

Лекция 6

Геохимия речных вод

1. Баланс веществ в речных водах

Реки являются наиболее подвижной частью гидросферы с легкой изменчивостью химического состава вод в зависимости от целого ряда причин, таких как климатические и погодные условия, соотношение между атмосферным и грунтовым питанием, химический состав атмосферных вод, геологическое строение, состав пород водосборной площади и т. д.

Разнообразие ландшафтных условий водосборных площадей приводит к различию химического состава рек. Для того, чтобы более четко представить себе, как происходит формирование химического состава рек, обратимся к схеме баланса растворенных в них веществ, предлагаемой О. А. Алёкиным [6]

$$\Pi \text{ почв} + \Pi \text{ пор} + \Pi \text{ атм} + \Pi \text{ эол} + \Pi \text{ орг} = \text{Ри} + \text{Р эол} + \text{Р раст} + \text{X}.$$

В данной схеме левая часть равенства представляет собой сумму поступлений (Π) растворенных веществ на территорию речного бассейна, а в правой – расходная часть.

П почва – поступление с почвенными растворами;

П пор – вещества, выносимые из горных пород;

П атм – с атмосферными осадками;

П эол – вещества, привнесенные ветром;

П орг – вещества, образующиеся при минерализации или гумификации органических остатков.

Одновременно происходит убыль растворенных веществ, представленных в правой части равенства:

Р и – ионный вынос речными водами;

Р эол – вынос веществ с поверхности вод ветром;

P раст – поглощение растворенных веществ растительностью;

X – увеличение или убыль растворенных веществ в бассейне.

Значение членов этого уравнения определяется целым рядом условий, главными из которых являются климат, рельеф, геологическое строение и растительность.

Рассмотрим подробнее эти составляющие баланса.

Приход

Содержание солей в почвах и их характер определяются в значительной степени соотношением выпадения атмосферных осадков и испарения воды с поверхности. Следовательно, и величина P почв будет зависеть от этого соотношения, т. е. определяться климатическими условиями в пределах речного бассейна. Таким образом, в бассейнах с избыточным увлажнением содержание минеральных веществ в почвах пониженное, а, следовательно, и поступление их в реки (P почв) будет меньше, чем в бассейнах, находящихся в условиях засушливого климата.

Аналогична роль климата и при поступлении в реки веществ из пород, слагающих водосборный бассейн (P пор). Даже если площади водосборных бассейнов слагаются близкими по химическому составу породами, различия в количестве выпадающих метеоосадков являются главной причиной, определяющей различие в минерализации речной воды. Так, средняя минерализация р. Оби составляет около 200 мг/л, р. Иртыша 170 мг/л, а рек Ишима и Тобола водосборы которых расположены в пределах более засушливых районов, соответственно 970 и 1050 мг/л. Постоянная фильтрация воды в течение геологического периода способствовала формированию в гумидных районах толщи хорошо промытых пород, что в настоящее время создает условия для формирования слабо минерализованных поверхностных и грунтовых вод.

Влияние среднегодовой температуры. Высокие температуры способствуют увеличению испарения, а, следовательно, и капиллярному под-

нятию к поверхности более минерализованных почвенных и грунтовых вод, с одной стороны, и концентрированию солей в речной воде, – с другой. Это явление особенно четко проявляется в аридных областях. Кроме того, с увеличением температуры, как известно, ускоряется процесс химического выветривания горных пород, сопровождающийся выносом растворимых солей.

Таким образом, основными факторами, определяющими степень влияния пород на минерализацию и состав речных вод, являются:

- 1) промытость горных пород выше базиса эрозии;
- 2) интенсивность разбавления речной воды атмосферными осадками, т. е. увлажненность водосборной площади.

Поступление солей с атмосферными осадками (P_{atm}) неодинаково в различных районах и зависит от ряда причин, в частности от близости океана. Роль химического состава атмосферных вод в формировании состава речных вод наиболее ощутима в районах избыточного увлажнения, особенно сложенных устойчивыми к растворению водами изверженными и многолетнемерзлыми породами. Здесь основное поступление солей в реки происходит именно за счет атмосферных осадков.

Порг Органическое вещество отмирает и подвергается распаду и гумификации. Этот процесс зависит от увлажненности, температуры, степени аэрации, pH среды и т. д. Но не все минеральные соли, образующиеся в результате разложения органических веществ, уносятся стоком. Большая часть продуктов минерализации ассимилируется водными растениями. Таким образом, соотношение Порг и Раств оказывается весьма сложным и определяется различными физико-географическими условиями речных бассейнов.

Расход

Наиболее важный член расхода Ри – ионный сток. Абсолютные величины ионного стока рек колеблются в очень широких пределах и зависят от расхода рек и от концентрации в них ионов – рассчитывается по

формуле: $Ri = QC$, где Q – водный сток, C – концентрация ионов.

На величину Ri влияет размер реки, интенсивности эрозии почв и пород водосборного бассейна, интенсивность выветривания, степень засоления территории.

Установить знак X для любого речного бассейна достаточно трудно. Однако доказано, что для зон избыточного увлажнения X имеет отрицательное значение, т. е. происходит постепенная потеря солей в бассейне. В речных бассейнах районов недостаточного увлажнения, наоборот, наблюдается накопление солей.

2. Зональность вод по химическому составу

Выше было показано многообразие факторов, определяющих химический состав речных вод. Климатические условия являются решающими, поэтому климатическая зональность находит прямое отражение в химическом составе речных вод нашей планеты. Результатом этого является различие ионного состава речных вод по минерализации и соответственно составу ионных компонентов.

По величине минерализации О.А. Алёкин выделено четыре группы природных вод:

- 1) малая минерализация (до 200 мг/л);
- 2) средняя минерализация (200-500 мг/л);
- 3) повышенная минерализация (500-1000 мг/л);
- 4) высокая минерализация (>1000 мг/л).

По составу основных ионов согласно классификации Алекина могут быть выделены реки с преобладающими водами одного из трех классов: гидрокарбонатного, сульфатного, хлоридного и с определенной соответствующей группой по катионному составу – кальциевой, магниевой или натриевой. Наиболее широким распространением пользуются реки с гидрокарбонатным классом вод, а по катионному составу это преимущественно воды кальциевой группы. На территории СНГ бассейны таких рек занимают 83 % площади. В большинстве своем это воды малой

минерализации. Гидрокарбонатные воды средней минерализации имеют меньшее распространение. Наиболее редки из гидрокарбонатных воды с минерализацией более 1000 мг/л.

Второе место по распространенности в природе занимают реки с водой, относящейся к сульфатному классу и магний-натровой группы. Минерализация их обычно выше 500 мг/л. Реки с подобным составом вод приурочены к степной и полупустынной зонам. Общая площадь, занимаемая бассейнами этих рек, составляет примерно 3-4% речных бассейнов СНГ. Еще меньшее распространение на этой территории имеют реки с водами хлоридного класса. В катионном составе таких вод преобладает натрий. Минерализация вод хлоридного класса, как правило, выше 1000 мг/л.

Таким образом, климатические условия создают как бы общий фон, на котором развивается действие других факторов формирования гидрохимических особенностей речного бассейна. Пользуясь указанной выше классификацией О. А. Алёкина, можно выделить три географические зоны по преобладающим классам вод: гидрокарбонатного класса, сульфатного и хлоридного.

Зона вод гидрокарбонатного класса

Повсеместно приурочена к районам большой увлажненности с преимущественным развитием слабо минерализованных почв и сильно выщелоченных грунтов. По данным К. Ранкана и Т. Сахама [330], средняя минерализация рек гидрокарбонатного класса составляет 146 мг/л. Ниже приводится средний состав таких речных вод (в мг/л):

CO_3^{2-}	51,2	PO_4^{4-}	0,3	Na^+	8.4
SO_4^{2-}	17,7	SiO_2	17.1	K^+	3.1
Cl^-	8,3	Ca^{2+}	29,8	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	4
NO_3	1,3	Mg^{2+}	5,0		

На территории РФ воды гидрокарбонатного класса занимают север европейской части и большую часть Сибири и Дальнего Востока. Сюда

относятся все реки бассейнов Балтийского, Белого, Баренцева, Карского, Восточно-Сибирского, Охотского морей и моря Лаптевых. Сумма ионов в водах этих рек колеблется от 20 до 600 мг/л, в среднем по зоне 153 мг/л. В северной части минерализации, как правило, меньше, и возрастает к югу в азиатской части СНГ и юго-востоку в европейской РФ. Преобладающими ионами являются гидрокарбонат-ион и катион кальция, содержания их колеблются в пределах 100-300 и 5-50 мг/л соответственно. Распространение рек гидрокарбонатного класса на территории РФ помимо климатических условий объясняется также широким развитием многолетней мерзлоты, экранирующей влияние подземных вод. Это обстоятельство имеет решающее значение особенно для обширной территории Сибири. Кроме того, на большей части севера европейской части и Западной Сибири широко распространены хорошо промытые ледниковые отложения, что дополнительно способствует формированию слабо минерализованных вод гидрокарбонатного класса.

Роль геологического фактора. На общем фоне гидрокарбонатных вод местами выделяются реки с повышенным содержанием сульфатов и хлоридов магния или натрия. Повышенное содержание этих элементов в большинстве случаев объясняется развитием в бассейнах сноса более минерализованных осадочных пород, в том числе соленосных отложений, или выщелачиванием этих элементов из минерализованных магматических пород. В этом случае существенное значение в формировании химического состава приобретает геолого-минералогический фактор, под влиянием которого и происходит формирование азональных вод. Примеры рек, химический состав и минерализация которых на общем фоне слабо минерализованных гидрокарбонатных кальциевых вод являются азональными: Кама, Тура, Сев. Двина, Печенга, Вятка – реки омывающие территорию предуральского соленосного прогиба с широким распространением пермских отложений и сибирские реки – Лена, Н. Тунгуска, где широко распространены солоеносные отложения кембрия.

Зональность, обусловленная климатическими условиями и различными соотношениями тепла и влаги, наблюдается и на других континентах. Так, в Северной Америке к области наибольшей увлажненности приурочены к восточной атлантической части (коэффициент увлажнения 1), в этой же части континента преимущественно распространены реки гидрокарбонатного класса слабой минерализации. К ним относятся реки Трент, Оттава, Св. Лаврентия, Гудзон и др. В Южной Америке зона распространения рек гидрокарбонатного класса (реки Амазонка, Уругвай и др.) также совпадает с областью максимальной увлажненности. Общая минерализация вод в зоне рек гидрокарбонатного класса в США и Канаде изменяется от 20 до 500 мг/л, постепенно увеличиваясь к западу (средняя минерализация 141 мг/л; на Аляске – от 23 до 270 мг/л, средняя 159 мг/л). Содержание гидрокарбонат-иона колеблется в пределах 20-230 мг/л (США) и 11-130 мг/л (Аляска), преобладающим катионом является кальций. Так же как и на территории СНГ, здесь отмечается некоторое нарушение зональности, обусловленное литолого-геохимическими особенностями пород водосборных площадей. Так, наибольшее различие в минерализации рек бассейна р. Св. Лаврентия наблюдается между притоками, дрениирующими слабо минерализованные, устойчивые к выветриванию породы Канады (минерализация вод не превышает 500 мг/л), и притоками из районов распространения осадочных пород к югу от Великих Озер (общая минерализация вод колеблется от 100 до 500 мг/л).

Реки бассейна Атлантического побережья характеризуются гидрокарбонатным кальциевым составом с несколько повышенным количеством ионов хлора и натрия в результате привноса их из океана с осадками и пылью.

Зона развития сульфатных вод на земном шаре имеет гораздо меньшее распространение. Она приурочена к районам слабого и неустойчивого увлажнения. На территории РФ эта зона расположена на юге Европейской части и Западной Сибири и совпадает с районами распространения степей и

частично полупустынь. Наиболее характерна для этих рек повышенная, а иногда высокая минерализация. В Северной Америке, где за счет меридиональной орографии четко проявлена климатическая секторность, зона сульфатных вод расположена не к югу как у нас, а к западу от зоны гидрокарбонатных вод и занимает территорию бассейнов рек Сакрамент, Огайо, Рио-Гранде, Пекос и др.

В Южной Америке зона сульфатных и гидрокарбонатно-сульфатных вод также совпадает с районами невысокой увлажненности ($K_{увл} = 0,33-0,55$) По катионному составу эти воды преимущественно кальциевые, иногда значительно возрастает содержание натрия.

Зона распространения рек с водами хлоридного класса занимает еще меньшую площадь. В СНГ она составляет около 7% площади всех бассейнов это преимущественно степные районы и полупустыни. Преобладающими катионами в водах хлоридного класса являются ионы натрия. Минерализация этих вод, как правило, высока – выше 1000 мг/л

Есть и исключения из общего правила. Реки со значительным содержанием хлоридов, но при этом сравнительно невысокой минерализации встречены в Австралии. Считается, что в данном случае основным источником поступления в реки хлористого натрия являются атмосферные осадки, на химический состав которых оказывает влияние океан.

Воды рек всех речных бассейнов характеризуются некоторой изменчивостью химического состава во времени, вариации зависят от изменения количества выпадающих осадков, условий таяния снега, преобладающего источника питания и т. д. Приведенные выше данные являются усредненными и рассчитаны по многолетним наблюдениям. Они отражают наиболее общие закономерности распределения химических элементов и минерализации в речных водах.

3. Микроэлементы в речных водах

Концентрация их в водах измеряется единицами и десятками микрограмм

в литре. Однако с точки зрения использования биосферой микроэлементы играют чрезвычайно важную роль. Одни из них жизненно необходимы для растений, животных и человека, другие уже в ничтожных количествах оказывают губительное действие на все живое, третий же – в малых количествах необходимы для жизни, а в больших – губительны. В последние годы в связи с развитием геохимических методов поисков месторождений полезных ископаемых, а также со все возрастающими масштабами загрязнения природных вод производственными стоками экологами все большее внимание уделяется изучению микроэлементов в природных водах, их геохимии и характеру распределения.

Малая концентрация в естественных условиях микроэлементов в водах определяется целым рядом факторов:

- 1) низкое содержание микроэлементов в породах литосферы;
- 2) низкая растворимость природных минералов, содержащих эти элементы;
- 3) влияние ионного состава воды (особенно величин pH и Eh) на устойчивость химических элементов в природных растворах;
- 4) адсорбция различными сорбентами;
- 5) извлечение элементов из вод бактериями и живыми организмами.

Существенное влияние на содержание микроэлементов и соотношение между ними в природных водах оказывают растения. Они усваивают в заметных количествах необходимые им элементы, такие как медь, железо, молибден, фосфор и др. Отмывая, растения отдают усвоенные элементы почвам, из которых они снова поступают в воды. Ряд элементов (фтор, иод и др.) накапливаются в отдельных провинциях в результате биогенной аккумуляции, однако такое влияние растений не имеет зонального характера, а проявляется лишь на отдельных участках, там, где в составе растительных группировок развиты растения, склонные к селективной концентрации элементов.

Существенного различия в содержании микроэлементов в

растворенном виде в реках с различным классом химического состава вод не наблюдается. Как правило, значительно возрастает количество веществ, переносимых во взвешенном состоянии в реках сульфатного и гидрокарбонатно-сульфатного классов.

Некоторое увеличение концентраций микроэлементов в водах небольших рек наблюдается в районах месторождений или на участках разгрузки подземных вод, дренирующих месторождение. Абсолютные значения содержаний этих элементов в водах сравнительно невелики, но они резко выделяются на фоне вод, находящихся вне зоны влияния рудных участков. Чрезвычайно высокие содержания микроэлементов, о которых будет сказано ниже, обнаруживаются в водах, загрязненных стоками промышленных предприятий. Часто эти концентрации бывают опасны для человека, животных, рыб и растений.

4. Сток растворенных веществ

Под этим понимается количество неорганических и органических веществ, находящихся в растворе в ионно-молекулярном и коллоидном состоянии. Солевой сток определяется размером водного стока и содержанием растворенных веществ. Количество выносимых водой солей огромно. По данным О. А. Алёкина, оно составляет для территории СНГ 384 млн. т в год, в том числе в океан 276 млн. т (72%), в бессточную область 108 млн. т (28% Исследования Т. Х. Колесниковой и Г. С. Коновалова [150-151] показали, что величина выноса в океан реками с территории СНГ составляет(в т/год): брома 56200; йода 22650; меди 43230; цинка 132830. В Арало-Каспийский бессточный бассейн выносится (т/год): брома 15940; йода 3220; меди 5210; цинка 12 880. Река Дунай выносит в Черное море (т/год): брома 7820; йода 2940; меди 1250 и цинка 4770.

Приведенный выше обзор химического состава речных вод, формирующихся в естественных условиях, показывает, что, несмотря на большое разнообразие в их составе, средние содержания элементов характеризуются довольно устойчивым равновесием, свойственным для

данной речной системы, сформировавшейся в геологический период времени.

5. Геохимия донных отложений

Тонкие взвешенные неорганические и органические частицы твердого вещества являются неотъемлемой составной частью поверхностных водотоков. Будучи хорошими сорбентами, тонкодисперсные частицы несут в себе двойную геохимическую информацию. Во-первых, они характеризуют породы и почвы в бассейне сноса, частью которых являются. Во-вторых, адсорбируя из воды растворенные микроэлементы, тонкодисперсные частицы могут служить четким показателем присутствия аномальных концентраций микроэлементов в водах.

Подобные свойства илисто-глинистой фракции переносимого водами материала уже в течение ряда лет успешно используются при геохимических поисках месторождений полезных ископаемых (метод «донных осадков», или «потоков рассеяния»). Этот метод основан на том, что месторождения руд тех или иных металлов, расположенные в бассейне сноса водотока, в процессе разрушения под воздействием агентов выветривания «загрязняют» донные осадки водотока ионами металлов и сопровождающих их химических элементов, сконцентрированными в рудах. Отбирая пробы илисто-глинистой фракции донных осадков рек и ручьев и зная оценки параметров фонового распределения микроэлементов в донных осадках, можно путем сравнения выделить участки водотоков с аномальным распределением микроэлементов. Следуя за аномальными концентрациями в пробах вверх по течению водотока, геохимики-поисковики в конечном итоге выявляют источник контаминации вод и донных осадков, даже если последний скрыт под почвами или наносами.

В поисковой геохимии накоплен обширный фактический материал о фоновом распределении микроэлементов в донных осадках, который может быть использован в качестве критерия при оценке степени загрязненности поверхностных водотоков и озер не только в результате естественных

причин, но и в связи с деятельностью человека.

Фоновые содержания микроэлементов в илисто-глинистой фракции донных осадков поверхностных водотоков близки содержаниям этих элементов в глинах.