки окисні або відновні властивості тієї чи іншої частинки визначаються природою партнера по реакції.

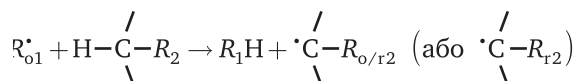
Перелічимо найбільш характерні реакції органічних вільних радикалів:

1. Рекомбінація і диспропорціонування:



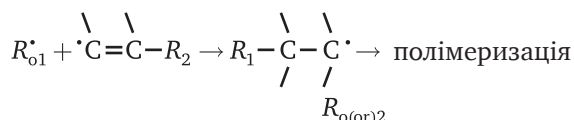
Залежно від природи $R^\bullet$ константи швидкості рекомбінації відрізняються на багато порядків. Найбільшими константами швидкості рекомбінації характеризуються алкільні радикали $R^\bullet$, потім алкоксильні $RO^\bullet$ і гідропероксидні $RO_2^\bullet$.

2. Відрив атома Н радикалами-окисниками від інших органічних молекул з утворенням, як правило, менш реакційноздатних радикалів:



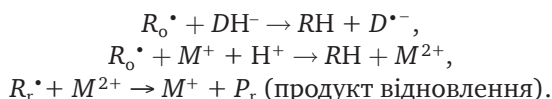
Послідовність таких реакцій приводить до поступового зниження реакційної здатності вторинних радикалів аж до утворення стабілізованих радикалів або їх рекомбінацій.

3. Приєднання за кратним зв'язком:



Реакції такого типу найбільш поширені в процесах полімеризації вінілових мономерів.

4. Перенесення протона:



Реакції такого типу найбільш характерні при наявності у водному середовищі іонів металів змінної валентності, донорів електрона (атома Н) і окисників (O_2 , H_2O_2).

5. Мономолекулярні перетворення: ізомеризація (Н-зсув); фрагментація (розрив зв'язку); внутрішньомолекулярний перерозподіл електронної густини (як правило, делокалізація електрона). В загальному вигляді всі ці перетворення можна представити як перехід більш реакційноздатного стану в менш реакційноздатний:



До цього ж типу реакцій належать розкриття або замикання кільця, цистранс — ізомеризація, реакції декарбоксілювання радикалів і ін.

У аеробному середовищі алкільні радикали взаємодіють з O_2 з утворенням алкілпероксидних радикалів. Радикали-окисники з локалізацією неспареного електрона на атомах N, O в результаті подальших перетворень утворюють або стабілізовані, або алкільні радикали, тобто в кінцевому рахунку перетворення вторинних органічних вільних радикалів призводять до утворення або стабілізованих радикалів, або алкілпероксидних радикалів $RO_2^\bullet$.

Вивчення процесів, що відбуваються в природних водах за участю вільних радикалів, дозволило зрозуміти механізм деяких процесів очищення стічних вод. Так, наприклад, встановлено, що поширення інтенсивних ультразвукових хвиль у стічній воді викликає явище кавітації, яка значно підвищує ступінь розкладу молекул окисника, стимулюючи утворення вільних радикалів. Крім того, внаслідок виникнення мікро-

турбулентності, що супроводжує ультразвукове випромінювання, прискорюється перехід озону з газової фази в розчинений стан.

При одночасному озонуванні та ультрафіолетовому опроміненні води прискорюється утворення радикалів $\text{HO}^\bullet$. При цьому значно зростає швидкість окиснення спиртів, хлорпохідних та інших органічних сполук. При дезінфекції дуже забруднених стічних вод поєднане застосування озонування й ультрафіолетового опромінення дозволяє домогтися ефективності, що в 1000 разів перевищує ефективність застосування одного озонування.

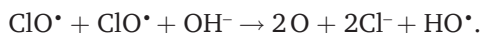
Однією з альтернатив хлоруванню в технологічній схемі очищення стічних вод є застосування ультрафіолетових променів, що не призводить до утворення шкідливих для здоров'я хімічних сполук, вода після дезінфекції не має токсичного впливу на водні організми. При цьому поряд з бактерицидним ефектом спостерігається ефект окисного впливу. Механізм такого впливу полягає в утворенні вільних радикалів і пероксиду водню при фотолізі. Розпад пероксиду водню в стічній воді супроводжується утворенням вторинних вільних радикалів, залученням кисню і розчинених у воді іонів металів у процесі окиснення забруднювальних речовин.

Вивчення механізму хлорування води показало, що за участю каталізаторів — металів зі змінною валентністю — відбувається утворення проміжного активованого комплексу, який забезпечує перерозподіл енергії хімічних зв'язків у молекулах хлорноватистої кислоти і гіпохлорид-іона, що одночасно присутні у воді:



де K — значення каталізатора.

Після розпаду комплексу і виходу з нього каталізатора замість вихідних форм активного хлору (HOCl , ClO^-) з'являються реакційноактивні радикали, які беруть участь в реакції утворення найбільш сильного окисника, атомарного кисню і гідроксидного радикала. Реакція проходить в лужному середовищі:



При взаємодії гідроксидного радикала $\text{HO}^\bullet$ з окиснювальними речовинами утворюються нетоксичні продукти.

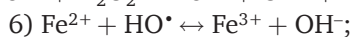
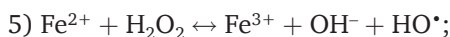
Механізм окиснення забруднювальних речовин киснем повітря включає кілька послідовних ступенів з утворенням хімічно активних кисневмісних радикалів. Розглянемо як приклад окиснення двовалентного заліза в тривалентне.

Сумарне рівняння реакції має вигляд:



Але процес окиснення проходить поетапно:

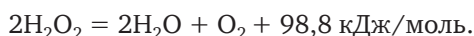
- 1) $\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{O}_2^{\bullet-}$;
- 2) $\text{O}_2^{\bullet-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{HO}_2^\bullet$;
- 3) $\text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2^\bullet \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}_2^-$;
- 4) $\text{HO}_2^- + \text{H}^+ \leftrightarrow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



Таким чином, процес окиснення двовалентного заліза молекулярним киснем включає утворення додаткових окисників (вільних радикалів $\text{HO}_2^\bullet$ та $\text{HO}^\bullet$, а також пероксиду водню).

Одним з найбільш ефективних окисників є пероксид водню. Сьогодні до 25 % виробленого у світі пероксиду водню витрачається на обробку води.

При розкладанні пероксиду водню утворюється кисень і виділяється тепло:



В умовах хімічної або фізичної активації розкладання пероксиду водню супроводжується утворенням вільних радикалів $\text{HO}^\bullet$ і $\text{O}^\bullet$, що володіють високою реакційною здатністю. У ролі каталізаторів виступають метали зі змінною валентністю: марганець, мідь, залізо, кобальт.

Вільні радикали здатні трансформувати багато стійких сполук.

Поєднання пероксиду водню з фотоліза дозволяє розкласти гумінові кислоти до діоксиду вуглецю і води, досягти глибокої деструкції синтетичних поверхнево-активних речовин (СПАР), нафтопродуктів, пестицидів та ряду інших забруднювальних речовин техногенного походження. При використанні пероксиду водню в якості окисника в очищеній воді не утворюються токсичні продукти окиснення.

Генерація вільних радикалів може здійснюватися і при радіаційному опроміненні (радіолізі) води. В результаті радіолізу вода насичується такими вільними радикалами, як $\text{HO}_2^\bullet$ і $\text{O}_2^{\bullet-}$. За допомогою радіолізу можна створити оптимальну редокс-систему. В якості джерел радіації застосовують C^{60} і Cs^{137} . Радіаційна обробка застосовується для окиснення фенолів, ціанідів, деяких СПАР.

1.2.3.5. Важкі метали в природних водах

Елементи, які відносять до металів, входять до складу гірських порід, ґрунтів, природних вод. Вміст їх не перевищує 0,14 % загальної маси земної кори. Метали хоча і присутні в живих організмах у мізерно малій кількості, але відіграють дуже важливу роль, входячи до складу біологічно активних речовин, що регулюють нормальну життєдіяльність організму. Але, в той же час, всі без винятку метали можуть чинити негативний вплив на організм, якщо концентрація їх доступних форм перевищує визначені межі.

Термін “важкі метали”, що характеризує велику групу забруднювальних речовин, набув останнім часом значного поширення. В якості критеріїв приналежності елементів до важких металів використовуються різні характеристики: атомна маса; щільність; токсичність; поширеність в природному середовищі; ступінь залученості в природні та техногенні цикли.

На сьогодні до важких металів відносять більше 40 елементів періодичної системи з атомною масою понад 50: V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn,

Mo, Cd, Sn, Hg, Pb, Bi та ін. Практично всі з них (за винятком свинцю, ртуті, кадмію та вісмуту, біологічна роль яких на цей момент не зрозуміла), активно беруть участь у біологічних процесах, входять до складу багатьох ферментів, вітамінів та інших біологічно активних речовин. Вони каталізують процеси синтезу органічних сполук і необхідні організмам у невеликих кількостях (як мікроелементи).

Тому один і той же елемент, залежно від того, в якому контексті він згадується, може характеризуватися як “важкий метал” (ВМ) або “мікроелемент”.

Відомо, що токсичність ВМ зростає зі збільшенням атомної маси, залежить від здатності до дисоціації їх комплексів з ліпідами, розчинності сполук у воді і ліпідах, ряду інших фізико-хімічних властивостей. Крім високої токсичності, деякі з них мають ефект віддалених наслідків.

Це, в першу чергу, свинець, ртуть, кадмій, нікель, кобальт, цинк, талій, селен, берилій та інші метали, більшість з яких відносяться до 1 і 2 класів небезпеки. Серед забруднювальних речовин за токсикологічними оцінками “стрес-індексів” важкі метали посідають друге місце, поступаючись тільки пестицидам. Подібно до стійких органічних забруднювачів вони здатні накопичуватися (акумуляватися) в тканинах живих організмів вищих трофічних рівнів (включаючи людину) в концентраціях, які можуть викликати їх загибель.

У результаті накопичення в зовнішньому середовищі важкі метали становлять серйозну небезпеку з точки зору їх біологічної активності та токсичних властивостей (табл. 1.21). Один з найбільш відомих “рядів небезпеки” іонів металів для біосфери такий: Be, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Se, V, Zn.

Причиною накопичення в біосфері елементів, що відносять до важких металів, є зростання їх споживання. Вважається, що якщо видобуток елемента випереджає його природне перенесення в геохімічному циклі в 10 разів, то його вже слід розглядати як забруднювальну речовину. Цей показник багаторазово перевищений для окремих ВМ.

Надходження важких металів у природні води відбувається внаслідок:

- скидання виробничих стічних вод гальванічних цехів, підприємств гірничодобувної промисловості, чорної і кольорової металургії, машинобудівних заводів;
- фільтрації в підземні горизонти вод з підвищеним вмістом важких металів, що використовуються для зрошення земель;
- міграції в підземні води з опадів очисних споруд каналізації, що вносяться до ґрунту як добриво;
- вилуговування з відвалів рудників або металургійних підприємств;
- надходження з дощовими стічними водами з сільськогосподарських угідь, на яких застосовувалися у високих дозах органічні й мінеральні добрива, пестициди, що містять важкі метали;
- закислення природних вод в результаті випадання кислотних опадів, і, як наслідок, переходу ВМ із зв’язаного (нерозчинного) стану в розчин.

Вода є основним середовищем міграції важких металів. Для міграційних процесів у природних водах особливе значення мають такі фактори, як форми існування ВМ, окисно-відновний потенціал, кислотно-основні

Таблиця 1.21. Біохімічні властивості важких металів

Властивість	Cd	Co	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Біохімічна активність	В	В	В	В	В	В	В
Токсичність	В	П	П	В	П	В	П
Канцерогенність	—	В	—	—	В	—	—
Збагачення аерозолів	В	Н	В	В	Н	В	В
Мінеральна форма поширення	В	В	Н	В	Н	В	Н
Органічна форма поширення	В	В	В	В	В	В	В
Рухливість	В	Н	П	В	Н	В	П
Тенденція до біоконцентрування	В	В	П	В	В	В	П
Ефективність накопичення	В	У	В	В	П	В	В
Комплексоутворювальна здатність	П	Н	В	П	Н	Н	В
Схильність до гідролізу	П	Н	В	П	П	П	В
Розчинність сполук	В	Н	В	В	Н	В	В
Період життя	В	В	В	Н	В	Н	В

Примітка: В — висока П — помірна, Н — низька.

умови (рН) і ряд інших. На відміну від органічних сполук, що піддаються процесам розкладу, метали здатні лише до перерозподілу між окремими компонентами водних екосистем. У природних водах вони існують у різних формах і різних ступенях окиснення і входять до складу органічних і неорганічних сполук, які можуть бути істинно розчиненими, колоїдно-дисперсними чи входити до складу грубодисперсних домішок.

При оцінці здатності екосистеми чинити опір зовнішній токсичній дії, пов'язаній з надходженням забруднювальних речовин, прийнято говорити про буферну ємність екосистеми. Так, під буферною ємністю прісноводних екосистем стосовно до важких металів розуміють таку кількість металу, надходження якого істотно не порушує природного характеру функціонування екосистеми. Буферна ємність залежить від наявності умов, що сприяють зв'язуванню (переходу) ВМ в менш активні і малорухливі форми, а також від акумуляційної здатності гідробіонтів і від швидкості процесів поглинання іонів металів усіма компонентами екосистеми.

Різні поверхневі води по різному зв'язують іони металів, виявляючи при цьому різну буферну ємність. Води південних річок і водойм, які мають великий набір природних компонентів (гумусові речовини, гумінові кислоти та фульвокислоти) у високій концентрації, здатні до більш ефективної природної детоксикації порівняно з водами водойм Півночі і помірної смуги.

Потрапивши у водойму або річку, ВМ розподіляються між компонентами цієї водної екосистеми на такі складові:

- 1) метал в розчиненій формі;
- 2) сорбований і акумульований фітопланктоном, тобто рослинними мікроорганізмами;
- 3) утримуваний донними відкладеннями в результаті седиментації зважених органічних і мінеральних часток з водного середовища;

- 4) адсорбований на поверхні донних відкладень безпосередньо з водного середовища в розчинній формі;
- 5) перебуває в адсорбованій формі на частинках суспензії.

Рівняння балансу водного об'єкту по металу M_0 може бути представлено в такому вигляді:

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

де ΣML — сукупність комплексних форм металу у водному середовищі; $[MX]$ — важкорозчинна або нерозчинна форма металу; $\{M^{n+}\}$ — метал в іонній формі.

Розчинні форми ВМ можуть траплятися у вигляді вільних і гідратованих іонів, неорганічних і органічних комплексів і хелатів, комплексів з високомолекулярними сполуками — гумінових кислот і фульвокислот (гумусовими речовинами), полісахаридами та ін. Вміст розчинених форм металів залежить від сольового складу, рН, наявності умов для перебігу реакцій гідролізу і комплексоутворення.

Комплексоутворювальна здатність залежить як від природи і концентрації присутніх у воді лігандів, так і від рН водного середовища. У природних поверхневих водах міститься безліч органічних речовин, близько 80 % яких становлять гумусові речовини, що надходять у воду з ґрунту. Внаслідок наявності у складі фульвокислот фенольних гідроксидних і карбоксильних груп ці речовини утворюють з іонами металів міцні хелатні комплекси і зменшують тим самим токсичність вод. Є відомості, що різні гумінові кислоти можуть протягом декількох днів повністю загальмувати окиснення заліза (II).

У придонних водних масах, де концентрація розчиненого кисню значною мірою знижена, функцію окисника органічних сполук і перекладу нижчих окиснених ступенів металу до вищих замість кисню можуть виконувати сполуки азоту і сірки у вищому ступені окиснення (нітрати і сульфати), що викликає зниження окисно-відновного потенціалу (E_h) водної системи і відразу ж позначається на ступені окиснення металів, сприяючи їх переведенню та стабілізації до нижчого ступеня окиснення і на рівновазі процесів переходів іонів металу між донними відкладеннями і водною фазою.

Металообмежені комплекси, утворені гумусовими речовинами з солями заліза, алюмінію, титану, урану, ванадію, міді, молібдену та інших важких металів, відносно добре розчинні в умовах нейтральної, слабко-кислої і слабколужної реакції середовища і здатні мігрувати в природних водах на досить значні відстані.

Між загальною концентрацією металу в природних поверхневих водах та їх небезпекою для гідробіонтів немає однозначної залежності. Прийнято вважати, що найбільшою токсичністю володіють гідратовані іони металів, а пов'язані в комплекси небезпечні щонайменше або навіть майже нешкідливі. Тому утворення комплексів з гумусовими речовинами розглядається як один із напрямків зниження негативних наслідків надходження ВМ у водні об'єкти.

Крім органічних речовин, в ролі комплексоутворювачів в природних водах можуть виступати HCO_3^- (CO_3^{2-}), CH_3COOH , NH_4^+ (NH_3), $\text{Si}(\text{OH})_4$,

H_2PO_4^- (HPO_4^{2-}), $\text{H}_2\text{S}(\text{SH}^-)$. Ряд комплексних іонів, наприклад, $[\text{Sn}(\text{OH})\text{F}]$ та ін., добре мігрують у воді і сприяють її забрудненню. Багато комплексів добре розчиняються у воді, наприклад, $[\text{BeF}(\text{H}_2\text{O})]^+$, $[\text{AlF}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$.

Іони більшості металів схильні до реакції гідратації, в якій лігандом є молекули води:



Кількісним вираженням комплексоутворювальної здатності служить максимальна концентрація форм іонів металу (у г-іон/дм³) в природній воді у вигляді комплексних сполук, форма яких розрізняється для різних металів і залежить від присутності у воді конкурентних металів, що утворюють комплекси з природними лігандами.

На форми, в яких метали містяться у воді, впливають гідробіонти (наприклад, молюски). Так, при вивченні поведінки міді в поверхневих водах спостерігають сезонні коливання її концентрацій: в зимовий період вони максимальні, а влітку внаслідок активного росту біомаси знижуються. При осадженні зважених органічних частинок, які мають здатність адсорбувати іони міді, останні переходять у донні відкладення, що й приводить до коливального ефекту. Слід також зазначити, що інтенсивність цього процесу залежить від швидкості седиментації суспензій, тобто побічно від таких факторів, як розміри і заряд адсорбуючих іони міді частинок.

Фактори, що визначають міграцію важких металів у водних системах

Здатність елементів до переміщень у водній масі у більшості визначається ступенем їхнього окиснення. Чим вищий заряд іона металу, тим міцніше він утримується у вигляді сполук у складі мінералів породи або твердих відходів, тим менше виражена його розчинність у природних водах і тим нижча його водна міграція. Наприклад, розчинність сполук K^+ більша, ніж сполук Ca^{2+} , а сполук Ca^{2+} більша, ніж сполук Fe^{3+} , тобто $\text{K}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Fe}^{3+}$.

Водна міграція іонів металів у ступені окиснення n^+ істотно залежить від їх маси: чим більша маса іона Me^{n+} , тим міцніше він пов'язаний в сполуці, що входить до мінеральної породи, і тим гірше переходить у водну фазу, тим інтенсивніше випадає в осад з розчину природних вод.

Концентрація металу в природних водах залежить також від його іонного радіуса: чим більший радіус Me^{n+} , тим легше він переходить у водну фазу і тим сильніше його участь у процесах розчинення.

Міграція іонів металів у водній фазі визначається значною мірою величиною іонного потенціалу, під яким розуміється величина відношення заряду іона до його радіуса.

Велика кількість іонів металів з величиною заряду менше 3+: Li^+ , Rb^+ , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ , Au^{2+} — переходять у воду і добре переносяться водою. Елементи, іони яких мають заряд 3+ і вище, слабко переходять у воду, тобто їх сполуки мають малу розчинність у воді.

До них можна віднести такі багатозарядні іони металів: Fe^{3+} , Ga^{3+} , Al^{3+} , U^{4+} , Zr^{4+} , Ti^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , Mn^{4+} .

За інтенсивністю міграції у водному середовищі можна виділити три групи металів і їх сполук. Перша група представлена найбільш легко розчинними і рухливими галоїдними, гідрокарбонатними і сульфатними сполуками Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} . У другу групу входять менш розчинні і менш рухливі сполуки, такі як $SrCO_3$, $SrSO_4$, $BaCO_3$. Третю групу складають найменш розчинні і найменш рухливі сполуки металів у вищому ступені окиснення: Fe^{3+} , Mn^{4+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Th^{4+} .

Склад води і склад твердих забруднювачів при їх контакті зумовлює характер процесів розчинення (вилюговування) сполук важких металів. Найбільше значення для розподілу металів між фазами грає фактор рН середовища — водневий показник, що характеризує кислотність середовища. Більшість металів (Cu^{2+} , Cr^{3+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+}) осідають при значеннях рН, що лежать зазвичай у межах 6–7. Причому осадження йде у вигляді оксидів, гідроксидів, карбонатів, сульфідів, фосфатів. При зниженні рН, а також нестачі кисню і в присутності хелатоутворювачів відбувається перехід металу з ґрунту у водну фазу.

Форми існування металів у поверхневих водах

Токсичні форми — форми існування іонів металів, негативно діють на живий організм:

- гідратовані іони металів $[M \cdot (H_2O)_x]^{n+}$;
- прості комплекси з неорганічними аніонами: MCl_x^{n-x} , $[MHCO_3]^{n-1}$ і т. д.

Форми зниженої токсичності внаслідок утворення комплексних сполук з органічними лігандами:

- комплекси з сірковмісними лігандами і амінокислотами: $M[S-R]^{n+}$, де R — органічний радикал;
 $M[NH_2 - CH_2 - \dots - CH_2COOH]$ і т. д.;
- комплекси металів з гуміновими і фульвокислотами.

Колоїдні частинки — метали, адсорбовані на поверхні зважених часток: $M^{n+}[Fe_2O_3 \cdot xH_2O]$; $M^{n+}[MnO \cdot yH_2O]$ і т. д.

Розглянемо характеристику найбільш поширених в навколишньому середовищі важких металів.

Залізо. Головними джерелами сполук заліза в поверхневих водах є процеси хімічного вивітрювання гірських порід, що супроводжуються їх механічним руйнуванням і розчиненням. Значні кількості заліза надходять з підземним стоком і зі стічними водами підприємств металургійної, металообробної, текстильної, лакофарбової промисловості та з сільськогосподарськими стоками.

Основною формою, в якій Fe (III) міститься в поверхневих водах, є його комплексні сполуки з розчиненими неорганічними і органічними сполуками, головним чином гумусовими речовинами. При рН 8,0 основною формою є $Fe(OH)_3$.

Концентрація заліза схильна до сезонних коливань що пов'язано з осінньо-весняним перемішуванням водних мас (гомотермія), яка супроводжується окисненням Fe (II) в Fe (III) і випаданням останнього у вигляді $Fe(OH)_3$.

У природних водах і джерелах питного водопостачання вміст заліза коливається у великих межах — від 0,01 до 26,0 мг/дм³. Вміст заліза у

воді вище $1\text{--}2\text{ мг/дм}^3$ значно погіршує органолептичні властивості, надаючи їй неприємного в'язкого смаку, і робить воду малопридатною для використання в господарсько-питних і технічних цілях.

Малі концентрації заліза, залишаючись в розчині при низькому значенні рН, спричиняють токсичну дію на риб і дрібні водні організми. Механізм шкідливої дії заліза на риб зводиться до того, що залізо, яке перебуває в воді у вигляді гідроксиду, осідаючи на слизовій оболонці зябер риб, закупорює їх і роз'їдає. Хлорид заліза в стічних водах в концентрації 5 мг/дм^3 (у перерахунку на іон заліза) затримує утворення активного мулу на очисних спорудах і зброджування осаду в метантенках; при цій концентрації гине мікрофлора біологічних фільтрів.

Кадмій. У природні води він надходить при вилуговуванні ґрунтів, поліметалічних і мідних руд, в результаті розкладання водних організмів, здатних його накопичувати. Сполуки кадмію виносяться в поверхневі води зі стічними водами свинцево-цинкових заводів, рудозбагачувальних фабрик, ряду хімічних підприємств (наприклад, виробництва сірчаної кислоти), гальванічного виробництва, а також із шахтними водами. Розчинені форми кадмію в природних водах являють собою, головним чином, мінеральні та органо-мінеральні комплекси. Зниження концентрації розчинених сполук кадмію відбувається за рахунок процесів сорбції, випадання в осад гідроксиду і карбонату кадмію та споживання їх водними організмами. Значна частина кадмію може мігрувати в складі клітин гідробіонтів. У річкових незабруднених і слабозабруднених водах кадмій утримується в субмікрограмових концентраціях, у забруднених і стічних водах концентрація кадмію може досягати 10 мкг/дм^3 .

Мідь — один із найважливіших мікроелементів. Фізіологічна активність міді пов'язана, головним чином, з входженням її до складу активних центрів окисно-відновних ферментів. Недостатній вміст міді в ґрунтах негативно впливає на синтез білків, жирів і вітамінів і сприяє безпліддю рослинних організмів. Мідь бере участь у процесі фотосинтезу і впливає на засвоєння азоту рослинами. Разом з тим надлишкові концентрації міді чинять несприятливий вплив на рослинні і тваринні організми.

Основним джерелом надходження міді в природні води є стічні води підприємств хімічної, металургійної промисловості, шахтні води, альдегідні реагенти, що використовуються для знищення водоростей. Мідь може з'являтися в результаті корозії мідних трубопроводів та інших споруд, що використовуються в системах водопостачання. У підземних водах присутність міді обумовлена взаємодією води з гірськими породами, що містять мідь (халькопірит, халькозин, ковелін, борніт, малахіт, азурит, хризосола, бротантин).

Вміст міді в природних прісних водах коливається від 2 до 30 мкг/дм^3 , в морських водах — від 0,5 до $3,5\text{ мкг/дм}^3$. Підвищені концентрації міді (до декількох грамів в 1 дм^3) характерні для кислих рудничних вод.

Мідь додає воді неприємного присмаку при концентрації $1,5\text{ мг/дм}^3$, забарвлює воду при концентрації $0,5\text{ мг/дм}^3$. При концентрації міді $0,01\text{ мг/дм}^3$ сповільнюються процеси самоочищення водоєм, а при концентрації $0,4\text{--}0,5\text{ мг/дм}^3$ мідь згубно діє на мікрофлору, затримує розмноження мікроорганізмів. Надходячи зі стічними водами в ґрунт при

поливанні, мідь акумулюється ґрунтом і рослинами, чинить на них шкідливу дію, починаючи з концентрації 0,1 мг/дм³. ОДК (орієнтовна допустима концентрація міді в ґрунті, встановлена розрахунковим шляхом) з урахуванням фону: 33 мг/кг для піщаних і суперпіщаних ґрунтів, 66 мг/кг для кислих (суглинних і глинистих) ґрунтів, 132 мг/кг для близьких до нейтральних.

Свинець. Природними джерелами надходження свинцю в поверхневі води є процеси розчинення. Значне підвищення вмісту свинцю в навколишньому середовищі (у тому числі, і в поверхневих водах) пов'язане зі спалюванням вугілля, із застосуванням тетраетилсвинцю як антидетонатора в моторному паливі, з виносом у водні об'єкти зі стічними водами рудозбагачувальних фабрик, деяких металургійних заводів, хімічних виробництв, шахт і т. д.

Свинець перебуває в природних водах у розчиненому і зваженому (сорбованому) стані. У розчиненій формі трапляється у вигляді мінеральних і органо-мінеральних комплексів, а також простих іонів, в нерозчинній — головним чином у вигляді сульфідів, сульфатів і карбонатів. У річкових водах концентрація свинцю коливається від 0,1 до 2 мкг/дм³. Навіть у воді водних об'єктів, прилеглих до районів залягання поліметалічних руд, концентрація його рідко досягає 10–20 мг/дм³.

Істотними факторами зниження концентрації свинцю у воді є адсорбція зваженими речовинами і осадження з ними в донні відкладення. У числі інших металів, свинець витягується і накопичується гідробіонтами.

Свинець в організм людини проникає головним чином через органи дихання і травлення. Він накопичується в кістках і поверхневих тканинах і є цитоплазматичною отрутою. Сполуки свинцю не виводяться з організму і тим самим чинять тривалу токсичну дію.

Хром. У поверхневі води сполуки хрому (III) і (VI) потрапляють в результаті вилуговування з порід (хроміт, крокоїт, уваровіт та ін.). Деяка їх кількість поступає з ґрунтів, у процесі розкладання організмів і рослин. Значні кількості можуть надходити у водойми зі стічними водами гальванічних цехів, фарбувальних цехів текстильних підприємств, шкіряних заводів і підприємств хімічної промисловості. Зниження концентрації іонів хрому може спостерігатися в результаті споживання їх водними організмами і процесів адсорбції.

У поверхневих водах сполуки хрому перебувають у розчиненому і зваженому станах, співвідношення між якими залежить від складу вод, температури, рН розчину. Зважені сполуки хрому являють собою, в основному, сорбовані сполуки хрому. Сорбентами можуть бути глини, гідроксид заліза, високодисперсний осад карбонату кальцію, залишки рослинних і тваринних організмів. У розчиненій формі хром може перебувати у вигляді хроматів і біхроматів. Хром також акумулюється в тканинах рослин.

У річкових незабруднених і слабкозабруднених водах вміст хрому коливається від 0,1 до 5 мкг/дм³, у забруднених водоймах він досягає 10–100 мкг/дм³. Середня концентрація в морських водах — 0,05 мкг/дм³, в підземних водах — зазвичай в межах 10–102 мкг/дм³. У водопровідній

воді — середня концентрація становить 2,3 мг/дм³, максимальна — 79 мг/дм³. Сполуки хрому (VI) у водоймах дуже стабільні; в анаеробних умовах хром (VI) переходить в хром (III), сполуки якого випадають в осад. У лужному середовищі осадження відбувається швидше.

Хромат і біхромат калію з концентрацією 1 мг/дм³ надають воді гіркого присмаку, а запах не відчувається навіть при концентрації 50 мг/дм³. У присутності нікелю шкідлива дія хрому виявляється при концентрації хрому 2 мг/дм³.

Сполуки хрому (VI) чинять на організм загальнотоксичну, дратівливу, канцерогенну, кумулятивну, алергійну і мутагенну дію, згубно діють на флору і фауну водоймищ і тим самим уповільнюють процеси самоочищення.

Цинк потрапляє у природні води в результаті руйнування і розчинення гірських порід і мінералів (сфалерит, цинкіт, госларит, смітсоніт, каламін), а також зі стічними водами рудозбагачувальних фабрик і гальванічних цехів, виробництв пергаментного паперу, мінеральних фарб, віскозного волокна та ін.

У воді цинк існує, головним чином, в іонній формі або у формах його мінеральних і органічних комплексів, іноді трапляється в нерозчинних формах: у вигляді гідроксиду, карбонату, сульфіду та ін.

У природних водах цинк міститься в концентраціях 1–5770 мг/дм³. У річкових водах концентрація цинку зазвичай коливається від 3 до 120 мг/дм³, в морських — від 1,5 до 10 мг/дм³, в рудних і особливо в шахтних водах з низькими значеннями рН вміст може бути значним. При концентрації 2 мг/дм³ у воді з'являється присмак, при 5 мг/дм³ з'являється терпкий присмак, опалесценція, піскоподібний осад. При 30 мг/дм³ вода стає непридатною для пиття за смаком і набуває мутного молочного кольору.

Цинк належить до активних мікроелементів, що впливають на ріст і нормальний розвиток організмів. У той же час, багато сполук цинку токсичні, насамперед, його сульфати і хлориди.

Для риб цинк в багато разів більш токсичний, ніж для людей і теплокровних тварин, і його шкідлива дія виявляється набагато раніше, ніж змінюються органолептичні властивості води. Цинк здатний до кумуляції тканинами риб і нижчих водних організмів, при концентраціях від 0,1 мг/дм³ у воді цинк шкідливо діє на сільськогосподарські культури. Цинк акумулюється ґрунтом, тому стічні води, що містять цинк, непридатні для зрошення сільськогосподарських культур.

Хіміко-аналітичний аспект вирішення проблеми визначення форм існування металів у природних водах став можливий з появою новітніх методів аналізу. Раніше визначали лише валовий вміст важкого металу у воді і встановлювали розподіл між зв'язаною та розчиненою формами. Про якість вод, забруднених металами, судили на підставі зіставлення даних щодо їх валового вмісту з величинами гранично допустимих концентрацій (ГДК). Зараз така оцінка вважається неповною і необґрунтованою, оскільки біологічна дія металу визначається його станом у водах, а це, як правило, комплекси з різними компонентами. Оскільки має місце комплексоутворення ВМ з органічними сполуками природного по-

ходження, ці комплекси не тільки малотоксичні, а нерідко стимулюють розвиток гідробіонтів, оскільки при цьому вони стають біологічно доступні організмам.

При розробці існуючих ГДК процеси комплексоутворення не враховували й оцінку впливу неорганічних солей важких металів на живі організми, проводили в чистих водних розчинах при відсутності розчинених органічних речовин природного походження. А знання форми існування металу у воді важливо не тільки при вивченні процесів, що відбуваються в природних водних об'єктах, а й при виборі методу очищення стічних вод від важких металів.

1.2.3.6. Процеси самоочищення в природних водах

Під самоочищенням природних вод розуміють сукупність фізичних, біологічних і хімічних внутрішньоводних процесів, спрямованих на зниження вмісту забруднювальних речовин у воді до рівня, який не представляє загрози для функціонування екосистеми.

Самоочищення пов'язано з техногенним кругообігом речовин, які включаються в біогеохімічні цикли вуглецю, азоту, сірки та інших елементів.

Внесок окремих процесів у здатність природних вод до самоочищення залежить від фізико-хімічних властивостей, фазового складу і чужорідності забруднювальних речовин. Відповідно до цього забруднювальні речовини умовно можна розділити на три групи.

1. Так звані консервативні речовини — що не розкладаються або розкладаються в природному середовищі дуже повільно. Це іони металів, мінеральні солі, гідрофобні сполуки типу хлорорганічних пестицидів, важкі нафтові вуглеводні. До цієї групи забруднювальних речовин можна віднести і радіонукліди.

Зниження концентрацій консервативних речовин у природних водах відбувається за рахунок:

- розбавлення;
- фізичних процесів масопереносу в суміжні середовища;
- фізико-хімічних процесів комплексоутворення;
- сорбції;
- біонакопичення.

Тому самоочищення має уявний характер, оскільки відбувається лише перерозподіл (фіксація, обмеження рухливості) і розсіювання забруднювальної речовини в навколишньому середовищі, перенесення його в суміжні об'єкти.

2. Біогенні речовини (вуглець, азот, фосфор, калій та інші), які беруть участь у біологічному кругообігу, мінеральні форми азоту і фосфору, легкозасвоювані органічні сполуки. У цьому випадку самоочищення природних вод відбувається за рахунок біохімічних процесів, що перебігають за участю переважно мікроорганізмів.

3. Водорозчинні речовини, що не втягуються в біологічний кругообіг, часто токсичні, промислового і сільськогосподарського походження. Самоочищення природних вод від цих речовин здійснюється в основному за рахунок біорозкладу і перетворення в результаті перебігу хімічних реакцій.

У загальному випадку різні забруднювальні речовини беруть участь в сукупності процесів масоперенесення і трансформації.

Найбільш значущими для самоочищення природних вод є:

а) фізичні процеси масопереносу:

- розбавлення (перемішування);
- винос забруднювальних речовин в сусідні водні об'єкти (вниз за течією);
- випаровування;
- сорбція (зваженими частинками і донними відкладеннями);
- біонакопичення.

б) мікробіологічна трансформація;

в) хімічна трансформація:

- гідроліз;
- фотоліз;
- окиснення.

Розглянемо деякі з цих процесів докладніше.

Фізико-хімічні процеси на межі розділу фаз

Випаровування і розчинення газів на поверхні розділу повітря — вода має важливе значення для масоперенесення речовин з високою леткістю.

Оскільки процеси випаровування — розчинення часто не рівноважні, для опису кінетики використовують різні фізико-математичні моделі. Згідно з двопливковою моделлю, як в газовій, так і в рідкій фазах є дві зони: зона молекулярної дифузії з градієнтом концентрації поблизу поверхні розділу фаз і зона конвективного переносу речовини (при постійній концентрації) віддалено від поверхні.

У рамках моделі можна розрахувати потік речовини через поверхню розділу у вигляді функції незалежно вимірюваних параметрів водної системи і цієї речовини. Зокрема, потік залежить від значення константи Генрі (від відношення тиску насичених парів до розчинності у воді) і від швидкості молекулярної дифузії поблизу поверхні розділу фаз.

Швидкість молекулярної дифузії залежить від:

- швидкості повітря над поверхнею води. Зазвичай передбачається, що приповерхнева швидкість руху води становить 3,5 % від швидкості вітру над водою;
- випаровування води. Це пов'язано з тим, що в силу високої концентрації вода переходить через межу розділу фаз повітря–вода зі швидкістю, що у кілька тисяч разів перевищує швидкість випаровування будь-якого іншого компонента.

Час, за який концентрація речовини в рідкій фазі зменшується вдвічі за рахунок випаровування, визначається співвідношенням:

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

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

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

Таблиця 1.22. Фізико-хімічні параметри газорідних процесів (25 °С, рН 7)

Речовина	Тиск парів, Па	Розчинність у воді, мг/дм ³	$\tau_{1/2}$, г
Н-пентан	68 400	40	0,012
Бензол	12 700	1780	0,065
Циклогексан	10 245	55	0,08
П-ксилол	1 170	180	0,71
Етилбензол	935	152	0,81
Н-декан	175	0,05	4,7
Ліндан	0,017	17	4 900
Фенантрен	0,2	1,2	42 000
Антрацен	0,001	0,04	530 000
Гексахлорбензол	0,0015	0,11	570 000
Пірен	0,001	0,14	830 000
ДДТ	0,000022	0,003	31 000 000

де d — глибина шару води, з якої відбувається випаровування; H — константа Генрі, $\beta = (2,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$ — множник, що враховує випаровування речовини і повітря; M — молекулярна маса речовини; T — абсолютна температура; P_p — тиск парів речовини; S_p — розчинність речовини у воді.

Таким чином, чим вищий тиск парів речовини, тим швидше за інших однакових умов воно випаровується. Навпаки, речовини з низьким тиском парів і високою розчинністю у воді менш схильні до процесів випаровування порівняно з речовинами, що характеризуються високими значеннями тиску пари речовини і меншою розчинністю. З даних таблиці 1.22 випливає, що найбільш швидко випаровуються низькомолекулярні аліфатичні й ароматичні вуглеводні, особливо алкани, циклоалкани і бензоли.

Сорбційні процеси посідають важливе місце у перерозподілі в природних водах нейтральних, як правило, гідрофобних молекул. Рівновагу сорбційного процесу можна записати у вигляді:

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

де P_w — речовина P у водній фазі, P_s — речовина P в сорбованому стані, K_{oc} — коефіцієнт розподілення речовини P в системі органічна речовина-вода.

Величина K_{oc} для різних хімічних речовин залежить від коефіцієнтів активності речовин у воді при відносно постійних коефіцієнтах активності в органічній фазі. Цим, зокрема, обумовлено існування кореляції між коефіцієнтами розподілу в системах октанол-вода (K_{ow}) і тверда органічна речовина-вода (K_{oc}):

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

а також між K_{ow} і фактором біоконцентрування забруднювальних речовин K_b .

Величина K_{ow} пов'язана з розчинністю речовини у воді S простим співвідношенням:

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

Це співвідношення виконується для багатьох класів органічних сполук, включаючи вуглеводні, галогенні вуглеводні, ароматичні кислоти, хлорорганічні пестициди, поліхлоровані біфеніли.

У природних сорбентах органічна речовина становить лише певну частку від маси сорбенту, тому коефіцієнт розподілу речовини P в системі сорбент–вода (K_p) прийнято нормувати на вміст органічного вуглецю (OC) в сорбенті:

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

де $[OC]$ — вміст органічної речовини в сорбенті.

При цьому частка сорбованої речовини в природній воді (P) описується рівнянням:

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

де $[C]$ — концентрація суспензованого у воді сорбента.

Зі зростанням $[C]$ величина F прямує до 1, тобто вся речовина P перебуватиме в сорбованому стані. В донних відкладеннях величина $[C]$ велика, так що для багатьох речовин $K_p[C] > 1$. У відкритих водоймах зворотна ситуація: сорбція є суттєвою тільки для сполук $K_{oc} > 10^5$.

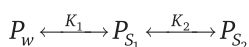
Американські дослідники вивчали розподіл інсектициду дільдрину — типового представника гідрофобних забруднювальних речовин у водосховищі Коралвілл (США). Вони виявили, що 40 % дільдрину, що надходить у водосховище, осідає на дно, накопичується в донних відкладеннях, 50 % виноситься вниз за течією через шлюзи.

Близько 10 % дільдрину, що надходило у воду, накопичувалося в рибах. У товщі води дільдрин розподіляється таким чином: 64 % накопичується в рибах, 24 % розчиняється у воді і 12 % сорбується зваженими твердими частинками. Концентрація речовини в рибах і донних відкладеннях перебувала в рівновазі з середньою концентрацією розчиненого дільдрину, причому кількість дільдрину в рибах була прямо пропорційною вмісту в них жиру і концентрації у воді незалежно від характеру харчування, виду, маси, розміру риб або інших умов. Дані польових вимірювань відповідали лабораторним, нормованим на вміст жиру, і відповідали коефіцієнту розподілу в системі октанол–вода.

Мабуть, такий рівноважний розподіл — загальне правило концентрування гідрофобних (ліпофільних) сполук в неполярних фракціях седиментарних частинок і гідробіонтів.

Припущення про рівноваги сорбційних процесів може не виконуватися, якщо речовина зазнає хімічних перетворень. У цьому випадку швидкість процесів сорбції — десорбції може лімітувати швидкість хімічної трансформації забруднювальної речовини.

Вивчення кінетики процесів сорбції показало наявність двох стадій:



На першій стадії сорбція речовини відбувається швидко і оборотно. Це поверхнева сорбція. Подальше проникнення речовини всередину мак-

ромолекулярного клубка твердого органічного сорбенту — процес повільний і може відбуватися протягом декількох діб. Частка поверхнево-сорбованої речовини зазвичай становить 0,35–0,6.

Сорбція багатьох забруднювальних речовин з розчинністю у воді менше 10^{-3}М є одним з основних процесів видалення хімічної речовини з рідкої фази. До таких речовин відносяться хлорорганічні пестициди, поліхлорбіфеніли, поліароматичні вуглеводні. Ці сполуки малорозчинні у воді і мають великі значення K_{ow} (10^4 – 10^7). Для них сорбція є найбільш ефективним процесом самоочищення природних вод.

Мікробіологічне самоочищення

Мікробіологічна трансформація забруднювальних речовин вважається одним з основних каналів самоочищення природних вод. Мікробіологічні біохімічні процеси включають реакції за участю окисно-відновних і гідролітичних ферментів (оксидази, оксигенази, дегідрогенази, гідролази та ін.) Оптимальна температура для перебігу процесів біодеградації забруднювальних речовин становить 25–30 °С.

У природних умовах мікробне співтовариство отримує енергію з різних джерел. При цьому мікроорганізми, які містяться в слідових кількостях тієї чи іншої забруднювальної речовини як на єдиному джерелі вуглецю, перебувають у стані конкуренції один з одним.

Таким чином, швидкість мікробіологічної трансформації речовини залежить не тільки від її хімічних властивостей і структури, а й від метаболічної здатності мікробного співтовариства, від фази росту популяції, від місцевості та видового складу мікробного співтовариства. Як правило, константа швидкості мікробіологічної трансформації забруднювальної речовини корелює з константою швидкості його лужного гідролізу:

$$\lg k_B = a + b \cdot \lg k_{OH}.$$

Це свідчить про роль гідролітичних процесів у мікробіологічній трансформації речовин, схильних до лужного гідролізу.

На процеси біодеградації забруднювальних речовин впливають безліч факторів — освітлення, вміст у воді O_2 , поживних речовин, кофакторів (речовин небілкової природи, необхідних ферментам для здійснення реакції).

Навіть якщо мікроорганізми володіють необхідним для розкладання забруднювальної речовини набором ферментів, вони можуть не виявляти активності через відсутність додаткових субстратів або кофакторів. Тому багато забруднювальних речовин можуть мікробіологічно розпадатися тільки в умовах кометаболізма, тобто при забезпеченні відповідними косубстратами, кофакторами і т. д.

У природних умовах в результаті мікробіологічних процесів найбільш швидко розпадаються н-алкани (на 60–90 % за три тижні). Розгалужені алкани і циклоалкани розпадаються повільніше, ніж н-алкани (за тиждень на 40 %). Низькомолекулярні ароматичні вуглеводні мінералізуються швидше, ніж насичені вуглеводні, проте поліароматичні вуглеводні руйнуються повільно. Біодеградація ароматичних вуглеводнів супроводжується розкриттям ароматичних кілець за рахунок проміж-

ного утворення орто-діолів. Феноли та крезолі також ефективно руйнуються мікроорганізмами. Заміщені ди- і трихлорфеноли розкладаються повністю в донних відкладеннях протягом 5–7 днів, нітрофеноли — протягом 14–20 днів.

У природних умовах, незважаючи на високі потенційні можливості бактерій відносно хімічної трансформації забруднювальних речовин, вони не завжди можуть бути реалізовані. Так, внесення активних мікроорганізмів у водойму найчастіше не впливають на швидкість трансформації забруднювальних речовин у природних умовах.

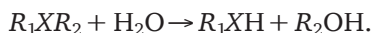
Необхідно зупинитися на ще одній особливості мікробіологічних процесів трансформації ксенобіотиків (від грец. Ксенос — чужий, біос — життя). Це можливість утворення продуктів трансформації, які виявляються більш токсичними, канцерогенними і мутагенними сполуками, ніж вихідні речовини. Виник навіть спеціальний термін “токсифікація”, тобто процес, при якому початково малотоксичний ксенобіотик піддається в організмі впливу ферментів і стає більш токсичним. Це стосується трансформації деяких ароматичних амінів (гідроксилювання), сполук, що містять ароматичні нітро- і азогрупи (утворення нітрозосполук), ароматичних сполук (утворення епоксидів) та ін.

Хімічне самоочищення

Процеси перерозподілу забруднювальних речовин у природних водах можуть супроводжуватися їх хімічною трансформацією. При цьому трансформація речовин може здійснюватися як в розчиненому, так і в сорбованому станах. Розглянемо деякі особливості кінетики трансформації забруднювальних речовин у природних водах в результаті процесів гідролізу, фотолізу і окиснення.

Гідроліз

Багато забруднювальних речовини беруть участь у кислотно-основних перетвореннях. Як правило, гідролізу піддаються ефіри й аміді карбонових та різних фосфоровмісних кислот. При цьому вода бере участь в реакції не тільки як розчинник, а як реагент:



Реакції гідролізу можуть здійснюватися як некаталітично, так і за участю в якості каталізаторів розчинених в природних водах сполук.

Складні ефіри карбонових кислот широко використовуються як гербіциди, при їх гідролізі утворюються відповідні карбонова кислота і спирт. Аміді карбонових кислот гідролізуються з утворенням кислоти і аміну. Гідроліз характерний для похідних карбамінової кислоти ($HO-C(O)-NH_2$) із заміщенням у атома азоту або HO -групи. У результаті гідролізу розриваються зв'язки $C-O$ та $N-C$.

Відносно легко гідролізуються фосфорорганічні сполуки, що володіють високою інсектицидною активністю. Ефіри й аміді фосфорної кислоти гідролізуються до фосфорної кислоти. Тіофосфати більш стійкі до гідролізу, ніж фосфати. Характерний час гідролізу деяких фосфорорганічних інсектицидів представлено в табл. 1.23.

Таблиця 1.23. Напівперіод гідролізу фосфорорганічних інсектицидів

Інсектициди	$T_{1/2}$
Фосмет	7,1 год
Діаліфор	14,0 год
Малатіон	10,5 доби
Дикаптон	29 діб
Диметилпаратіон	53 діб
Паратіон	130 діб

Константа швидкості гідролізу речовини в сорбованому стані мало відрізняється від константи швидкості аналогічних процесів у гомогенному водному середовищі (менше ніж у три рази). Відповідно у відкритих водних об'єктах, де частка забруднювальних речовин в сорбованому стані невелика, внеском седиментарних частинок в гідролітичну трансформацію речовин можна знехтувати.

Фотоліз

Фотолітичне перетворення забруднювальних речовин здійснюється в природних водах під дією ультрафіолетової складової сонячного випромінювання.

Поверхні Землі досягає світло довжиною хвилі > 300 нм, причому інтенсивність УФ-випромінювання залежить від товщини озонового шару і може зазнавати значних змін під впливом як природних, так і антропогенних факторів. Незважаючи на те, що частка УФ-складової в загальному потоці енергії сонячного випромінювання невелика, в хімічних перетвореннях більшості забруднювальних речовин бере участь світло з довжиною хвилі < 350 нм. Світло хімічно активне в зоні перекривання спектра сонячного випромінювання і спектра поглинання цієї речовини. Ця ділянка спектра сонячного випромінювання являє собою “спектр дії”. Для більшості забруднювальних речовин максимум “спектра дії” розташований в діапазоні довжин хвиль 310–330 нм.

Фотохімічні перетворення забруднювальних речовин в природних водах можуть здійснюватися в результаті прямого і сенсibilізованого фотолізу — за участю вільних радикалів та електронно-збуджених частинок. Реакції прямого фотолізу відбуваються, якщо хімічного перетворення зазнає речовина, яка поглинає світло. Швидкість трансформації речовини P при прямому фотолізі визначається швидкістю поглинання квантів світла і квантовим виходом процесу.

Квантовий вихід характеризує ймовірність здійснення хімічної реакції при поглинанні одного кванта світла. Зазвичай квантовий вихід слабо залежить від довжини хвилі.

При сенсibilізованому фотолізі світло поглинається сенсibilізатором і збудження передається з первинного приймача сонячної енергії на речовину, яка бере участь у перетворенні. У природних водах сенсibilізаторами служать розчинені у воді фульвокислоти, для яких максимум “спектра дії” сонячного випромінювання — при 365 нм.

Дослідження з використанням як сонячного випромінювання, так і монохроматичного світла зі штучних джерел показали, що гумусові речовини в різних водоймах, а також гумінові та фульвокислоти, вилучені з ґрунтів, мають подібні фотосенсибілізувальні властивості.

Синглетний кисень (кисень у збудженому стані) володіє широким спектром реакційної здатності. Він взаємодіє з поліненасиченими жирними кислотами ліпідів, стероїдами, деякими амінокислотами (метіоніном, гістидином, триптофаном), у тому числі з вхідними до складу білків і пептидів, а також з багатьма забруднювальними речовинами — пестицидами, фуранами, сульфідами та іншими речовинами, багатими на електрони. У той же час відносно більшості органічних сполук (вуглеводнів, спиртів, ефірів та ін.) синглетний кисень не здатний до реакції.

Утворений у фотосенсибілізованих реакціях синглетний кисень може взаємодіяти з поліциклічними ароматичними вуглеводнями (ПАВ) з утворенням надкислот, що є джерелами ОН-радикалів, які у свою чергу здатні окиснювати ПАУ до ендопероксидів. Тим самим процес фотохімічної трансформації забруднювальних речовин тісно пов'язаний з радикальними процесами окиснення.

Особливість фотохімічних перетворень в природних водах полягає, з одного боку, у впливі на швидкість їх перебігу погодних факторів, добових і сезонних змін сонячної радіації, широти місцевості, а з іншого боку, в поглинанні фотохімічно-активного сонячного випромінювання в товщі води.

Як правило, товщина шару води, в якому здійснюються фотохімічні перетворення, невелика — не перевищує декількох метрів. Тому фотохімічні перетворення найбільш істотні для трансформації забруднювальних речовин в неглибоких водних об'єктах: річках і ставках, а також у прибережних зонах морів, озер і водосховищ.

Окиснення

Процеси окиснення забруднювальних речовин у природних водах можуть бути двох типів:

- 1) як окисники беруть участь іони металів в окисненій формі (Fe^{3+} , Mn^{4+} , Cu^{2+} та ін.). Ці процеси найбільш ймовірні для забруднювальних речовин, що володіють вираженими лігандними і відновними властивостями;
- 2) в окисненні забруднювальних речовин беруть участь вільні радикали та інші реакційноздатні частинки.

Серед іонів перехідних металів каталітичні властивості в природних водах найбільш яскраво виявляють іони і комплекси міді, а також мікроколоїдні частинки гідроксиду заліза.

Редокс-каталітичні процеси самоочищення природних вод не обмежуються лише трансформацією забруднювальних речовин, що володіють електронно-донорними властивостями, за рахунок їх прямого окиснення іонами металів змінної валентності. Поряд з фотохімічними реакціями редокс-каталітичні процеси за участю O_2 , H_2O_2 приводять до утворення в природних водах активних проміжних часток, зокрема вільних радикалів.

Таким чином, система самоочищення природних вод може бути охарактеризована сукупністю функціональних залежностей між параметрами середовища і зовнішніх чинників, з одного боку, та фізико-хімічними властивостями забруднювальних речовин — з іншого.

Знаючи властивості забруднювальних речовин, можна прогнозувати їх найбільш ймовірні шляхи трансформації в навколишньому середовищі, а знаючи параметри природних вод — оцінювати допустиме навантаження на водойми з тих чи інших забруднювальних речовин.

Література до підрозділів 1.2.3.1–1.2.3.6

- Справочник химика, 2012. 2 изд., т. 3, М.-Л., 1964, с. 740.
 Голдовская Л.Ф., 2007. Химия окружающей среды / Л.Ф. Голдовская. М.: Мир, 294 с.
 Гусакова Н.В., 2005. Химия окружающей среды. Серия “Высшее образование”. Ростов-на-Дону: Феникс, 192 с.
 Дривер Дж., 1985. Геохимия природных вод. М.: Мир, 432 с.
 Линник П.Н., Набиванец Б.И., 1988. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. — Л.: Гидрометеониздат, 271 с.
 Орлов Д.С., Садовникова Л.К., Лозановская И.Н., 2002. Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении. М.: Высш. шк., 334 с.
 Скурлатов Ю.И., 1999. Введение в экологическую химию. М.: Высш. шк., 410 с.
 Тарасова Н.П., Кузнецов В.А. и др., 2002. Задачи и вопросы по химии окружающей среды. М.: Мир, 368 с.
 Тинсли И., 1982. Поведение химических загрязнителей в окружающей среде. М.: Мир, 281 с.
 Трифонов К.И., Девисилов В.А., 2007. Физико-химические процессы в техносфере

1.2.3.7. Загальний стан природних вод

1.2.3.7.1. Загальний стан природних вод у світі

Передбачається, що кількість прісної води у світі, яка доступна для споживання людиною, коливається від 12 500 км³ до 14 000 км³ на рік (Hinrichsen та співавт., 1998; Jackson та співавт., 2001). У багатьох країнах Африки, Близького Сходу, Західної Азії і деяких країн Східної Європи кількість водних ресурсів, доступних для населення, нижча за середню. У зв'язку із швидким зростанням населення, потенційна кількість води для населення Землі знизилася з 12 900 м³ на душу населення в рік в 1970 році до 9000 м³ у 1990 р. і до менш ніж 7000 м³ у 2000 р. (Clarke, 1991; Jackson та співавт., 2001; Shiklomanov, 1999). У густонаселених районах Азії, Африки та Центральної і Південної Європи поточне водозабезпечення на душу населення становить від 1200 м³ до 5000 м³ на рік (Shiklomanov, 1999).

Глобальні запаси прісної води, згідно з прогнозами, знизяться до 5100 м³ на душу населення у 2025 р. Цієї кількості буде достатньо, щоб задовольнити індивідуальні потреби людини, якби вона була розподілена рівномірно між населенням у світі (Shiklomanov, 1999). Рис. 1.32 ілюструє зміну водозабезпеченості на душу населення при постійному обсязі прісної води, з урахуванням її нерівномірного розподілу, урбанізації та зростання населення Землі.

Проблема прісної води стане однією з найгостріших до середини ХХІ століття. За даними ООН [Всесвітній День води. [http // www.cawater-info.net/all_about_water?p=1332](http://www.cawater-info.net/all_about_water?p=1332)], вже сьогодні дефіцит води, враховуючи сільськогосподарські і промислові потреби, оцінюється в 230 млрд м³ на рік. До 2025 р. 3,2 млрд жителів нашої планети будуть страждати від нестачі питної води (< 1000 мг/дм³ солевміст), дефіцит якої до цього часу збільшується до 1,3–2,0 трлн м³ на рік. А до 2025 р., згідно з даними ЮНЕСКО, вже 7 млрд осіб у 60 країнах (за песимістичними прогнозами) або в 48 країнах (за оптимістичними прогнозами) зіткнуться з проблемою катастрофічної нестачі прісної води.

1.2.3.7.2. Загальний стан природних вод в Європі

Нерівномірний розподіл, урбанізація і зміна клімату впливають на водозабезпечення мешканців Європи. На рис. 1.33 представлені результати оцінки імітаційного моделювання сценаріїв на 2070–2099 рр. Як видно, деякі райони отримають більше води, в той час як в районах з дефіцитом води її стане ще менше.

Водна рамкова директива ЄС істотно впливає на якість води в Європі вже сьогодні і націлена на продовження роботи з підвищення якості води в майбутньому. На рис. 1.34 представлено якість води в європейських країнах в 2012 році.

Хоча в реалізації Водної рамкової директиви ЄС досягнуто значного прогресу, проте повне досягнення цілей не відбулося, що віддаляє вирішення намічених екологічних завдань. Розсіяні і точкові забруднення як і раніше, є значним навантаженням на водне середовище відповідно у 38 і 22 % країнах — членах ЄС. Евтрофікація (заростання водойм), викликана надмірним біогенним навантаженням, все ще залишається головною загрозою для водойм, які перебувають поки що в задовільному стані: біогенні речовини містяться в ~ 30 % великих водних об'єктах в 17 державах — членах ЄС. Норми і рівень очищення стічних вод все ще мають суттєві відмінності в країнах Європи, що визначальним чином впливає на забруднення води в європейських водоймах. ЄЄА (2011) повідомляє, що стан очищення стічних вод в Південно-Східній Європі вельми далеко від задовільного.

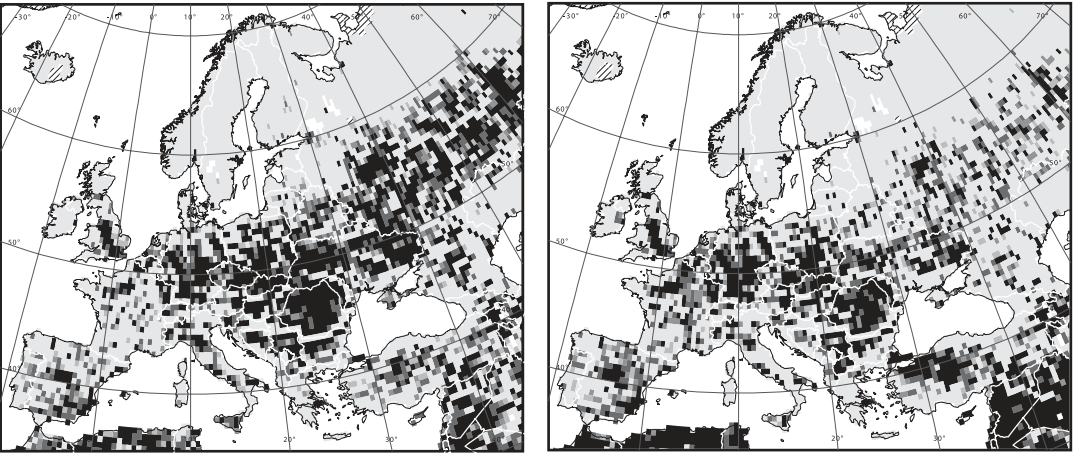
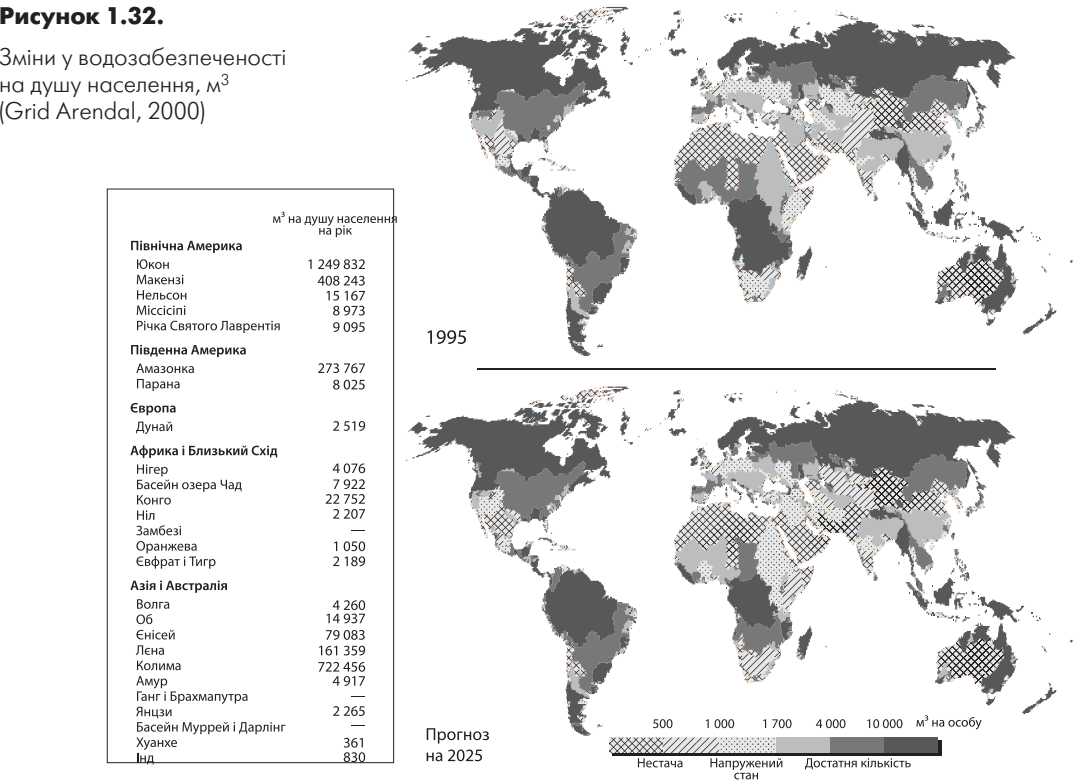
1.2.3.7.3. Загальний стан природних вод у Норвегії

Вода в Норвегії, в цілому, менш, ніж у решті країн Європи, забруднена міськими стічними водами, незважаючи на те, що підкислення є однією з головних проблем вже багато років внаслідок промислової діяльності як у Норвегії, так і в багатьох країнах Європи. Як видно з рис. 1.35, ситуація в Норвегії поступово поліпшується через сприятливі зміни складу стічних вод і вдосконалення методів їх очищення. Крім того, істотний прогрес досягнутий за багато десятиліть у збереженні природного благополуччя регіональних норвезьких акваторій.

Евтрофікація була основною загрозою на початку 1970-х, але швидкі інвестиції в очищення стічних вод і в сільськогосподарський сектор знизили кількість факторів, що впливають на евтрофікацію. Хоча все ще є деякі проблемні регіони, як показано точками на рис. 1.36.

Рисунок 1.32.

Зміни у водозабезпеченості на душу населення, м³ (Grid Arendal, 2000)



Теперішня річна водозабезпеченість на душу населення (середня за період 1971–2000)



Прогноз річної водозабезпеченості на душу населення в «2080-ті» (середня за період 2070–2099)

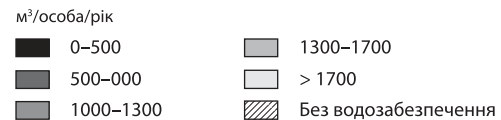


Рисунок 1.33.

Зміна водозабезпеченості на душу населення (EEA, 2011)

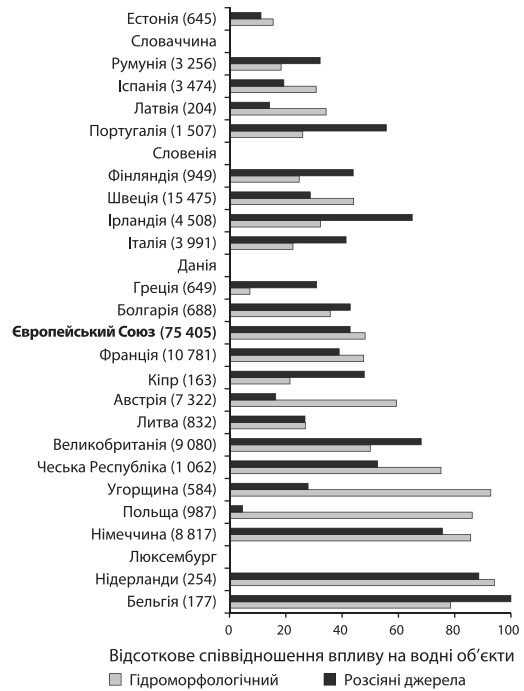
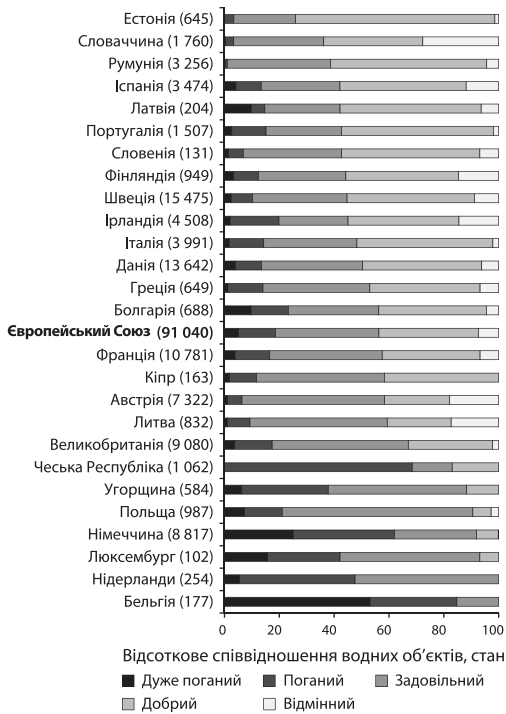


Рисунок 1.34.

Якість води водних об'єктів в Європі (EEA, 2012)

Рисунок 1.35.

Підкислення води в Норвегії (NIVA, 2010)

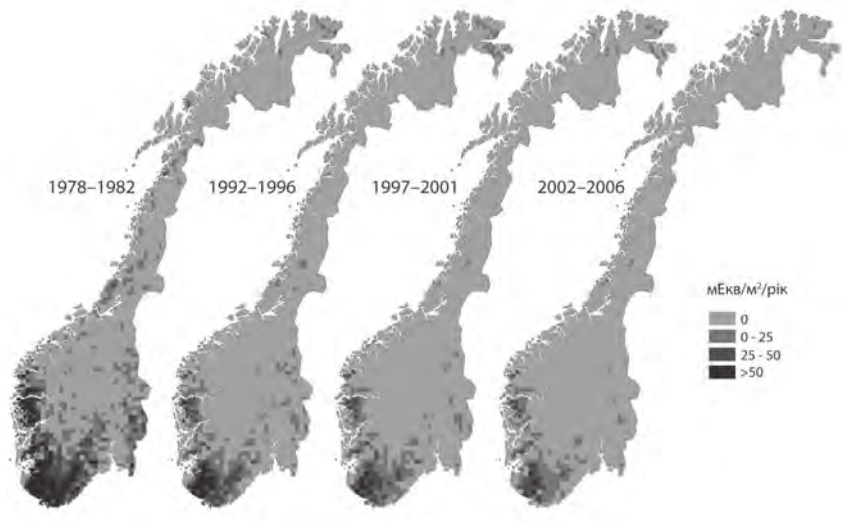
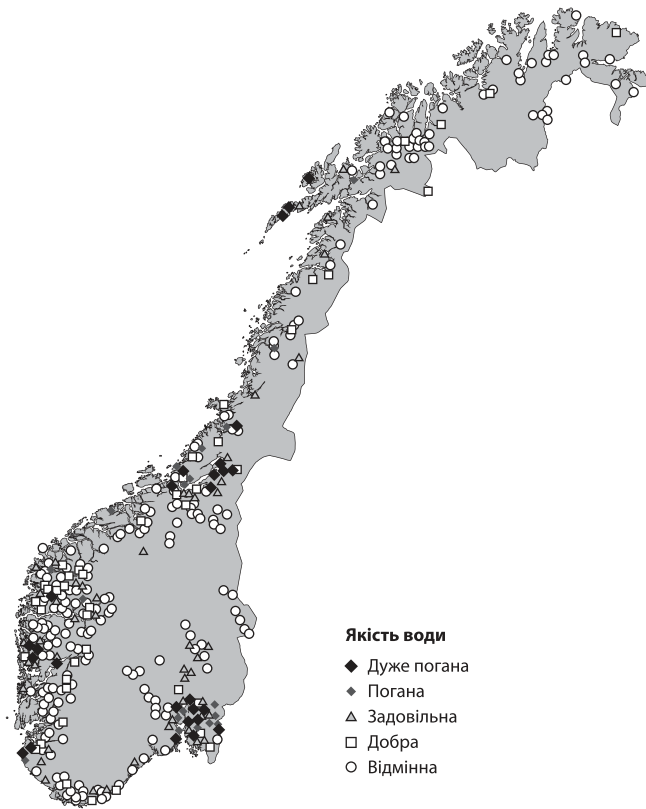


Рисунок 1.36.

Якість води річок і озер
в Норвегії: евтрофікація,
викликана фосфатами
(Statistics Norway, 2009)



1.2.3.7.4. Загальний стан природних вод в Україні

Водні ресурси України становлять поверхневі й підземні води.

До великих річок належать Дунай, Тиса Дністер, Південний Буг, Дніпро, Прип'ять, Десна, Сіверський Донець, Західний Буг.

Враховуючи різні природно-кліматичні умови регіонів України, проблема їх водопостачання вирішується за рахунок міжбасейнового перерозподілу водних ресурсів з використанням унікальних водогосподарських систем — Північно-Кримського та Каховського магістральних каналів, каналів Дніпро — Донбас і Дніпро — Інгулець, міжобласних, міжрайонних і міжгосподарських водорегулювальних і водотранспортних систем.

Велика частина зарегульованого стоку в Україні припадає на Дніпровський каскад водосховищ — загальним обсягом 43,8 км³ і корисним — 18,5 км³. Всі шість водосховищ Дніпровського каскаду мають комплексне призначення. За рахунок водних ресурсів Дніпра значно підвищене водозабезпечення в Криму (в 3 рази), в Херсонській (в 5,5 разу), Кіровоградській (в 2,5 разу), Дніпропетровській (в 3 рази) областях.

Сьогодні щорічна потреба населення і галузей економіки у водних ресурсах становить близько 20 км³.

Основними водокористувачами є промисловість — 36 %, сільське господарство — 41 %, комунальне господарство — 23 %.

Спеціалізовані організації України контролюють якість поверхневих вод в районах основних водозаборів на 50 джерелах питного водопостачання в 78 створах.

Вміст радіонуклідів у поверхневих водах України, в тому числі в зонах впливу Рівненської, Хмельницької, Південно-Української та Запорізької атомних електростанцій та місцях розташування водозаборів, останніми роками значно нижчий від допустимих рівнів.

Нижче наведено дані про гідрохімічний стан основних поверхневих водних об'єктів — джерел питного водопостачання — по басейнах основних річок України.

Басейн річки Дніпро

Річка Дніпро є найбільшою річкою України, має площу водозбірної басейну 291,4 тис. км² в межах України. Дніпро — основне джерело водопостачання великих промислових центрів у межах басейну, а також Півдня і Південного Сходу країни.

Гідрохімічний стан водосховищ Дніпровського каскаду і водотоків басейну останніми роками має тенденцію до погіршення. Перевищення нормативних показників якості води для господарсько-питного водокористування спостерігається переважно за такими показниками, як хімічне (ХПК) і біохімічне споживання кисню (БПК) (відображають вміст органічних сполук), за вмістом заліза, марганцю, а також кольоровості. Спостерігається стійка тенденція до підвищення вмісту фосфатів у воді, що є наслідком техногенного навантаження на водні об'єкти держави. Зростання ХПК свідчить як про неефективну роботу очисних споруд міст і промислових підприємств (що призводить до збільшення скидів у річку Дніпро та його притоки неконтрольованих, неочищених або недостатньо очищених стічних вод), так і про надходження органічних сполук з болотистих територій водозбору верхнього Дніпра і його приток: річок Прип'яті, Ужа. Значна кількість "органіки" (переважно гумінові сполуки), а також заліза і біогенних елементів утворюється в слабко проточних водосховищах дніпровського каскаду внаслідок активного розмноження синьо-зелених водоростей ("цвітіння води") в певні періоди. Найбільше біогенне забруднення, з усіх водосховищ Дніпровського каскаду, спостерігається в Київському водосховищі, на якісний стан води якого і верхньої частини Канівського водосховища суттєво впливають води річки Прип'ять, у яку надходить основна частина забруднень із заболочених територій Білоруського Полісся.

Гідрохімічний стан вод річки Дніпро в районі столиці України — Києва, як свідчать дані інструментально-лабораторного контролю, задовільний і залишається без істотних змін протягом останніх п'яти років з незначним коливанням середньорічних показників.

Гідрохімічний стан верхніх водосховищ річки Дніпро та її приток значною мірою впливає на якість води середніх водосховищ, особливо Кременчуцького, де акумулюється основна частина промислових скидів забруднювальних речовин. За даними лабораторних вимірювань, в цьому водосховищі спостерігається завищений вміст марганцю, заліза за-

гального, а також високе органічне забруднення води. У Кременчуцькому водосховищі, яке є джерелом питного водопостачання декількох великих міст, зокрема Кременчука, щорічно знижується вміст розчиненого у воді кисню, збільшується вміст марганцю, заліза загального і, в цілому, зберігається високе органічне забруднення води.

Басейн річки Десна

Основною притокою Дніпра є річка Десна, для вод якої характерні нижчі, ніж у дніпровській воді, значення показників ХПК і завищені показники БСК₅.

В цілому ж, гідрохімічний стан води річки Десна протягом останніх років залишається майже незмінним з незначним коливанням показників якості води, хоча водам Десни притаманний трохи підвищений вміст загального заліза і марганцю, що пояснюється специфікою водозбору річки — річкові води вимивають їх з кристалічних порід Українського гранітного щита і проходять по лісистій і заболоченій місцевості.

У нижній течії Десни, в районі водозабору Києва на якість води істотно впливає Канівське водосховище. Вода в зазначеному створі — практично є сумішшю вод річок Десни і Дніпра. В цілому, якість води за гідрохімічними показниками в створі Деснянського водозабору Києва відповідає, крім показників кольоровості і ХПК, нормативам якості для води господарсько-питного використання за всіма показниками.

Басейн річки Дністер

Річка Дністер в Україні є другою за водністю, має загальну водозбірну площу 72,9 тис. км², в тому числі на території України розташовано 53,5 тис. км².

Екологічна ситуація у водному басейні річки Дністер останніми роками помітно поліпшується, на що вплинуло ситуативне скорочення сільськогосподарського і промислового виробництва в регіоні.

У нижній течії річки Дністер (на території Івано-Франківської та Чернівецької областей) якісний стан води характеризується показниками, що не перевищують ГДК, за винятком вмісту органічних забруднень, концентрація яких буває вища за ГДК у контрольному створі міста Галич.

Басейн річки Південний Буг

Річка Південний Буг відноситься до річок басейну Чорного моря. Довжина річки — 806 км, водозбірна площа — 63,7 тис. км².

Для води річки Південний Буг характерний підвищений показник кольоровості (до 100 градусів і більше) особливо в літні місяці. Води басейну Південний Буг також мають підвищені значення показників за рН і БСК₅.

Найбільш забрудненими ділянками річки Південний Буг є території Хмельницької та Вінницької областей, де переважно відбувається забруднення органічними сполуками.

Вміст біогенних сполук групи азоту — значно нижчий за ГДК для водойм господарсько-питного водокористування, хоча мають місце випадки перевищення ГДК амонійного азоту на території Хмельницької області. Це пояснюється впливом забруднювальних стоків водопровідно-каналізаційних комунальних підприємств Хмельницької області. У більшості створів Вінницької, Кіровоградської та Миколаївської областей вміст амонійного азоту стабільний.

Концентрації солей важких металів у поверхневих водах Південно-Бузького басейну, за винятком заліза загального та марганцю, не перевищують норм для водойм господарсько-питного водокористування. Хром і кадмій у воді не виявлені.

Басейн річки Західний Буг

Результати моніторингу якості поверхневих вод басейну Західного Бугу свідчать про те, що гідрохімічні показники якості води з кожним роком погіршуються, особливо в пунктах спостережень, на території Львівської області. Перевищення ГДК відзначалися за вмістом фосфатів, загального заліза і БСК₅.

Внаслідок неефективної роботи очисних споруд промислових і комунальних підприємств (Добровірівська ТЕС), водопровідно-каналізаційних підприємств міст Львова, Кам'янка-Бузька, Сокаль спостерігається збільшення обсягів скидів у річку Західний Буг неочищених і недостатньо очищених стічних вод.

Басейн річки Сіверський Донець

Басейн річки Сіверський Донець розташований на території двох держав: Російської Федерації та України. Загальна площа басейну становить 98,9 тис. км², з них в межах України — 54,5 тис. км² (55 %).

Незначні коливання показників якості води мають сезонний характер. Перевищення нормативів спостерігається за вмістом органічних речовин, нафтопродуктів, твердістю і за рН.

Однією з проблем якості водних ресурсів річки Сіверський Донець є збільшення за течією мінералізації води, вмісту хлоридів і сульфатів.

Основними елементами забруднення води річок басейну Сіверського Донця на ділянці після впадіння приток Уди, Казений Торець, Лугань і водних об'єктів басейнів річок Приазов'я та Дніпра є органічні сполуки і сольові скиди. Це пояснюється неефективною роботою очисних споруд міст і промислових підприємств-водокористувачів. Якість води річок Приазов'я характеризується також високим солевмістом природного походження.

Річки Закарпаття

Річка Тиса є найбільшою лівою притокою річки Дунай.

Стан водних об'єктів Закарпаття за результатами гідрохімічних та радіологічних вимірювань протягом останніх років суттєво не змінюється. За більшістю санітарних показників якість води відповідає нормативам. Перевищення нормативів для водойм господарсько-питного використання реєструють переважно за показниками: вміст заліза загального та марганцю.

Басейн річки Дунай

Використання частини стоку річки Дунай має велике значення для України, особливо для її Південно-Західних регіонів. Стан води річки Дунай за гідрохімічними показниками можна характеризувати як стабільний. Спостерігається тільки підвищення вмісту зважених речовин у воді в паводковий період. Слід зазначити, що якість води у транскордонному створі міста Рені практично не відрізняється від якості води в створі, що замикає (гирло міста Вилкове). Це свідчить про формування якості води Дунаю за рахунок антропогенного навантаження на ділянках, розташованих вище за течією (поза Україною).

1.2.3.7.5. Загальний стан природних вод Республіки Білорусь

Оцінка стану водних об'єктів і рівня їх забруднення проводиться в основному за середньорічними концентраціями пріоритетних забруднювальних речовин, що використовуються в розрахунках індексу забрудненості вод (ІЗВ), — розчиненого кисню; органічних речовин, нормованих по БСК₅; азоту амонійного; азоту нітритного; фосфору фосфатного і нафтопродуктів. Перераховані показники, крім розчиненого кисню і нафтопродуктів, відносяться до екологічних показників, що застосовуються у країнах Східної Європи, Кавказу та Центральної Азії для проведення оцінки стану поверхневих вод. На додаток до них визначається нітратна форма мінерального азоту.

Основним стандартом якості річкових вод в Білорусі є ГДК хімічних речовин, що встановлюється для водних об'єктів рибогосподарського призначення. Для оцінки забруднення річкових вод органічними речовинами прийнята ГДК для величини БСК₅, яка становить 3,00 мг О₂/дм³.

У Білорусі діє налагоджена мережа моніторингу поверхневих вод. Регулярні спостереження ведуться на 153 водних об'єктах в басейнах річок Західної Двіни, Німану, Західного Бугу, Дніпра та Прип'яті. Крім того, спостереження охоплено 35 транскордонних ділянок водотоків, розташованих в районах перетину державного кордону. На окремих водних об'єктах ведеться радіаційний моніторинг.

Особливістю підземних вод Білорусі, обумовленою геохімічними процесами взаємодії води і порід, що містяться в ній, є підвищений вміст заліза і марганцю. На території Білорусі присутність заліза в підземних водах відзначається практично повсюдно, що вимагає спеціальної обробки води перед використанням на господарсько-питні потреби. Більше 70 % артезіанських свердловин на території Білорусі мають воду з вмістом заліза, що перевищує рівень ГДК (0,3 мг/дм³), а в зоні Полісся частка цих свердловин досягає 90–95 %. Поряд із залізом в підземних водах відзначається підвищений вміст марганцю (ГДК 0,1 мг/дм³), в окремих випадках бору, фтору та деяких інших компонентів.

Природний геохімічний фон підземних вод Білорусі істотно порушений внаслідок антропогенного забруднення підземних вод, особливо в районах інтенсивного агропромислового виробництва. Ділянками інтенсивного забруднення підземних вод, що залягають не глибоко, є тваринницькі ферми і поля зрошення тваринницькими стоками. Забруднення виражається тут у зростанні вмісту у воді нітратів, амонію, хлоридів та інших компонентів.

У Білорусі основний обсяг стічних вод скидається в річки. Обсяг стічних вод становить близько 990 млн м³ (з урахуванням дощових вод). У галузевій структурі водовідведення найбільша кількість стічних вод, як правило, припадає на житлово-комунальне господарство (близько 60 %), промисловість і сільське господарство — відповідно 16 і 24 %. Зі стічними водами в річки щороку скидається органічних речовин (за БПК₅), азоту амонійного, азоту нітритного, фосфору фосфатного 7930, 5390, 200 і 1120 т відповідно.

Дуже гостро стоїть проблема забруднення річок біогенними речовинами і захисту їх від евтрофікації. Середньорічні концентрації азоту

амонійного, що перевищують ГДК, відзначаються у воді більшості річок Білорусі і свідчать про забруднення річкових вод, яке по різному виражене для кожного водного об'єкта як по роках, так і по ореолу поширення забруднювальної речовини. Середньорічні концентрації нітратів у воді річок Білорусі не перевищують ГДК. Найбільш серйозна ситуація спостерігається щодо фосфору фосфатного, середньорічний вміст якого у воді цілого ряду річок перевищує ГДК.

Радіаційний моніторинг поверхневих вод проводиться на 6 річках Білорусі, що протікають на територіях, забруднених внаслідок аварії на Чорнобильській АЕС: Дніпрі, Прип'яті, Сожі, Іпуті, Бесіди, Нижньої Брагинки, а також на озері Дрісвяти, яке є ставком-охолоджувачем Ігналінської АЕС.

Концентрації цезію-137 та стронцію-90 у воді контрольованих річок, за винятком річки Нижньої Брагинки, як правило, значно нижчі за гігієнічні нормативи, передбачені Республіканськими допустимими рівнями для питної води (РДУ-99 для цезію-137 — 10 Бк/дм³, для стронцію-90 — 0,37 Бк/дм³).

У воді річки Нижня Брагинка, водозбір якої частково розташований на території зони відчуження Чорнобильської АЕС, спостерігається більш високий вміст радіонуклідів порівняно з іншими контрольованими річками. Високий вміст стронцію-90 під час паводків спостерігається у водах малих річок, водозбори яких повністю або частково перебувають у зоні відчуження Чорнобильської АЕС.

Радіаційна обстановка на середніх і малих річках, розташованих поза зоною відчуження Чорнобильської АЕС, залишається стабільною. Середньорічні концентрації стронцію-90 мають тенденцію до зниження. Збільшення концентрації цього елемента безпосередньо пов'язано з водністю року і змивом елемента з талими і дощовими водами з водозбору, який помітно посилюється під час паводків.

1.2.3.7.6. Загальний стан природних вод Республіки Казахстан

Серед країн Євразійського континенту Казахстан входить до складу найбільш вододефіцитних. За даними Комітету з водних ресурсів Міністерства сільського господарства, питома водозабезпеченість становить 37 тис. м³ на 1 км² і 6,0 тис. м³ на 1 людину в рік. На підставі інформаційно-аналітичного огляду, підготовленого у травні 2009 р. провідними експертами країн Центральної Азії в рамках Меморандуму CARNet-РЕЦЦА (Регіонального Екологічного Центру Центральної Азії), лише 56,5 км³ водних ресурсів формується на території республіки, а інший обсяг з 100,5 км³ надходить із сусідніх держав (Узбекистану, Китаю, Киргизстану, Росії).

У Казахстані склалася ситуація, коли здатність водних екосистем до самовідновлення в десятки разів відстає порівняно з ростом антропогенного навантаження.

Несприятливі кліматичні зміни, наростання трансграничного впливу, нераціональне використання водних ресурсів, інтенсивне зростання впливу техногенних скидів, застосування застарілих технологій призвели до значних проблем у водогосподарському секторі країни. Сукупність впливу цих та інших негативних чинників спричиняє масштабні соціально-екологічні проблеми.

Особливу роль у становленні та розвитку водного господарства в Казахстані відіграє діяльність таких державних органів, як басейнові інспекції, комітет з водних ресурсів Міністерства сільського господарства, Міністерства охорони навколишнього середовища, Міністерства енергетики та мінеральних ресурсів і багато інших відомств.

Водну структуру Казахстану умовно утворюють Арало-Сирдар'їнський, Балхаш-Алакольський, Іртиський, Ішимський (Есільський), Жайик-Каспійський (Урало-Каспійський), Нура-Сарисуський, Тобол-Тургайський і Шу-Таласький річкові басейни (рис. 1.37).

За даними РГП “Казгидромет” в ході моніторингу за станом поверхневих вод в кінці 2008 р. на території республіки спостерігалася перевага водних об'єктів, що відносяться до третього класу забруднення — “помірно забруднена”, де ІЗВ варіюється від 1,01 до 2,5. До основних водних об'єктів даного класу відносять річки: Тиха, Брекса, Ульби, Глубочанка, Красноярка, Деркул, Тобол, Тогизак, Ак-Булак, Сари-Булак, Киши Алмати, Текес, Нура, Коргас, Шу, Талас, Аксу, Асса, Бадам, Сирдар'я (Кизилординська); озера: Шалкар, Балкаш, Улькен Алмати; водосховища: Тасоткель і Капшагай. З обстежених водних об'єктів у 2008 р. до “чистих” віднесені річки — Ертис, Буктирма, Чаган, Оба, Шароновка, Кігач, Урал, Есиль, Беттибулак, Беркара, Бугунь, озера — Копа, Бурабай, Улькен Шабакти, Шортан і водосховища — Сергіївське, Самаркандське, В'ячеславське. Надзвичайно забрудненими виявилися води річки Кара-Кенгір, де індекс забруднення перевищив 10 умовних одиниць. Великий інтерес у

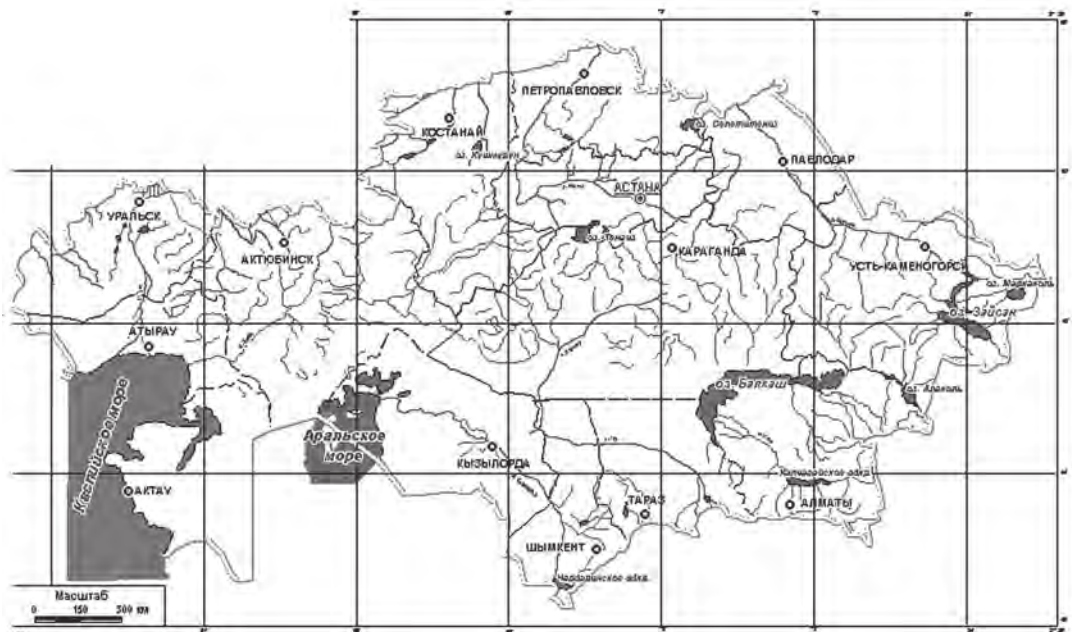


Рисунок 1.37.

Гідрографічна мережа Республіки Казахстан

фахівців, що займаються питаннями моніторингу та охорони водного середовища з метою подальшого прогнозування стану водних екосистем, викликає аналіз динаміки зміни індексу забруднення води.

1.2.3.7.7. Загальний стан природних вод Республіки Таджикистан

Характерною особливістю поверхневих річкових вод Республіки Таджикистан є підвищена мутність, особливо у весняний та осінній періоди, що пов'язано з повінню і дощовими паводками.

Дані щодо каламутності і, в цілому, щодо гідрохімічного режиму річок країни видаються гідрометеослужбою Республіки Таджикистан окремою серією “Щорічні дані про якість поверхневих вод Республіки Таджикистан”, що є частиною державного Водного Кадастру. Мінералізація (за складом розчинених солей) є в Таджикистані основним показником придатності води для пиття (рис. 1.38).

Чинними в країні нормативами прийняті такі градації придатності поверхневих вод для пиття за мінералізацією:

- 0–600 мг/дм³ — добра питна вода;
- 600–1000 мг/дм³ — задовільна питна вода;
- 1–1,5 г/дм³ — допустима для пиття вода;
- 1,5–2,5 г/дм³ — допустима для пиття вода за необхідності;
- 2,5–4,0 г/дм³ — допустима для пиття в крайньому випадку;
- більше 4 г/дм³ — не придатна для пиття вода.



Рисунок 1.38.

Гідрографічна частина Таджикистану (ММiBP РТ, Душанбе, 2010)

Норми якості води, вживаної для централізованого водопостачання, регламентуються Державним стандартом (ГОСТ 2874–83 — Вода питна) та Правилами охорони поверхневих вод від забруднення. Відповідно до вищевикладених умов, більшість річок Таджикистану володіють хорошими питними якістьми протягом усього року. У меженний період питні якості води деяких річок погіршуються у зв'язку з підвищенням мінералізації.

Аналіз та узагальнення фактичних даних санепідеміологічних станцій показав, що якість води в джерелах водопостачання (джерела, свердловини, колодязі, водогони, відкриті водойми) в Таджикистані перебуває в межах:

- за водневим показником — від 6 до 8,5;
- за хлоридами у всіх джерелах — від 2,2 до 170 мг/дм³, у тому числі у водопровідній мережі — від 6 до 170 мг/дм³, в криниці — від 2,2 до 20 мг/дм³ і у свердловинах від 17 до 150 мг/дм³ (тобто в межах норми);
- за сульфатами у водопровідній воді — в межах норми — від 1,3 до 378 мг/дм³;
- за твердістю води джерельні води не перевищують допустимі норми, а водопровідні перебувають в межах норми від 4,1 до 7,2 мг екв/дм³.

Структура внутрішнього водоспоживання в республіці істотно трансформувалася в останні роки: понад 97 % обсягів води, в середньому, витрачаються на потреби зрошуваного землеробства, близько 1 % — на потреби промисловості, близько 0,43 % — на господарсько-питні потреби, 0,65 % — на потреби сільськогосподарського водопостачання. Інші ж водоспоживальні сектори економіки і сфера послуг в сукупності використовують близько 0,2 % сумарного внутрішнього водоспоживання.

Сільськогосподарське виробництво, в тому числі засноване на зрошуваному землеробстві, посідає провідне місце в економіці країни. Площі зрошуваних земель перевищують 0,74 млн га (7400 км²).

У цілому, водні ресурси Таджикистану оцінюються як чисті і дуже чисті. Тенденцій істотного погіршення якості водних ресурсів за останнє десятиліття не відзначено, більше того, обсяги скидання забруднювальних речовин у природні водні об'єкти зменшилися майже в три рази.

На цей час основними джерелами забруднення є скиди мінералізованих колекторно-дренажних вод та неочищених стічних вод в річки, а також неупорядкована утилізація побутових відходів у сільських населених пунктах, розташованих поблизу водозбірних басейнів.

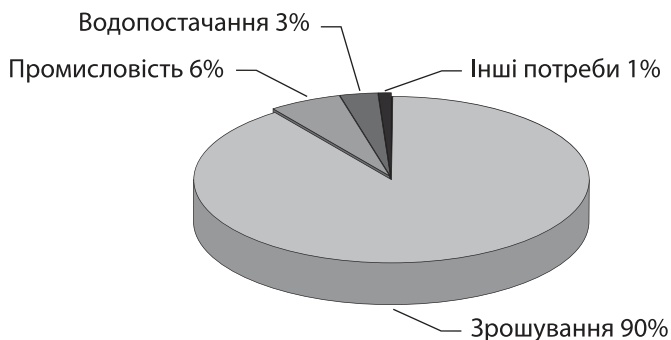
1.2.3.7.8. Загальний стан природних вод Киргизької Республіки

Максимальні показники водозабору (13,93 км³/рік) і використання води (10,05 км³/год) в Киргизстані були досягнуті в 1988 р. Проте в подальші роки обсяги водозабору зменшилися до 7,5–10 км³/рік, а використання підземних вод також скоротилося з 1,0 до 0,2–0,3 км³ на рік (на 2013 р.).

Структура внутрішнього водоспоживання в Киргизстані (рис. 1.39) досить стабільна — близько 90 % обсягів води в середньому щорічно витрачається на потреби зрошуваного землеробства, близько 6 % — на

Рисунок 1.39.

Структура водоспоживання в Киргизькій Республіці



потреби промисловості, менше 3 % — на комунально-побутові потреби, включаючи питне водопостачання міського і сільського населення. Лісове, рибне господарство, енергетика, інші водоспоживальні сектори економіки і сфера послуг в сукупності використовують менше 1 % сумарного внутрішнього водоспоживання. Сільськогосподарське виробництво, в тому числі засноване на зрошуваному землеробстві, займає провідне місце. Площі зрошуваних земель становлять 1,02 млн га.

Якість питної води в міських районах залишається незмінною протягом багатьох років. У сільських районах якість водопровідної води погіршилася через підвищене використання поверхневих вод в якості питної води.

Починаючи з радянських часів, через нестачу інвестицій стан водочисних споруд погіршився до небезпечного рівня і більша частина водопровідної води взагалі не проходить ніякої обробки. Питна вода з власних криниць зазвичай не дезінфікується, і її якість в цілому не дуже задовільна (табл. 1.24).

Через закриття багатьох великих промислових підприємств після розпаду Радянського Союзу обсяг води, використовуваної в промисловості, значно скоротився. Найважливішими галузями промисловості на цей час є гірничодобувна промисловість (золото і вугілля) і енерге-

Таблиця 1.24. Стан централізованих джерел водопостачання і якість питної води

Індикатор	Постачання підземними водами	Постачання поверхневими водами
Кількість джерел централізованих водозабірних станцій	1207	93
% джерел води, що не відповідають санітарним нормам і правилам	3,6	18,2
% джерел води, що не відповідають санітарним нормам через нестачу зон санітарної охорони	1,5	3,2
Кількість зразків, перевірених на наявність санітарних та хімічних індикаторів	31 953	275
% зразків, що не відповідають гігієнічним нормам	0,2	11,1
Кількість зразків, перевірених на присутність мікробіологічних індикаторів	2860	163
% зразків, що не відповідають гігієнічним стандартам	6,2	17,1

тика. Інші важливі галузі — це будівництво, харчова і текстильна промисловість.

У цілому водні ресурси Киргизстану оцінюються як чисті і дуже чисті. Тенденції істотного погіршення якості водних ресурсів за останнє десятиліття не спостерігається. Проте відзначаються періодичні перевищення нормативів забруднення вод в басейнах р. Чу і південних регіонах країни, в основному поблизу великих населених пунктів. Основними джерелами забруднення вод є сільськогосподарські, меншою мірою — промислові підприємства, муніципальні системи каналізації та побутові відходи населення. Потенційну небезпеку для природних водних об'єктів і умов життєзабезпечення населення представляють відвали і хвостосховища гірничодобувної промисловості, розташовані в конусах виносу і в заплавах річок, де зберігаються радіоактивні відходи і солі важких металів.

Істотним фактором, що негативно впливає на якість водних ресурсів, є невпорядкована господарська діяльність у водоохоронних зонах і смугах поверхневих водних об'єктів, а також незадовільний стан зон санітарної охорони родовищ підземних вод.

1.2.3.7.9. Загальний стан природних вод Російської Федерації

Показник якості питної води дозволяє визначити ризик негативно-го впливу неякісної питної води на здоров'я людини, а також характеризує рівень відповідності питної води санітарним вимогам.

У водні об'єкти Російської Федерації скидається 45,5 км³ в рік стічних вод, з яких 17,3 км³, (32,2 %) підлягають очищенню. Понад 72 % стічних вод, що підлягають очищенню, скидаються у водні об'єкти недостатньо очищеними, 17 % — забрудненими без очищення і лише 11 % — очищеними до встановлених нормативів. Разом зі стічними водами у поверхневі водні об'єкти Російської Федерації щорічно надходить близько 11 млн т забруднювальних речовин. Основними джерелами забруднених стічних вод є підприємства житлово-комунального господарства, промисловості та агропромислового комплексу, на частку яких припадає понад 90 % загального обсягу скидання забруднених стічних вод (табл. 1.25).

Частка забруднених стічних вод, скинутих без очищення, в Російській Федерації у загальному обсязі стоків становила в 2012 р. 6,78 %.

Таблиця 1.25. Надходження забруднювальних речовин зі стічними водами у водойми Російської Федерації (Росстат, 2013)

Показник	Рік					
	1990	2000	2005	2010	2011	2012
Об'єм скиду стічних вод, млрд км ³	75,2	55,6	50,9	49,2	48,1	45,5
Сульфатів, млн т	52,9	2,7	2,2	1,9	1,9	2,0
Загального азоту, тис. т	151,8	41,3	34,5	36,4	34,2	32,0
Жирів та масел, тис. т	48,5	15,2	8,1	4,1	3,4	2,9
Свинцю, т	144,8	34,9	14,8	9,0	6,4	6,2
Ртуті, т	13,9	0,2	0,1	0,02	0,01	0,01

Обсяг скидання забруднених стічних вод підприємствами житлово-комунального господарства становить понад 60 % загального обсягу скидання забруднених стічних вод у Російській Федерації. Причинами цього є значний знос очисних споруд, застосування застарілих технологій очищення стічних вод, прийом об'єктами житлово-комунального господарства забруднених стоків промислових підприємств.

На частку промисловості припадає 25 % загального обсягу скидання забруднених стічних вод. Основними джерелами забруднення водних об'єктів є підприємства, що здійснюють целюлозно-паперове, хімічне, металургійне виробництва, поліграфічну діяльність, виробництво коксу, нафтопродуктів, видобуток металевих руд, а також підприємства вугільної промисловості.

Високий ступінь впливу на водні об'єкти надає розосереджений (дифузійний) стік із сільськогосподарських та селитебних територій, площ, зайнятих відвалами і відходами промислового виробництва, а також транскордонні забруднення. Сформований рівень антропогенного забруднення є однією з основних причин, що викликають деградацію річок, водосховищ, озерних систем, нагромадження в донних відкладеннях, водній рослинності і водних організмах забруднювальних речовин, у тому числі токсичних, і погіршення якості вод поверхневих водних об'єктів, що використовуються в якості джерел питного та господарсько-побутового водопостачання і є середовищем існування водних біологічних ресурсів.

Про якість води, використовуваної на питні та господарсько-побутові потреби, можна судити за даними моніторингу водних систем (табл. 1.26).

Більшість водогосподарських ділянок на території Російської Федерації характеризуються високим ступенем забруднення водних об'єктів і низькою якістю води. Найбільш напружена екологічна ситуація склалася в басейнах річок Волга, Об, Єнісей, Амур, Північна Двіна і Печора, забруднені також поверхневі води басейнів річок Дон, Кубань, Терек і річок басейну Балтійського моря.

У табл. 1.27 показано обсяг скидання забруднених стічних вод у басейнах окремих морів і річок.

Попри помітну останніми роками позитивну тенденцію зменшення антропогенного навантаження на окремі водні об'єкти, адекватного

Таблица 1.26. Характеристика якості води, що використовується як питна та на господарсько-побутові потреби за даними моніторингу (Мінприроди РФ, 2013)

Показник, %	Рік		
	2010	2011	2012
Частка проб, що не відповідають гігієнічним показникам	10,45	10,02	10,04
у тому числі:			
За мікробіологічними показниками	6,47	5,68	5,50
За радіологічними показниками	4,62	2,97	4,38
За паразитологічними показниками	0,09	0,12	0,12

Таблиця 1.27. Об'єм скиду забруднених стічних вод за басейнами окремих морів та рік млрд м³ (Росстат, 2013)

Басейни морів і рік	Рік					
	1990	2000	2005	2010	2011	2012
Разом	27,8	20,3	17,7	16,5	16,0	15,7
Басейн Балтійського моря	2,7	2,2	2,0	2,0	1,9	1,8
у тому числі р. Нева	1,6	0,5	0,4	0,4	0,3	0,3
Басейн Чорного моря	0,4	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2
Басейн Азовського моря	3,9	2,0	1,6	1,6	1,6	1,6
У тому числі басейни рік:						
Дон	0,9	0,8	0,7	0,7	0,6	0,6
Кубань	1,7	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5
Басейн Каспійського моря	11,8	9,2	8,0	7,3	7,1	7,0
у тому числі басейн р. Волга	11,1	8,3	7,3	6,4	6,2	6,2
Басейн Карського моря	6,2	4,2	3,8	3,3	3,2	3,0
у тому числі басейни рік:						
Єнісей	3,1	1,4	1,2	0,9	0,9	0,9
Об	2,8	2,6	2,4	2,3	2,2	2,1
Басейн Білого моря	1,1	0,9	0,8	0,7	0,7	0,7

поліпшення якості поверхневих вод не відбувається. Основними причинами є: відсутність на багатьох підприємствах необхідних очисних споруд; скидання неочищених зливових стоків з територій великих міст, промислових і сільськогосподарських підприємств; великі обсяги накопичених забруднювальних речовин в донних відкладеннях, що є джерелами вторинного забруднення поверхневих вод.

За експертними оцінками, в цілому по Російській Федерації частка зазабруднених вод не перевищує 5–6 % загальної величини їх використання для питного водопостачання населення. Забруднення 2483 ділянок (38 % загальної кількості) пов'язане з діяльністю промислових підприємств, 967 ділянок (15 %) — із сільськогосподарською діяльністю, 863 ділянки (14 %) — з комунальним господарством, 410 ділянок (6 %) — в результаті підтягування некондиційних природних вод при порушенні режиму їх експлуатації, 733 ділянок (11 %) обумовлено діяльністю промислових, комунальних і сільськогосподарських об'єктів (забруднення підземних вод “змішане”), а для 1000 ділянок (16 %) джерело забруднення підземних вод не встановлено. Основними забруднювачами підземних вод є сполуки азоту (нітрати, нітроти, аміак або амоній — на 2939 ділянках), нафтопродукти (на 1812 ділянках), сульфати і хлориди (визначені на 889 ділянках), важкі метали (мідь, цинк, свинець, кадмій, кобальт, нікель, ртуть або сурма — на 479 ділянках), феноли (на 407 ділянках).

Для 4745 (73 %) ділянок інтенсивність забруднення підземних вод становить 1–10 ГДК, на 1221 (19 %) ділянці змінюється в межах 10–100 ГДК, на 490 (8 %) ділянках перевищує 100 ГДК. Згідно з нормативами СанПіН 2.1.4.1074–01, надзвичайно небезпечний ступінь забруднення

підземних вод (1-й клас небезпеки забруднювальних речовин) виявлено для 253 ділянок (4 % загальної кількості забруднених ділянок), високо-небезпечний (2-й клас) — для 1141 (18 %) ділянки, небезпечний (3-й клас) — для 2628 (40 %) і помірно небезпечний (4-й клас) — для 1081 (17 %) ділянки.

З метою підвищення якості води у водних об'єктах, відновлення водних екосистем та рекреаційного потенціалу водних об'єктів потрібно вирішити такі завдання:

- скорочення антропогенного впливу на водні об'єкти та їх водозбірні території;
- запобігання деградації малих річок;
- охорона і запобігання забрудненню підземних водних об'єктів.

Основним напрямом підвищення раціональності водокористування є економічне стимулювання скорочення питомого водоспоживання, непродуктивних втрат води та впровадження водозбережних технологій.

Гідробіологічні спостереження передбачають вивчення основних екологічних спільнот: фітопланктону, зоопланктону, перифітону і зообентосу. Кожну з цих екологічних спільнот спостерігають за рядом параметрів. Первинні спостереження дозволяють розрахувати спеціальні узагальнені гідробіологічні індекси, за значенням яких можна дати оцінку якості вод за шестибальною шкалою: від I класу (дуже чисті води) до VI класу (дуже брудні води).

Вплив забруднення на водні об'єкти можна виразити також через категорії екологічних градацій, в яких можуть перебувати екосистеми. При цьому зі зростанням навантаження забруднення на водне середовище спостерігається послідовна зміна стану водних екосистем.

Залежно від навантаження на водне середовище розрізняють такі послідовні градації стану екосистем:

- екологічне благополуччя;
- антропогенні екологічна напруга;
- антропогенний екологічний регрес;
- антропогенний метаболічний регрес.

Застосування такого подвійного підходу до оцінки якості екосистем — через категорії екологічних градацій і за шкалою якості вод — дає можливість найбільш об'єктивно і всебічно охарактеризувати стан досліджуваних систем.

У 2012 р. така оцінка була зроблена на 93 водних об'єктах Російської Федерації на 188 створах у шести гідрографічних районах: Карельському, Балтійському, Каспійському, Східно-Сибірському, Карському і Тихоокеанському (табл. 1.28).

За результатами дослідження водних об'єктів були виявлені найбільш забруднені водойми. Екосистеми цих водойм відчують сильний негативний вплив забруднення і перебувають у стані екологічного регресу. У розглянутому році водні об'єкти за якістю екосистем у відсотковому відношенні розподілені таким чином. У стані екологічного благополуччя перебувають екосистеми 32 % обстежених водних об'єктів, у стані антропогенного екологічного та метаболічного регресу — 28 %, а в проміжному стані, тобто в стані антропогенної екологічної напруги і

Таблиця 1.28. Тенденції зміни стану екосистем водних об'єктів у Російській Федерації (Мінприроди РФ, 2013)

Екологічний стан	Кількість водних об'єктів					
	2007 р.	2008 р.	2009 р.	2010 р.	2011 р.	2012 р.
Екологічне благополуччя	18	20	21	24	30	32
Антропогенна екологічна напруга з елементами екологічного регресу	74	65	44	36	38	40
Екологічний та метаболічний регрес	8	25	35	30	32	28
Разом	100	100	100	100	100	100

з елементами екологічного регресу, — 40% прісноводних екосистем водних об'єктів. Таким чином, видно, що кількість благополучних об'єктів схильна лише до незначних коливань, в той час як співвідношення кількості об'єктів в антропогенній напрузі і об'єктів у стані екологічного та метаболічного регресу змінилося на користь перших, перевершивши конкурентів майже в півтора разу. Розподіл спостережуваних водних об'єктів за екологічним станом за останні сім років представлено в табл. 1.28 (у відсотках від спостережуваної кількості водних об'єктів за кожен рік, який береться за 100 %).

За результатами моніторингу можна побачити, що поліпшення екологічного стану є основною тенденцією, яка спостерігається протягом останніх кількох років, хоча і трохи сповільнила свій темп. Відбувається це за рахунок зниження кількості об'єктів, що перебувають у стані екологічного та метаболічного регресу, проте також відзначається зростання кількості об'єктів у стані антропогенної напруги.

1.2.3.7.10. Загальний стан природних вод Республіки Молдова

Дністровська вода гарної якості: без запаху, приємна на смак, має невелику мінералізацію. На всій довжині річки Дністер (рис. 1.40) вода її придатна для пиття, зрошення, промислового використання.

Однак екосистеми Дністра в останні 70 років піддалися сильному впливу результатів людської діяльності, що різко знизило їх здатність до якісного водозабезпечення. Так, береги Дністра піддалися обваловуванню для захисту сільгоспугідь від zalиття в період паводків, а долина була розорана. У 1950-х роках на Дністрі була побудована Дубосарська ГЕС, що перервала хід осетрових та інших риб до місць нересту. Нарешті, в 1980-х роках в Україні, на кордоні з Молдовою, було споруджено величезний Гідроенергокомплекс з водосховищем і двома греблями, що докорінно змінили гідрологічний і температурний режими річки і знизили її здатність до самоочищення.

Проблема правильного використання і охорони водних ресурсів та пошуку нових джерел важлива для густонаселеної Молдови.

Прут, приток Дунаю — друга за величиною ріка Молдови, що протікає уздовж західного кордону країни, не настільки багатоводна, як Дністер, бере свій початок в Українських Карпатах. За своїм режимом, типом паводків

Рисунок 1.40.

Ріка Дністер
у середній течії



Прут теж мало відрізняється від Дністра. Вода в р.Прут схожа за якістю з дністровською. Пониззя обох річок на території країни визнані водно-болотними угіддями міжнародного значення (рамсарські угіддя), хоча й піддалися в 1960–1970-х роках обваловуванню, а заплави — осушенню з метою використання для інтенсивного поливного землеробства.

Внутрішні річки Молдови за режимом дуже відрізняються від Дністра і Прута. Всі вони маловодні, влітку сильно міліють, а іноді повністю пересихають, воду мають досить мінералізовану, часом непридатну для пиття.

Дрібні річки Молдови часто висихають влітку, чому сприяє створення на них численних ставків, які порушують природний плин води, і розорювання навколишніх земель практично до урізу води, що викликає змив ґрунту, замулення й органічне забруднення. Часті нічні скиди відходів винного виробництва в малі річки. У 1950–60-х роках їх меандри були випрямлені, а водоохоронні зони — зруйновані. Всупереч вимогам законодавства не відновлені ці зони й зараз, коли землі приватизовані. Крім того, оскільки сільськогосподарські угіддя в цілому по країні займають більше 76 % території, втрати вологи від випаровування надзвичайно великі, а посухи повторюються з частотою один раз на кілька років. У таких випадках, як правило, риба, яка вирощується в руслових ставках гине від нестачі води і заморів.

Велике значення мають у Молдові ґрунтові та артезіанські води. Всього там налічується близько 2200 джерел з доброю питною водою. Підземні води утворюють кілька горизонтів, що відносяться до різних геологічних шарів. Для водопостачання та часткового зрошення найбільше використовуються води крейдових і палеогенових відкладень.

Є більше 7000 артезіанських свердловин. Проте їх води не скрізь високої якості, часом містять багато солей і при використанні на зрошення можуть викликати засолення ґрунту. У цьому випадку вона придатна тільки для водопоїв. У 2009 р. до поліпшених систем водопостачання мали доступ 55 % населення: 1 958 000 осіб із загальної кількості населення в 3 560 000, без Придністров'я, у тому числі 93 % (1,4 млн) міського і 27 % сільського (558 тис.). На цей час в результаті поступового впровадження Протоколу ЄЕК ООН з проблем води та здоров'я ситуація поступово поліпшується. Це питання, що входить в пріоритети Цілей тисячоліття ООН, є одним з головних пріоритетів молдавського уряду.

Найближчі до земної поверхні ґрунтові води залягають в четвертинних відкладах. Ці води дуже різноманітні за своєю якістю. Воду отримують із шахтних колодязів, яких в Молдові нараховується 101 862, і широко використовують у побуті. Як видно з даних табл. 1.29 про стан об'єктів водокористування, з якістю підземних вод існують великі проблеми. По-перше, приблизно в чверті районів країни в підземних водах підвищено вміст фтору, що викликає захворювання зубів. Крім того, в близько 80% всіх колодязів вода непридатна для пиття в силу нітратного і нітритного забруднення, пов'язаного із просочуванням органічних речовин з незахищених вигрібних ям туалетів і хлівів у підземні водоносні шари.

Приповерхневі ґрунтові води залягають на глибині 10–30 м. Через порівняно малі опади (табл. 1.30) їх відновлення відбувається недостатньою мірою. Глибокий шар становить близько 70 % ресурсів ґрунтових вод. Вони залягають на глибині 50 м в північній частині країни, 100–200 м — у центральній і від 200 до 2000 м — на півдні країни. Природне відновлення цього шару обмежене, і його використання вимагає дбайливого підходу. У деяких зонах аквасфери вже виявляються ознаки виснаження.

Оскільки і Дністер, і Прут є транскордонними річками, щодо обох їх басейнів з сусідніми країнами — Україною та Румунією — укладено міжнародні угоди.

Таблиця 1.29. Стан об'єктів водокористування Молдови (Бюро статистики Молдови, 2013)

Типи об'єктів	Функціонують, шт.	Взято проб на відповідність хімічним нормам	Проби, що не відповідають хімічним нормам	Взято проб на відповідність мікробіологічним нормам	Проби, що не відповідають мікробіологічним нормам
Централізовані підземні джерела	2182	1575	1127	1497	164
Централізовані поверхневі джерела	8	126	38	81	17
Міські водогони з підземних джерел	43	2409	1077	3197	337
Міські водогони з поверхневих джерел	32	1826	151	2183	17
Сільські водогони	745	2635	1569	4150	580
Колодязі	101 862	5633	4652	6542	2577

Таблиця 1.30. Річна кількість опадів у Молдові, мм (Бюро статистики Молдови, 2013)

Регіон держави	Рік		
	2010	2011	2012
Північ	960	439	552
Центр	734	428	522
Південь	699	371	595

Так, у 2012 р. Молдова і Україна підписали міжурядовий басейновий договір щодо Дністра, який охоплює практично всі аспекти інтегрованого управління його басейном. На жаль, станом на вересень 2014 р. цей документ не набрав чинності, оскільки не ратифікований Україною. По басейну Прута і Дунаю діє угода 2010 р., проте її рівень якості і комплексність поступаються Дністровському договору, у тому числі й тому, що сторонами є лише Молдова і Румунія, а Україна не була запрошена до участі в ньому. Обидва договори передбачають створення міжнародних басейнових комісій. Крім того, Молдова є стороною Гельсінської конвенції щодо транскордонних вод ЄЕК ООН та Дунайської конвенції, оскільки їй належить близько 500 м берега Дунаю і великий транскордонний приток Дунаю — Прут. На цей час Молдова підписала Угоду про асоціацію з Європейським Союзом і прийняла на себе зобов'язання з впровадження Водної рамкової директиви ЄС (ВРД). У 2013 році набув чинності Закон про воду, заснований на ВРД.

Таким чином, реформу у водогосподарському комплексі ще не завершено. Оскільки Молдова сильно залежить від стану транскордонних річок, слід завершити модернізацію водних відносин з сусідами по басейнах. Проте в даний час йде розробка басейнових планів управління водними ресурсами, які повинні бути затверджені в найближчі два роки з перспективою перегляду через 6 років після прийняття.

Основні показники використання прісної води (млн м³/рік) представлені в табл. 1.31. Головними джерелами прісної води є річки Дністер і Прут (табл. 1.32). Використання води для іригації останнім часом значно зменшилося. Проблемою є доступність води на територіях, віддалених від її джерел, особливо в сільській місцевості. При цьому найближчим часом уздовж Дністра і Прута почнуть діяти 11 потужних зрошувальних систем, споруджуваних у рамках американської програми технічної допомоги Сопраст. Крім того, прогнозується викликане зміною клімату поступове зниження стоку великих річок, приблизно на 20 % за наступні 20–25 років.

Слід зазначити, що завдяки введенню обліку та суттєві плати за користування водними ресурсами вдалося досягнути їх істотної економії. Проте в цьому питанні є ще безліч резервів. Так, не всі артезіанські свердловини враховані. Структури, відповідальні за водопостачання, малоефективні і вимагають реформування.

Таблиця 1.31. Основні показники використання прісної води млн м³ в рік (Бюро статистики Молдови, 2013)

Показник	Рік							
	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012
Забір води, разом	852	854	885	861	865	851	847	850
В тому числі з підземних джерел	136	136	129	127	129	130	130	129
Споживання води	785	787	809	794	795	785	758	786
Втрати при транспортуванні	67	67	76	67	70	66	62	64
Скид забрудненої води	9	7	10	14	10	8	8	9
Скид нормативно чистої води	124	119	119	115	116	119	115	113

Таблиця 1.32. Водозабір з басейнів річок Дністер та Прут у 2012 р., млн м³ в рік (Бюро статистики Молдови, 2013)

Басейни річок	Забір, разом	Включаючи підземні води
Дністер	814,9	107,8
Прут	24,2	12,5

Література до підрозділу 1.2.3.7

- Назифов Ш.Г., 2012. Водные ресурсы Таджикистана. Душанбе.
- Мухаббатова Х., 2010. Проблемы водопотребления в Республике Таджикистан. Душанбе.
- Ca-Water info, 2013. Информация БВО “Сырдарья”, 2013.
- EEA, 2011. <http://www.eea.europa.eu/publications/european-waters-assessment-2012>
- UNECE, 2007. Безопасность плотин в Центральной Азии: создание потенциала и ре-гиональное сотрудничество, ООН, Женева. http://www.unece.org/fileadmin/DAM/env/water/publications/documents/Water_Series_Publication5_r.pdf
- UNECE, 2010. Второй Обзор результативности экологической деятельности Кыргызстана, Женева. <http://www.unece.org/?id=14802&L=2>
- UNECE, 2013. Национальный диалог по водной политике в Кыргызстане в сфере интегрированного управления водными ресурсами, 2013. Процесс и результаты за 2008–2013 годы. Бишкек. http://www.unece.org/fileadmin/DAM/env/water/meetings/NPD_meetings/2013/Kyrgyzstan/pb_rus.pdf
- EEA, 2012: The European environment — state and outlook 2010.
- NIVA, 2008. Exceedances of critical loads for acidification of surface water and soil and for nitrogen effects on vegetation in Norway 2002–2006, NIVA report 5697- 2008.
- Statistics Norway, 2009: Natural Resources and the Environment. Statistics Norway. <http://www.ssb.no/a/english/publikasjoner/pdf/sa109/sa109.pdf>.
- Издание Министерства мелиорации и водных ресурсов Республики Таджикистан Душанбе, 2010.
- Минприрод РФ, 2013: Государственный доклад “О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2012 году”. М., с. 15. <http://www.mnr.gov.ru/upload/iblock/cef/gosdoklad%20za%202012%20god.pdf>.

- Росстат, 2013. Российский статистический ежегодник. Стат. сб. М., с. 64. Состояние окружающей среды Республики Беларусь: нац. доклад / М-во природ. ресур. и окружающей среды Республики Беларусь, 2010, гос. науч. учр-е “Ин-т природопользования Нац. Академ. наук Беларуси”. Минск : Белтаможсервис, 150 с. http://www.minpriroda.gov.by/uploads/files/000597_79443_part_0.pdf.
- Коробов Р. и др., 2014. Уязвимость к изменению климата: Молдавская часть бассейна Днестра. Кишинев: Еко-TIRAS, 326 с. <http://eco-tiras.org/docs/ecotirasFinal-small.pdf>.
- UNECE, 2010. Национальный доклад Республики Молдова о выполнении Протокола ЕЭК ООН по проблемам воды и здоровья. http://www.unece.org/fileadmin/DAM/env/water/Protocol_reports/reports_pdf_web/Moldova_summary_report_rus.pdf
- Бюро статистики, 2013. Природные ресурсы и окружающая среда в Республике Молдова, статистический отчет за 2013 год. Кишинев: Национальное бюро статистики, 108 с.
- CA-Water info, 2011. 6-й Всемирный водный форум сессия “Вклад Центральной Азии в решение водных проблем на глобальном уровне”, Алма-Ата. <http://www.cawater-info.net/6wwf/pdf/ca-specific-priorities-targets-solutions.pdf>.
- UNECE, 2014. 3rd Environmental Performance Review of Republic of Moldova. <http://www.unece.org/index.php?id=35481>.