

ХИМИЧЕСКИЙ БАЛАНС ВЕЩЕСТВ В ВОДНОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ ЦИМЛЯНСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА

Рассмотрен химический баланс веществ в водной составляющей Цимлянского водохранилища в 2001-2009 гг.

Проведена сравнительная характеристика источников пополнения и расходования ресурсов водохранилища, а также внутриводоемных процессов. Проанализированы взаимосвязи между основными составляющими химического баланса.

Введение

Формирование гидрохимического режима любого водоема происходит в результате поступления в него веществ извне с атмосферными осадками, поверхностным и подземным стоком, а также вследствие внутриводоемных процессов (абразии берегов, продукции, деструкции, седиментации и диффузии из донных отложений) и антропогенного влияния. Для оценки взаимосвязей водоема и окружающей его природной среды часто используют метод химического баланса. При этом рассчитывают количество вещества, поступающего от всех внешних источников, и сравнивают его с выносом из водоема. По разности прихода и расхода получают невязку баланса, включающую в себя аккумуляцию ингредиентов в водной фазе и трансформацию их в результате внутриводоемных процессов. Аккумуляция в водной фазе связана с увеличением или уменьшением запаса вещества в водохранилище при изменении его объема за расчетный период. Внутриводоемная трансформация соединений обусловлена их участием в продукционно-деструкционных, седиментационных и диффузионных процессах.

Целью данной работы является идентификация с помощью балансового метода материальных потоков и внутриводоемных процессов, вносящих наибольший вклад в формирование гидрохимического режима Цимлянского водохранилища (ЦВ). Были рассмотрены химические балансы водной

Е.И. Шаврак*,

кандидат технических наук, доцент кафедры инженерной экологии Волгодонского инженерно-технического института, ФГАОУ ВПО Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»

Л.Н. Фесенко,

доктор технических наук, заведующий кафедрой водного хозяйства предприятий и населенных мест, ГОУ ВПО Южно-Российский государственный технический университет

И.А. Генераленко,

ведущий специалист отдела водопользования, ФГУ Управление водными ресурсами Цимлянского водохранилища

составляющей ЦВ за 2001-2009 гг. При этом использована официальная информация Цимлянской гидрометеообсерватории – подразделения ГУ «Ростовский ЦГМС-Р» (сведения о водных балансах ЦВ), ФГУ Управление водными ресурсами Цимлянского водохранилища (УВРЦВ) (данные о составе водных стоков, количественные характеристики абразийных процессов), ФГУ Государственная станция агрохимической службы «Цимлянская» (сведения о составе почвы, поступающей в воду ЦВ вследствие абразии берегов). Поступление веществ с атмосферными осадками, выпадающими на поверхность ЦВ, рассчитано по составу осадков на Европейской территории России [1]. Из-за отсутствия информации о составе испарений с поверхности водоема потери ингредиентов в их составе не учитывались.

Материалы и методы исследования

Втабл. 1 приведены количественные характеристики основных входящих и выходящих из ЦВ материальных потоков за 2001-2009 гг.

В соответствии с [2] в состав приходных статей водного баланса ЦВ включены: общий приток воды к водохранилищу и осадки на зеркало водохранилища. К расходным статьям относятся: безвозвратные отъемы воды из водохранилища на нужды водохозяйственного комплекса (ВХК), потери воды на испарение с поверхности водохранилища, переброска стока в другие бассейны, поступление воды в нижний бьеф, в том числе фильтрация через основание, берега, плотину гидроузла и неплотности затворов водосбросных сооружений, сбросы через турбины гидроэлектростанции и подача воды через судоводные шлюзы. В случае расхождения статей водного баланса за период фактической эксплуатации водохранилища такое расхождение, согласно [2], указывалось как неуч-

* Адрес для корреспонденции: npi-ecology@rambler.ru

Таблица 1

Количественные показатели материальных потоков, формирующих гидрохимический режим ЦВ

Материальный поток	Характеристики потоков								
	Годы								
	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009
	Приход воды, км ³ в год								
р. Дон	16,9	15,9	21,2	21,8	25,0	25,1	18,0	18,6	13,1
Боковая приточность	0,60	0,7	2,2	1,2	0,9	0,8	0,4	0,7	0,5
Осадки	1,4	1,1	1,1	1,6	1,3	1,0	0,9	1,0	1,1
Сбросы предприятий	0,011	0,011	0	0,011	0,012	0,013	0,012	0,015	0,014
Итого:верхний бьеф	18,9	17,7	24,5	24,6	27,2	26,9	19,3	20,3	14,7
Масса смываемого в водохранилище слоя плодородной почвы, тыс.т/год									
Абразия берегов	604	236	321	691	275	75	204	269	59
Расход воды, км ³ в год									
Поверхностный сток через ГЭС	13,6	12,8	14,8	16,7	18,9	17,3	12,7	12,0	10,4
Расходы на шлюзование	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Потери на фильтрацию	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Испарение	2,1	2,0	2,0	2,4	2,4	2,7	2,7	2,1	2,2
Нужды ВХК	1,9	2,1	2,1	1,9	1,8	1,8	1,9	2,0	1,9
Переброска стока в другие бассейны	0,4	0,4	0,3	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Итого:нижний бьеф	19,1	18,5	20,4	22,6	24,7	23,4	18,9	17,7	16,1
Неучтенные статьи водного баланса, в т.ч	-0,2	-0,8	4,1	2,0	2,5	3,5	0,4	2,6	-1,4
Изменение объема воды в чаше водоема ($\Delta V_{ЦВ}$)	-0,3	-1,4	2,0	-0,2	0,1	0,6	-1,8	0,9	-2,8
Невязка баланса в объеме	0,1	0,6	2,1	2,2	2,4	2,9	2,2	1,7	1,4
Невязка баланса в объеме,%	1	3	9	9	9	11	11	8	10

тенные статьи водного баланса. Если учтенные приходные статьи баланса превышали расходные, расхождение водного баланса имело положительное значение, и отрицательное значение, если расходные статьи превышали приходные. Согласно официальной информации о водном балансе ЦВ, неучтенные статьи включали в себя изменение объема воды в чаше водохранилища и невязку баланса.

Ориентировочную массу ежегодно смываемой в водохранилище из-за абразии берегов плодородной почвы определяли по формуле:

$$M_k = L \times n_k \times h \times \rho ,$$

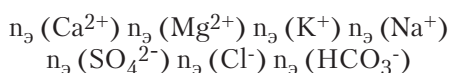
где M_k - масса почвы, поступившей в ЦВ с продуктами абразии берегов в k-й год, тонн; L – общая протяженность береговых склонов ЦВ, подверженных переформированию (согласно «Схеме первоочередных мероприятий по берегоукреплению Цимлянского водохранилища», разработанной АО «Южгипроводхоз» в 1993 г., равна 165000 м); n_k - средняя

величина движения бровки коренного берега ЦВ за k-й год, м; h - ориентировочная высота ежегодно смываемого в ЦВ слоя плодородной почвы, принята за 1 м; ρ – плотность смываемой почвы, равна 1,2 т/м³.

Программа наблюдений за составом воды, осуществляемая в аккредитованной гидрохимической лаборатории ФГУ УВРЦВ, включает в себя отбор проб воды на акватории ЦВ и в его притоках во все основные фазы водного режима и определение в них более 40 ингредиентов. При оценке химического баланса ЦВ нами учитывались минеральные и органические вещества, биогенные элементы, тяжелые металлы. В качестве характеристики их содержания в воде рассматривались усредненные за соответствующий год концентрации.

В группу минеральных веществ входили сульфаты, хлориды и гидрокарбонаты кальция, магния, натрия, калия. В целях обеспечения адекватности балансовых расчетов по минеральным веществам предварительно осуществлялась проверка выполнения урав-

нения электронейтральности для основных ионов:



Невязка баланса основных ионов при этом была незначительна и составляла в среднем 6 %, что может быть объяснено погрешностями применяемых методов анализа. Общее содержание минеральных веществ (Σ и, мг/дм³) находили путем сложения концентраций основных ионов:

$$\Sigma\text{и} = C_{\text{Ca}^{2+}} + C_{\text{Mg}^{2+}} + C_{\text{K}^{+}} + C_{\text{Na}^{+}} + C_{\text{SO}_4^{2-}} + \\ + C_{\text{Cl}^{-}} + C_{\text{HCO}_3^{-}}$$

Концентрацию органического вещества ($C_{\text{ОВ}}$) рассчитывали на основании величины химического потребления кислорода (ХПК), определенной бихроматометрическим методом [3]:

$$C_{\text{ОВ}} = 0,75 \text{ ХПК, мг/дм}^3$$

В группе биогенных элементов учитывали азот минеральный ($N_{\text{мин}}$) и фосфор минеральный ($P_{\text{мин}}$). Их концентрации (мг/дм³) определяли по формулам:

$$C(N_{\text{мин}}) = 14 * \left(\frac{C_{\text{NH}_4^{+}}}{18} + \frac{C_{\text{NO}_3^{-}}}{62} + \frac{C_{\text{NO}_2^{-}}}{46} \right) \\ C(P_{\text{мин}}) = 31 * \frac{C_{\text{PO}_4^{3-}}}{95},$$

где $C_{\text{NH}_4^{+}}$, $C_{\text{NO}_3^{-}}$, $C_{\text{NO}_2^{-}}$, $C_{\text{PO}_4^{3-}}$ - содержание в воде ионов аммония, нитратов, нитритов и фосфатов, мг/дм³, соответственно.

Таблица 2

Качественные показатели основных материальных потоков ЦВ(2001-2009 гг)

Содержание ингредиентов в водной фазе, мг/дм ³							
Материальный поток	Σ и	ОВ	Биогенные элементы		Тяжелые металлы		
			$N_{\text{мин}}$	$P_{\text{мин}}$	Fe(общ)	Mn^{2+}	медь
р. Дон (верхний бьеф)	552±13	24,3±3,4	0,59±0,22	0,05±0,01	0,08±0,02	0,07±0,02	0,002±0,001
притоки, в т.ч. Аксай Курмоярский	2788±195	26,6±4,2	0,52±0,21	0,025±0,012	0,06±0,02	0,18±0,04	0,002±0,001
Аксай Есауловский	2736±220	25,7±4,3	0,49±0,17	0,022±0,006	0,08±0,03	0,13±0,03	0,002±0,001
Чир	830±110	27,8±8,4	0,44±0,16	0,07±0,01	0,06±0,02	0,07±0,02	0,002±0,001
Осадки	32±2	-	1,26±0,2	-	-	-	-
Сбросы предприятий	550±150	38,8±5,7	2,33±0,5	0,17±0,05	0,45±0,1	0,34±0,15	0,007±0,002
Сток воды в нижнем бьефе	476±24	23,3±3,9	0,29±0,11	0,03±0,01	0,05±0,02	0,03±0,01	0,002±0,001
Содержание водорастворимых форм ингредиентов в смываемой плодородной почве, мг/кг							
Абразия берегов	27030±2090	-	5,37±1,82	6,52±2,1	630±105	10±2,7	0,13±0,06

Группа тяжелых металлов представлена ингредиентами, содержание которых в рассматриваемых водотоках наиболее значительно: марганцем двухвалентным, железом общим и медью. В табл. 2 приведены усредненные за 2001-2009 гг. концентрации веществ, учитываемых при составлении химического баланса ЦВ. В связи с отсутствием информации о содержании в осадках органических веществ, минерального фосфора, тяжелых металлов, а также концентрации органических веществ в продуктах абразии берегов в соответствующих ячейках имеются прочерки.

Результаты и их обсуждение

Целью идентификации источников, вносящих наиболее существенный вклад в формирование гидрохимического режима ЦВ в течение рассматриваемого периода (2001-2009 гг.), нами рассматривались усредненные за эти 9 лет характеристики химического баланса (табл. 3).

Химический баланс водоема включает две составные части: приходную, рассчитываемую по притоку в водохранилище, и расходную, определяемую по истоку из водоема. В приходной части более 90 % вклада минеральных, органических веществ, биогенных элементов и тяжелых металлов дает поверхностный сток р. Дон. Необходимо отметить поступление в водохранилище с осадками соединений азота, которое составляет около 10 % от всего поверхностного притока (рис. 1 а). Вклад остальных источников в химический баланс незначителен.

Наиболее существенными направлениями расходования ресурсов ЦВ являются сток через ГЭС и безвозвратный забор воды на нужды ВХК (рис. 1 б). Их доля в расходной

Таблица 3

Элементы химического баланса ЦВ (2001-2009 гг.)

Элемент баланса	Вода, млрд. тонн /год	Растворенные ингредиенты, тонн в год						
		Σи	ОВ	Биогенные элементы		Тяжелые металлы		
				Нмин	Рмин	Fe(общ)	Mn ²⁺	медь
Приход								
р. Дон	19515	10772904	487900	11944	992	1444	1381	33
Боковая приточность	878	1197841	24083	405	50	61	87	1,2
Осадки	1158	37056	-	1459	-	-	-	-
Сбросы предприятий	11	6111	323	26	1,9	5	3,8	0,08
Переформирование берегов	-	1642	-	0,4	0,4	38	0,6	0,01
Итого	21562	12015554	512306	13834	1044	1548	1472	34,29
Расход								
Поверхностный сток через турбины ГЭС	14357	6791003	341841	4164	414	660	490	24
Расходы на шлюзование	160	76284	3744	46	4	7	5	0,3
Потери на фильтрацию	944	448047	22049	274	27	43	32	1,7
Испарение	2290							
Забор воды на народнохозяйственные нужды	1921	914621	44405	561	56	90	63	3,6
Переброска стока в другие бассейны	325	154174	7573	83	10	15	10	0,6
Итого	20000	8384129	419612	5128	511	815	600	30
Невязка								
Аккумуляция в водной фазе	-311	-165056	-5499	-34	-13	-31	-17	-0,64
Внутриводоемная трансформация	1873	3796481	98193	8740	546	764	889	4,93
ВСЕГО	1562	3631425	92694	8706	533	733	872	4,29

части составляет, соответственно, 70-80 и 8-10 % по всем ингредиентам. Следует отметить значительные потери воды с испарением, составляющие в среднем за рассматриваемый период 11,5 % от прихода воды в водоем.

По всем ингредиентам получена невязка между приходной и расходной частями баланса, варьируемая для разных веществ от 7 до 60 %. Она обусловлена как аккумуляцией ингредиентов в водной фазе, так и трансформацией их в результате внутриводоемных процессов. Поскольку для рассматриваемого периода характерно несущественное уменьшение объема воды в чаше водоема ЦВ, равное, в среднем, 1,4 %, основной вклад в невязку вносят внутриводоемные процессы. При их рассмотрении можно выделить ряд закономерностей. Так, за счет внутриводоемных процессов (седиментации, биохимического окисления) происходит уменьшение содержания минеральных и органических веществ, биогенных элементов и тяжелых металлов в воде водохранилища. Степень трансформации минеральных и органических веществ, а также меди равна 15-30% (рис. 1 в).

В то же время для биогенных элементов, марганца и железа общего она в 2-3 раза больше и составляет 50-60 %. Причина трансформации биогенных элементов заключается в том, что ЦВ – эвтрофный водоем и в нем активно протекают продукционно-деструкционные процессы. В результате происходит интенсивное потребление азота и фосфора.

Уменьшение концентрации железа и марганца в воде ЦВ по сравнению с водой речного стока р. Дон наблюдается преимущественно в верховьях водохранилища, в районе впадения в ЦВ наиболее крупного притока – р. Чир [4].

Снижение содержания марганца двухвалентного в природных водах происходит в результате его окисления до MnO_2 , выпадающего в осадок. Железо общее в поверхностных водах находится обычно в растворенной и коллоидной формах. Растворенное железо представлено соединениями Fe(II). В результате окисления они переходят в соединения Fe(III), которые, гидролизуясь, выпадают в осадок в виде $Fe(OH)_3$. При $pH \geq 8.0$ основной формой трехвалентного железа является коллоидная, в виде $Fe(OH)_3$ и комплексов с органическими веществами.



Коллоидные системы в природных водах, как правило, агрегативно устойчивы. Потеря устойчивости, сопровождающаяся коагуляцией (слипанием частиц и последующим выпадением их в осадок), может происходить при смешении водных масс с разным гидрохимическим режимом. Интенсивность коагуляции зависит от цветности, рН смешиваемых вод, а также от содержания в них взвешенных частиц. Нами проверены взаимосвязи между соответствующими показателями р. Дон, р. Чир и воды, аккумулированной в ЦВ. Установлено, что определяющим для коагуляции фактором является соотношение рН смешиваемых масс. Чем больше рН воды в р. Дон по сравнению с другими

Ключевые слова:

химический баланс, сравнительная характеристика, внутриводоемные процессы, взаимосвязи между материальными потоками

смешиваемыми водными массами, тем эффективнее происходят процессы самоочищения воды ЦВ от марганца и железа [4].

Медь в природных водах вступает в реакции комплексобразования с гуминовыми веществами, образуя растворимые, достаточно устойчивые соединения, способные мигрировать в водных массах. Этим объясняется ее относительно низкая степень трансформации (рис. 1 в).

Количественные и качественные показатели основных материальных потоков, формирующих химический баланс ЦВ (табл. 1 и 2), свидетельствуют об их изменчивости. Нами проанализированы взаимосвязи между ежегодными характеристиками учитываемых потоков.

В их качестве рассматривались валовые показатели суммарного прихода (M_i^P) и внутриводоемной трансформации (M_i^T) ингредиентов (т/год). В связи с небольшим количеством наблюдений (9 лет) использовали непараметрический метод коэффициента ранговой корреляции Спирмена. По значению коэффициентов корреляции (r) условно оценивали силу связи между показателями: $r \leq 0,4$ - слабая связь; $0,4 \leq r \leq 0,7$ - умеренная связь, $r \geq 0,7$ сильная связь [5]. В табл. 4 приведены значения коэффициентов Спирмена.

Как видно из данных табл. 4, существуют сильные положительные корреляции между ежегодными валовыми показателями суммарного прихода и внутриводоемных преобразований минеральных, органических веществ и марганца. На основании этого можно сделать следующие выводы. Во-первых, существуют генетически сходные источники поступления вышеупомянутых ингредиентов в поверхностные воды. К наиболее вероятным таким источникам относятся почвы. Во-вторых, интенсивность внутриводоемных процессов аккумуляции органоминеральных веществ и марганца тем выше, чем больше этих ингредиентов приходит с речным стоком. Следует отметить наличие сильных отрицательных связей между показателями прихода и трансформации меди и других веществ, что может быть гипотетически объяснено особенностями физико-химических процессов, протекающих при поступлении соединений меди в поверхностные воды и при их внутриводоемных превращениях.

Корреляции показателей биогенных элементов и железа с показателями других ингредиентов характеризуются слабой и умеренной связями, что указывает на наличие других значимых источников формирования состава речной воды помимо почвы.

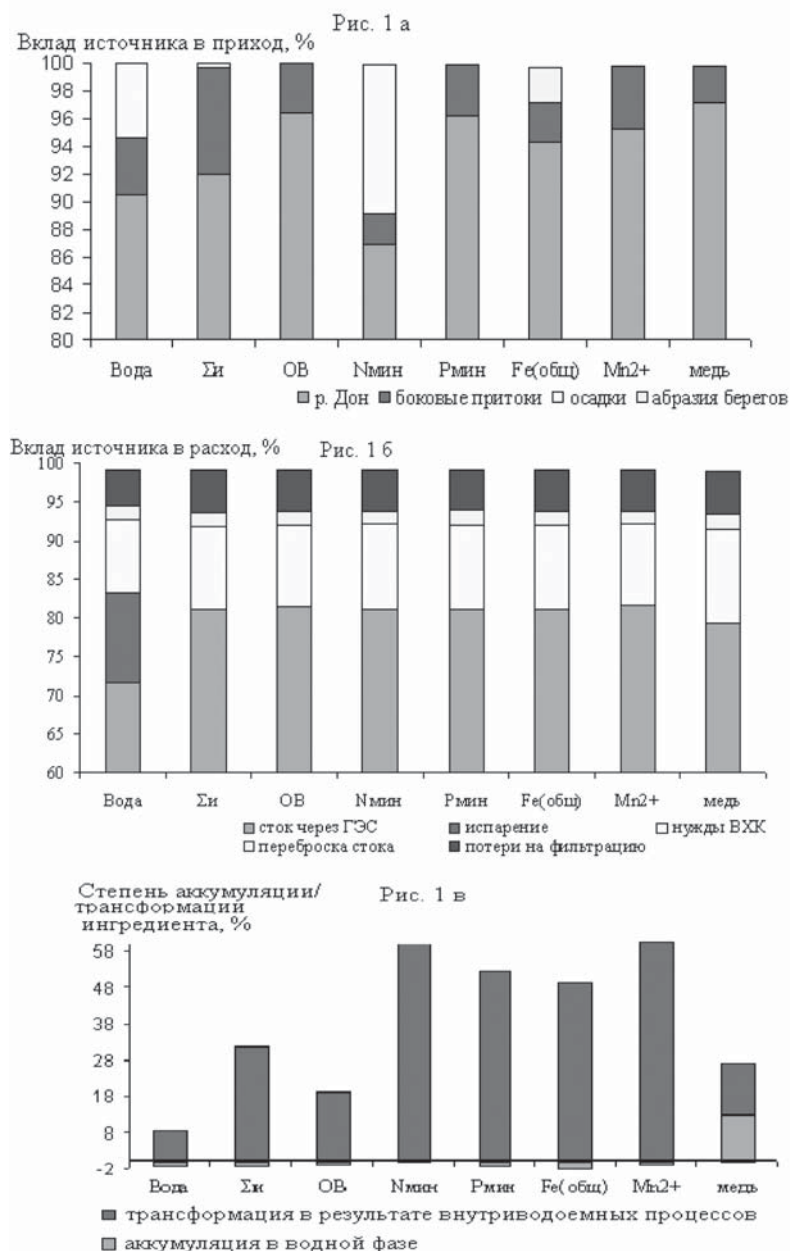


Рис. 1. Элементы химического баланса ЦВ, усредненные за 2001-2009 гг.

Таблица 4

Коэффициенты корреляции Спирмена между годовыми валовыми характеристиками потоков ингредиентов

	$M_{\Sigma И}^{II}$	M_{OB}^{II}	$M_{N_{мин}}^{II}$	$M_{P_{мин}}^{II}$	M_{Fe}^{II}	M_{Mn}^{II}	M_{Cu}^{II}	$M_{вода}^{II}$
$M_{\Sigma И}^{II}$	1	0,9	0,3	0,6	0,4	0,6	-0,9	0,9
M_{OB}^{II}	0,9	1	0,2	0,5	0,2	0,8	-0,8	0,9
$M_{N_{мин}}^{II}$	0,3	0,2	1	0,3	0	0	0,1	0,3
$M_{P_{мин}}^{II}$	0,6	0,5	0,3	1	0,6	0,4	-0,5	0,6
M_{Fe}^{II}	0,5	0,2	0	0,6	1	-0,1	-0,6	0,5
M_{Mn}^{II}	0,6	0,8	0	0,4	-0,1	1	-0,5	0,6
M_{Cu}^{II}	-0,9	-0,8	0,1	-0,5	-0,6	-0,5	1	-0,9
$M_{\Sigma И}^{T}$	0,9	0,9	0,3	0,6	0,5	0,6	-0,9	0,9
M_{OB}^{T}	0,8	0,9	0,1	0,5	0,3	0,6	-0,6	0,7
$M_{N_{мин}}^{T}$	0,2	0,1	0,9	0,3	0,2	-0,2	0,1	0,3
$M_{P_{мин}}^{T}$	-0,2	-0,5	0,2	0,5	0,4	-0,6	0,0	0,2
M_{Fe}^{T}	0,0	0,3	0,1	0,3	0,5	0,1	0,0	0,3
M_{Mn}^{T}	0,5	0,6	-0,1	0,5	-0,1	0,7	-0,3	0,4
M_{Cu}^{T}	0,2	0,1	0,9	0,4	0,1	-0,3	0,6	-0,7

Заключение

Проведенные расчеты химических балансов ЦВ за 2001-2009 гг. показали, что в приходной части более 90 % вклада минеральных, органических веществ, биогенных элементов и тяжелых металлов дает поверхностный сток р. Дон. Наиболее существенными направлениями расходования ресурсов ЦВ являются сток через ГЭС и безвозвратный забор воды на нужды ВХК. Их доля в расходной части составляет, соответственно, 70-80 и 8-10 %.

По всем ингредиентам получена невязка между приходной и расходной частями баланса, варьируемая для разных веществ от 7 до 60 %. Основной вклад в нее вносят внутриводоемные процессы. Степень внутриводоемной трансформации минеральных, органических веществ и меди варьирует в диапазоне 15-30 %, для биогенных элементов, марганца и железа - 50-60 %.

Существование сильных положительных корреляций между ежегодными валовыми показателями суммарного прихода и внутриводоемной трансформации минеральных, органических веществ и марганца свидетельствует, с одной стороны, о наличии генетически сходных источников поступления вышеупомянутых ингредиентов в поверхностные воды, с другой – о зависимости интенсивности внутриводоемных процессов от нагрузки ингредиентов на водоем.

Литература

1. Обзор состояния и загрязнения окружающей среды в Российской Федерации за 2008 г. М.: Росгидромет, 2009. 184 с.
2. Приказ Минприроды РФ от 26 Января 2011 г. N 17 "Об утверждении Методических указаний по разработке правил использования водохранилищ" (Зарегистрировано в Минюсте РФ 04.05.2011 N 20655).
3. РД 52.24.421-2007. Химическое потребление кислорода в водах. Методика выполнения измерений титриметрическим методом. Ростов-на-Дону: ГУ «Гидрохимический институт», 2007. 13 с.
4. Шаврак Е.И. Тяжелые металлы в Цимлянском водохранилище / Е.И. Шаврак, И.А. Генераленко // Безопасность жизнедеятельности. 2011. № 1. С. 42-48.
5. Вараксин А.Н. Статистические модели регрессионного типа в экологии и медицине. Екатеринбург: Изд-во «Гощицкий», 2006. 256 с.

E.I. Shavrak, L.N. Fesenko, I.A. Generalenko

WATER CHEMICAL BALANCE OF TSIMLYANSK WATER RESERVOIR

Water chemical balance of Tsimlyansk water reservoir in the period of 2001-2009 years has been observed. The comparative description of feeders and runoffs of water

reservoirs was carried out. The basic relationships between the main components of the chemical balance have been analyzed.

Key words: chemical balance, comparative characteristic, interrelations between material flows