

Тема 5. Химико-экологические проблемы гидросферы

Вода – важнейший для человечества природный ресурс

Вид природного ресурса	Мировое потребление, млрд. т/год
Вода	5000
Горючие полезные ископаемые, суммарно	14
Железо	3,3
Древесина	1,8
Цемент	4
Продукты питания (оценочно)	6

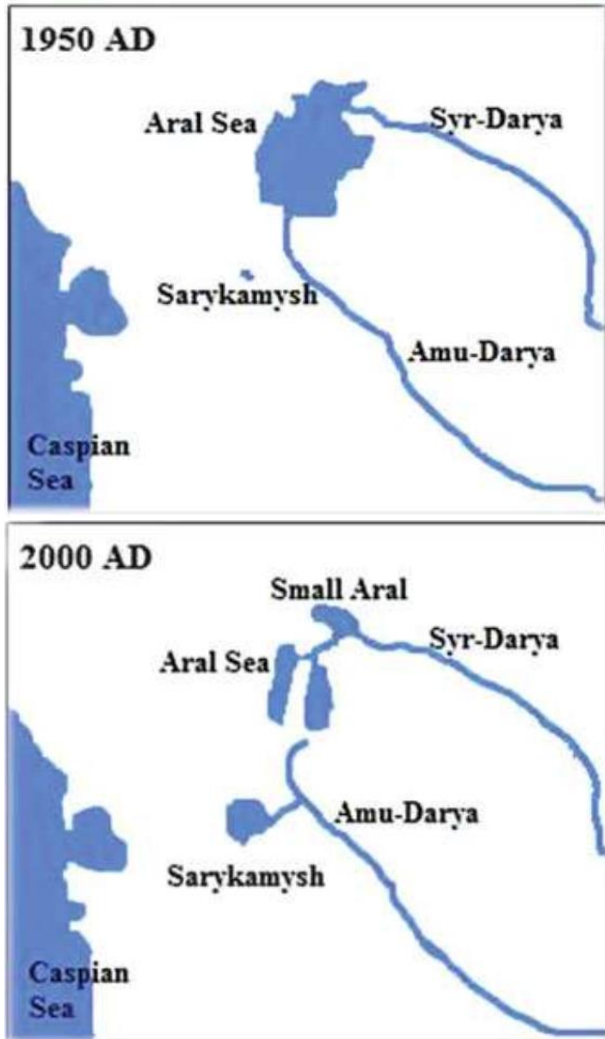
Мировое водопотребление по разным видам деятельности на 2000 г. (По И.А.Шикломанову)

Вид деятельности	Водопотребление куб. км в год
Сельское хозяйство	3250
Промышленность	1280
Коммунальное хозяйство	441
Водохранилища (испарение с поверхности)	220
Всего	5190

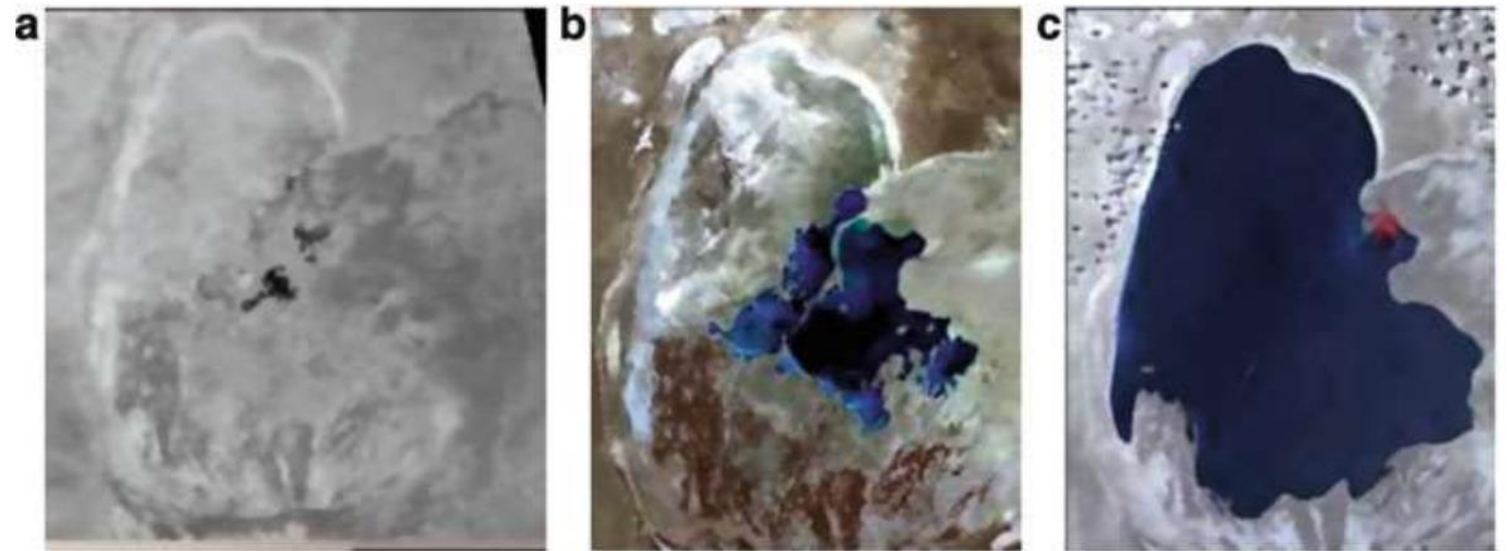
Структура водопотребления в сельском хозяйстве

Вид деятельности	Водопотребление, %
Орошение	81,4
С/х-водоснабжение (животноводство)	5,3
Хозяйственно-питьевое	4,6
Производственные	2,0
Прочие	7,1

Дренаж орошаемых земель – необходимое условие функционирования оросительных систем в засушливом климате



Изменение гидрографических систем Центральной Азии [Orlovsky et al., 2014] – 2000 г.



Изменение акватории Сарыкамышского озера по данным космических съемок: а – 1962 г.; б – 1973 г.; с – 2000 г.

Соленость воды в Сарыкамышском озере превысила 11 ‰

Городские сточные воды

```
graph TD; A[Городские сточные воды] --> B[Ливневые стоки и снег]; A --> C[Хозяйственно-бытовые (коммунальные) сточные воды]; A --> D[Промышленные стоки];
```

Ливневые стоки и снег

Обычно достаточно механической очистки

Хозяйственно-бытовые (коммунальные) сточные воды

Обязательна биологическая очистка

Промышленные стоки

(В зависимости от производства)
химическое (реагентное) обезвреживание и очистка

Организация в крупных городах отдельных ливневых и коммунальных систем канализации дороже при строительстве, но дешевле при эксплуатации (Москва, Санкт-Петербург и др.). Для переработки промстоков – как правило, применяются локальные очистные системы.

Проблемы:

Эвтрофикация водоемов

Самоочищение.

Техногенные илы

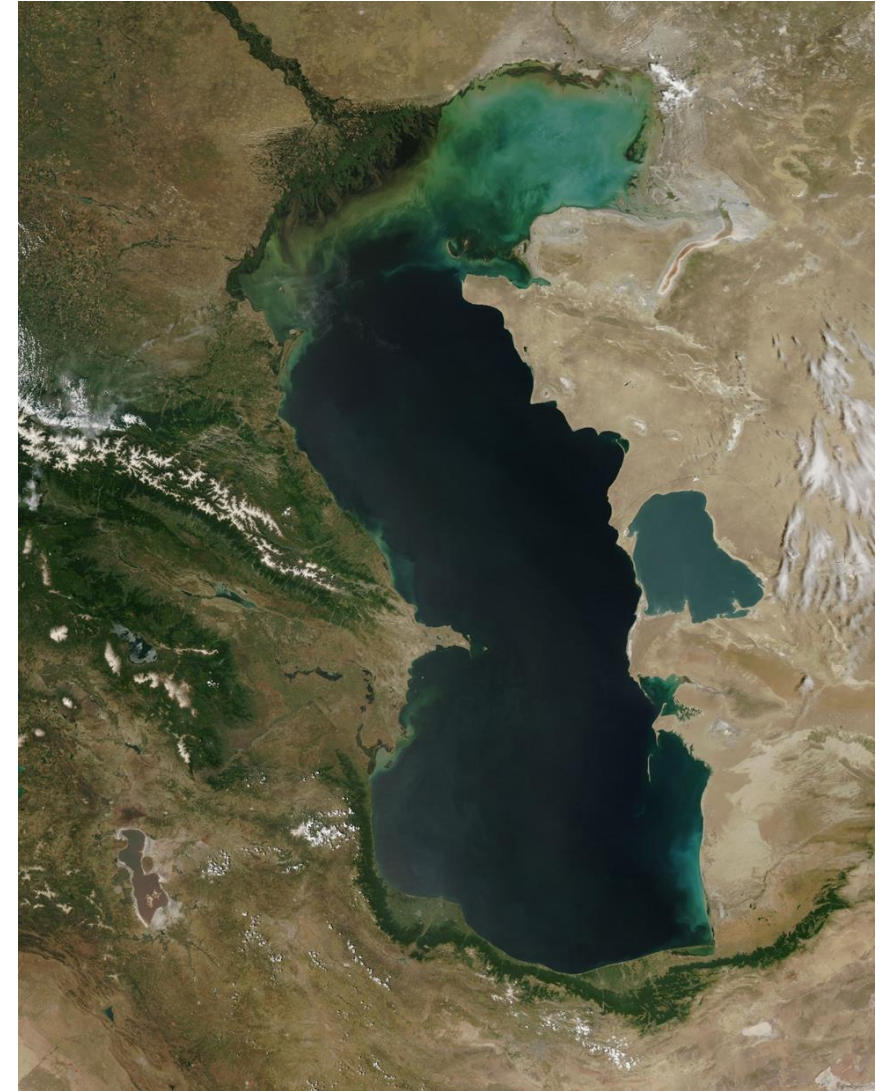
Эвтрофикация водоемов

Эвтрофикация водоемов



Эвтрофированный пруд.

В северной части Каспийского моря сельскохозяйственные стоки, богатые удобрениями, стимулируют безудержный рост водорослей в воде. Гибель и разложение этих водорослей лишает воду кислорода с очевидными негативными последствиями для водной жизни. На этом изображении Каспийского моря видны водовороты зеленого и синего цветов у устьев рек Волги и Урала, которые указывают на присутствие водорослей.



Jeff Schmaltz, MODIS Rapid Response Team, NASA/GSFC.
http://visibleearth.nasa.gov/view_rec.php?id=5514 9
Caspian Sea from orbit.jpg Создано: 11 июня 2003 г.

Классификация водоемов по степени накопления биогенных компонентов, как в водной толще, так и в донных отложениях.

1. Олиготрофные водоемы – кислород присутствует во всей толще, донные отложения бедны органическим веществом, недостаток биогенных элементов не допускает сильного развития фитопланктона, но хорошо развивается бентосная растительность, низкая биомасса прибрежно-водных растений (Байкал, Ладожское озеро, многие горные озера).
2. Мезотрофные водоемы – существенное накопление биогенных компонентов в донных отложениях, часто дефицит кислорода в придонных слоях, многочисленная и разнообразная донная растительность (Рыбинское, Иваньковское, Можайское водохранилища).
3. Эвтрофные водоемы – обилие биогенных элементов в воде и донных отложениях, массовое развитие фитопланктона, снижение прозрачности воды, дефицит кислорода в водной толще (зимой и летом возможны заморы), зарастание водоема, при этом обеднение видового разнообразия водных растений (Ильмень, Неро, Цимлянское водохранилище).

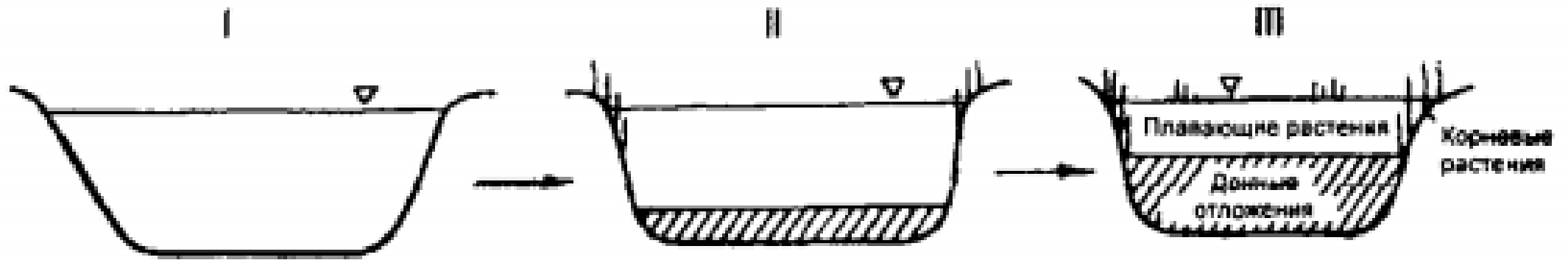


Рис. 1. Процесс эвтрофирования водоёма – естественное развитие от олиготрофного через мезотрофное к эвтрофному состоянию по [Хендерсон-Селлерс, Марклэнд, 1990].

I – олиготрофное озеро с малым количеством биогенных веществ, высокой концентрацией растворенного кислорода («хорошее» качество воды);

II – мезотрофное озеро - среднее количество биогенных веществ («хорошее» качество воды);

III – эвтрофное озеро - высокое содержание биогенных веществ, возможна низкая концентрация растворенного кислорода («плохое» качество воды).

В новейших классификациях (Н.Ф.Реймерс и др.) часто вводятся дополнительно одна или две стадии:

IV – гиперэвтрофное озеро - как правило, результат антропогенного воздействия; характерно частое и сильное «цветение» воды («плохое» качество воды);

а также – «нулевая» стадия – **ультраолиготрофное (дистрофное) озеро** – низкое содержание биогенных веществ, высокое содержание водорастворенного гумуса.



«Цветение» водоемов – массовое развитие микроскопических водных фотосинтезирующих организмов (цианобактерий, динофлагеллят, диатомей и др.). Характерно для эвтрофицированных водоемов в летний период. Может происходить как в пресноводных водоемах (озерах, прудах, водохранилищах), так и в прибрежно-морских бассейнах. Часто сопровождается гипоксией в придонных слоях водоема и массовой гибелью водных обитателей.

Некоторые водоросли, «цветущие» в результате эвтрофикации, токсичны для растений и животных. Вырабатываемые ими токсины могут перемещаться по пищевой цепи, что может приводить к отравлениям животных и человека (например, отравлениям моллюсками – устрицами и мидиями, и рыбой).

На фото справа – «красный прилив» у Ла-Холья (Калифорния), вызванный размножением динофлагеллят, клетки которых содержат красный пигмент.



Ключевыми параметрами для интенсивного развития биологических процессов в озерах оказался запас в них доступных для водных растений соединений азота и фосфора.

Наиболее масштабный вид антропогенного воздействия на водоемы – ускорение их эвтрофикации вследствие сброса сточных вод и смыва удобрений с прилегающих территорий.



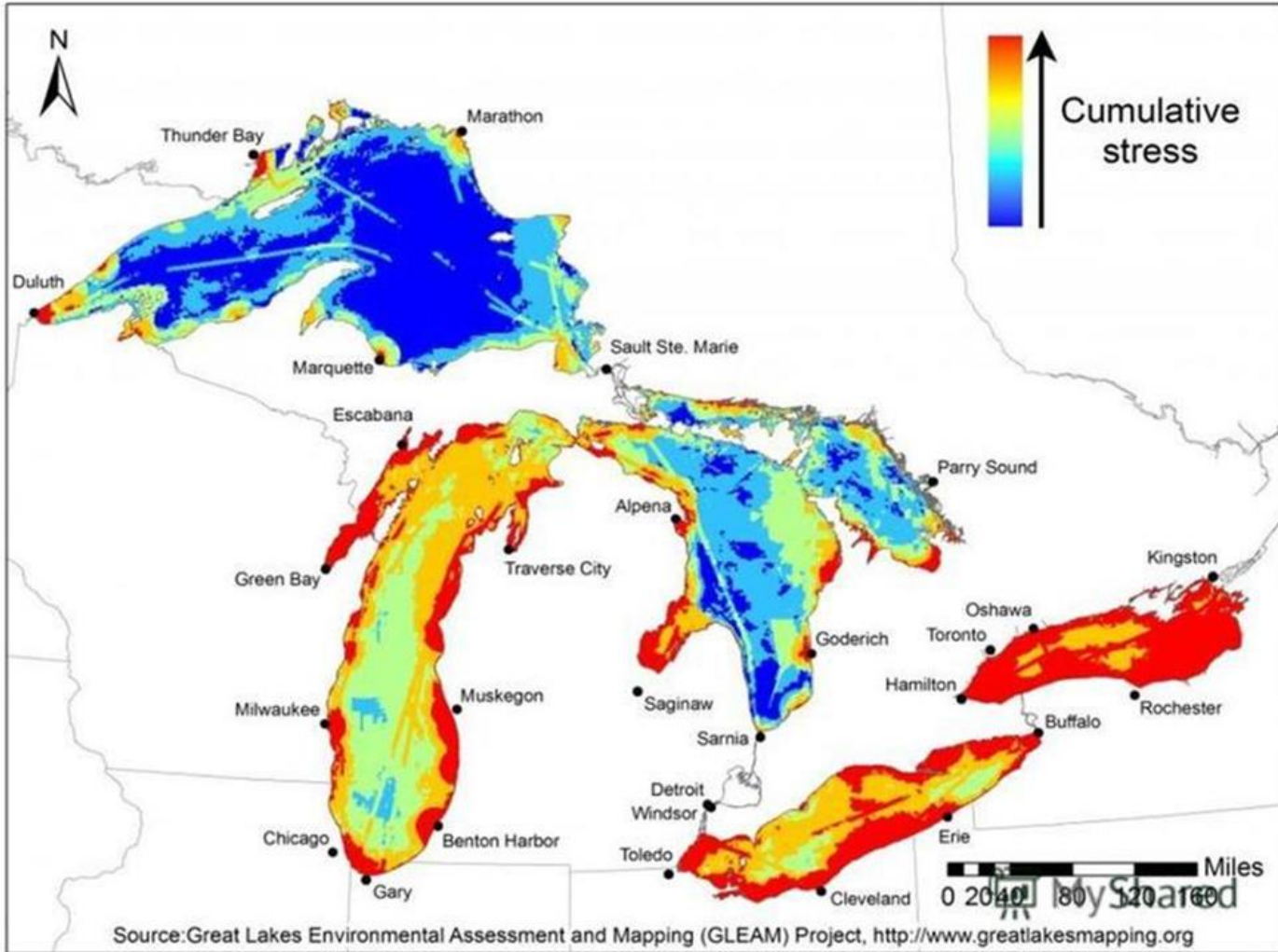
Эвтрофикация Великих озер

Великие Американские озера – каскад пресноводных озер в Северной Америке, на территории США и Канады: Верхнее, Гурон, Мичиган, Эри и Онтарио. Площадь около 245,2 тыс. км², объём воды 22,7 тыс. км³.



К середине XX века качество воды в этих озерах сильно ухудшилось, в наибольшей степени – в конце каскада (Эри, Онтарио). Были последовательно организованы несколько межправительственных программ (США и Канада), направленных на спасение Великих озер.

Цветение планктона на оз. Эри (космический снимок).



Детальное исследование показало, что наиболее масштабное проявление антропогенного воздействия – эвтрофикация озер - вызвана, главным образом, поступлением в них соединений фосфора.

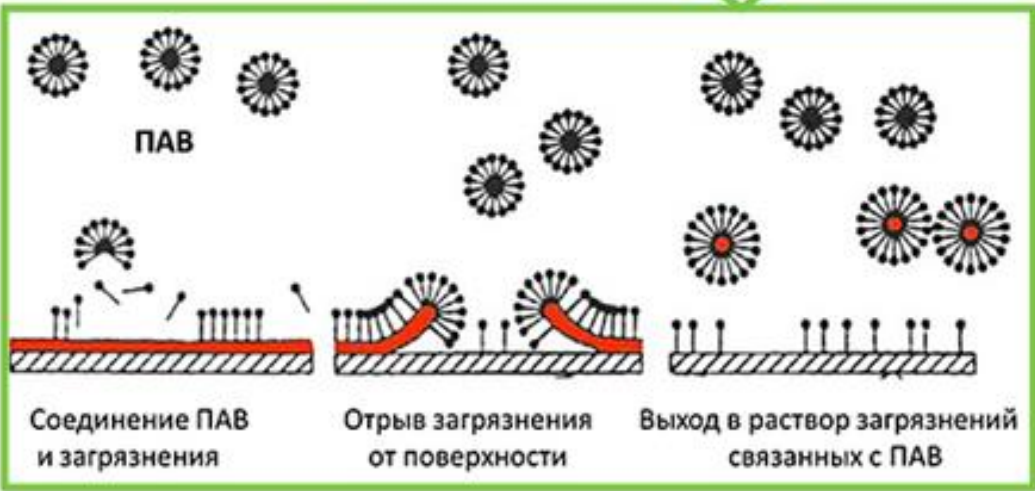
Из всех источников фосфора главным оказались сточные воды городских агломераций, в которых фосфор попадал в составе синтетических моющих средств.



гидрофильная,
«дружественная к воде»
часть молекулы ПАВ.

гидрофобная,
«враждебная к воде»
часть молекулы ПАВ.

В воду ПАВ погружается гидрофильной частью, а гидрофобная выталкивается наружу. Эта особенность обуславливает способность молекул ПАВ в растворе образовывать сферические системы, в которых гидрофобные «хвосты» обращены внутрь шара, а гидрофильные «головки» наружу. Такие системы называются мицеллами. Они как раз и поглощают, затягивают внутрь частички грязи, оторванные от поверхности.



Как работает поверхностно-активное вещество (ПАВ) – действующий агент синтетических моющих средств (рисунок)

В химическом отношении ПАВ – это эфиры минеральной кислоты и низкомолекулярной жирной кислоты.

В промышленных и бытовых ПАВ в качестве органической составляющей используются олеиновая, стеариновая и др. органические кислоты, в качестве минеральной – фосфаты, сульфаты, нитраты, щелочи (для мыла), и др.

Фосфаты более эффективны, потому что фосфорная кислота – трехосновная, способна присоединить в эфире три органических радикала.

В 1972 г. между правительствами США и Канады было подписано соглашение “Great Lakes Water Quality Agreement” (GLWQA).

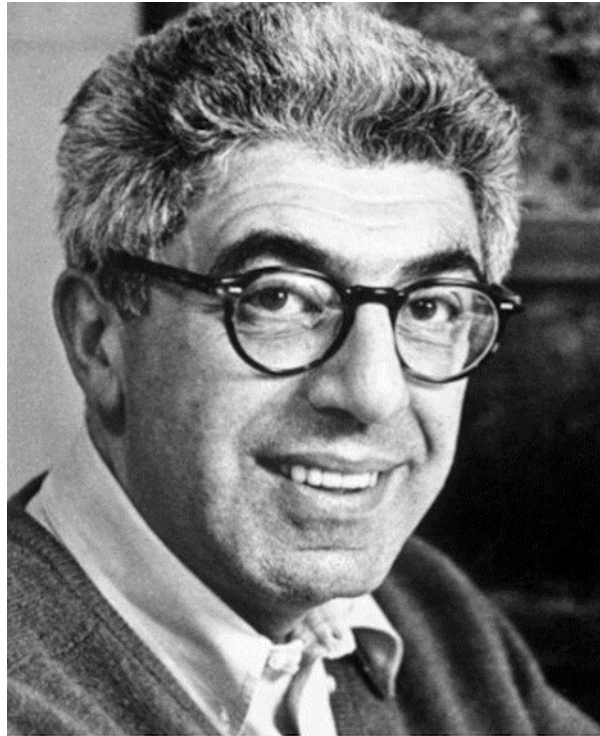
К этому времени было установлено, что главный источник фосфора при эвтрофикации Великих озер – это ПАВ на основе орто-фосфорной кислоты. Поэтому в GLWQA был включен целый комплекс мер по снижению их воздействия:

1. Были ужесточены нормативы по содержаниям фосфора при переработке и очистке муниципальных сточных вод.
2. Были установлены предельные содержания фосфатов в производимых синтетических моющих средствах (со временем они понижались).
3. Были установлены налоговые льготы для производителей синтетических моющих средств на основе серной и азотной кислот.

(В настоящее время практически все моющие средства в мире содержат ПАВ на основе сульфатов.)

Разработанный комплекс экономических и административных мер привел к существенному снижению уровня эвтрофикации Великих озер.

Самоочищение речных вод



Б.Коммонер (1917-2012)

Законы экологии Барри Коммонера

1. Всё связано со всем.

2. Всё должно куда-то деваться.

3. Природа знает лучше.

4. Ничто не даётся даром.

Коммонер Б. Замыкающийся круг. 1971.

Самоочищение водоемов – способность водоемов в результате воздействия совокупности естественных процессов восстанавливать после загрязнения природные свойства водоема.

Каждый водоем – это сложная экосистема, где протекают физические процессы, химические реакции, обитают бактерии, водные растения, различные животные. Совокупная их деятельность обеспечивает самоочищение водоемов.

Факторы и механизмы самоочищения можно условно (для удобства изучения) разделить на физические, химические и биологические.

1. Физические факторы и механизмы самоочищения водоемов

- Интенсивное течение рек обеспечивает хорошее перемешивание и снижение концентраций вредных веществ и организмов.
- Осаждение взвеси на дно водоема.
- Испарение загрязняющих веществ с поверхности воды (например, легких углеводородов нефтяного ряда).
- Ультрафиолетовое обеззараживание воды, т. к. ультрафиолетовые лучи губительны для различных микробов, бактерий и пр.

2. Химические факторы.

- Сорбция растворенных загрязняющих веществ на поверхности частиц взвеси.
- Образование нерастворимых соединений (в первую очередь, при гидролизе), переходящих во взвесь;
- Фотолитическая деградация органических соединений под действием ультрафиолетового излучения Солнца.
- Химическое окисление органических и неорганических веществ растворенным кислородом.
- Уменьшение токсичности за счет комплексообразования и связывания в соединения с растворенными органическими веществами.
- Нейтрализация загрязнений за счет буферных свойств природных вод.

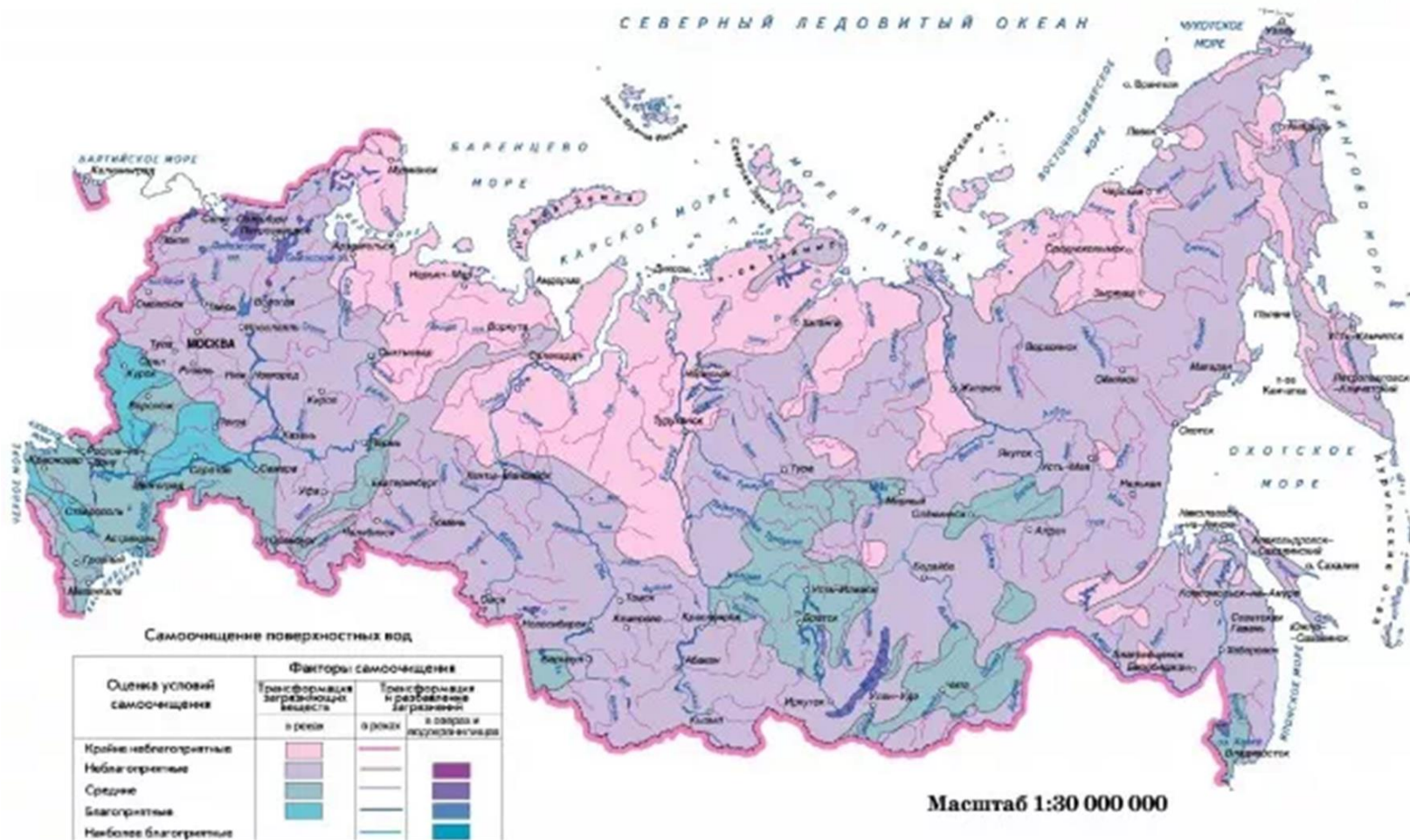
3. Биологические факторы.

- Фильтрация и адсорбция растениями.
- Фильтрация и абсорбция животными (главным образом, моллюсками-фильтраторами и зоопланктоном)
- Микробиологическая минерализация органических соединений (бактериями, низшими грибами и др. организмами).

Надежность и стабильность самоочищения водных экосистем обеспечивается:

- многообразием процессов самоочищения, работающих параллельно;
- возможностями саморегуляции в биотических сообществах (Остроумов, 2004).

Способность к самоочищению зависит от мощности водотока: на крупных реках оно достигается через 15-30 км, на средних – через 30-60 км, на мелких – до 100 км (зависит от масштабов загрязнения).



Способность самоочищения критически зависит от температуры воды. В холодном климате она резко снижается.

Способность поверхностных вод к самоочищению.
Национальный атлас России, т. 2, 2004-2021.

Умеренные антропогенные воздействия, в том числе – эвтрофикация приводят к перестройке природных экосистем (в природно-техногенные). Это, в первую очередь, выражается в усиленном размножении сапрофитных микроорганизмов, расщепляющих сложные органические соединения до более простых. Вследствие этого способность к самоочищению умеренно загрязненных водоемов, как правило, повышается.

Интенсивное техногенное воздействие может превысить возможности самоочищения биотического сообщества водных экосистем. Вследствие этого способность к самоочищению сильно загрязненных водоемов может сильно снизиться.

Аэробные и анаэробные экосистемы в водоемах существенно различаются по соотношению факторов и механизмов процессов, и по самой способности к самоочищению – в анаэробных системах она значительно меньше.

Оборотная сторона самоочищения водоемов
– накопление **техногенных илов.**

Техногенные илы (по Янину, 2018) - особый вид аллювиальных отложений, возникающих в природно-техногенных системах.

Техногенные илы

- сходны с природными аллювиальными отложениями по распределению на акваториях и по форме образующихся тел;
- отличаются от природных минеральным и химическим составом, гранулометрией и темпами накопления.

Техногенные илы, депонируя загрязняющие вещества, частично обезвреживают токсичные выбросы техногенеза, особенно на начальных этапах загрязнения водотоков. Однако буферная способность илов по отношению к поллютантам не беспредельна; даже в случае полного прекращения поступления сточных вод в водный объект техногенные илы длительное время могут быть вторичным источником загрязнения окружающей среды. Химические реакции и микробиологические процессы, происходящие в них, могут вести к образованию подвижных токсичных соединений многих химических элементов.

Нормативно-правовая база обращения с техногенными илами до сих пор не разработана.

Пример влияния формы нахождения на токсичность металлов

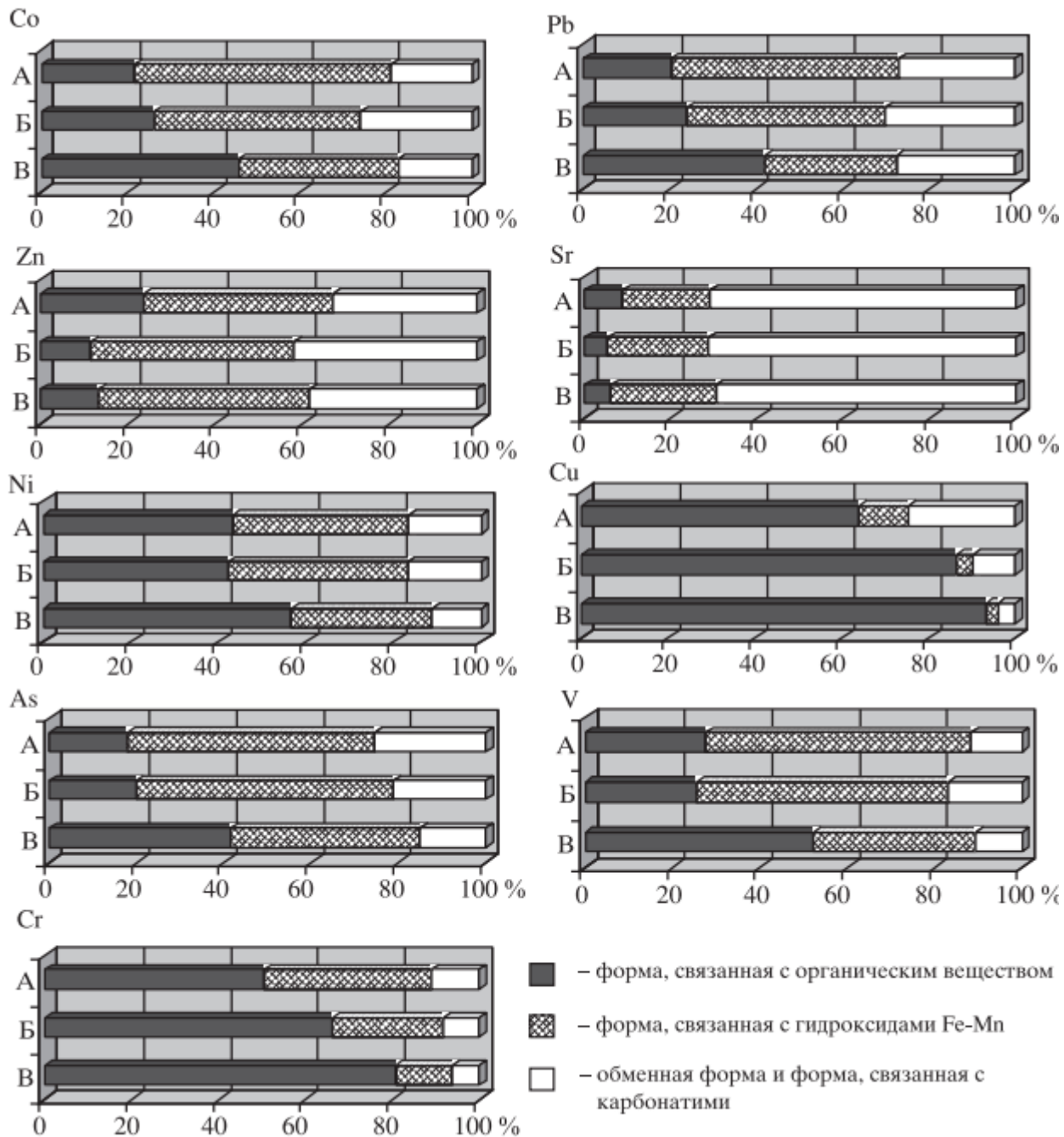
Загрязнение осадков притоков Камского водохранилища (по материалам Е.А.Меньшиковой и др., Пермский ун-т)

Слив кислого дренажа, содержащего спектр токсичных элементов (Cu, Zn, Co, Ni, As, Sb, Hg) из угольного карьера в р. Кизел (Ю.Урал) сопровождается масштабным отложением гидр(оксид)ов железа. Эти железистые осадки связывают токсичные элементы.

По расчетам геохимических показателей (Z_c , EF, I_{geo} , PECQ), основанных на валовых содержаниях элементов в осадках, их состояние характеризуется от «умеренно загрязненного» до «чрезвычайно загрязненного». Однако проведенные биотесты (*Daphnia magna* и *Scenedesmus quadricauda* Breb) показали отсутствию токсичного воздействия.

Причина в том, что сорбированные на гидроксидах формы токсичных металлов оказались «биологически недоступными».





Формы нахождения микроэлементов в осадках Ивановского водохранилища (р.Волга)

[По Липатниковой и др., 2014]

Относительное распределение миграционно-способных форм нахождения микроэлементов для различных типов донных отложений:

А – пески и супеси;

Б – глинистые и суглинистые отложения с незначительным содержанием органического вещества;

В – глинистые и суглинистые отложения с высоким содержанием органического вещества.

Проблемы:

Эвтрофикация водоемов

Самоочищение.

Техногенные илы

Формы элементов в воде и донных
отложениях