

# ГІДРОХІМІЯ, ЯКІСТЬ ВОДИ

УДК 556.56.3/.4; 556.551

В.І. Осадчий

## ПРИРОДНІ УМОВИ ФОРМУВАННЯ ХІМІЧНОГО СКЛАДУ ВОДИ ВОДНИХ ОБ'ЄКТІВ НАЦІОНАЛЬНОГО ПРИРОДНОГО ПАРКУ “ПРИП'ЯТЬ - СТОХІД”

Розглянуто природні умови формування хімічного складу води водних об'єктів, розташованих на території Національного природного парку “Прип'ять – Стохід”. Показано, що особливості хімічного складу поверхневих вод визначаються комплексом ландшафтно-геохімічних умов верхньої частини басейну р. Прип'ять. Виділено вирішальну роль кліматичної складової у формуванні хімічного складу вод. Основну увагу зосереджено на дослідженні ролі боліт у формуванні вмісту та динаміки розчинних органічних речовин гумусового походження та феруму.

**Ключові слова:** хімічний склад води, розчинені органічні речовини, гумусові речовини, термодинамічне моделювання, ферум.

### Вступ

Національний природний парк „Прип'ять - Стохід” (далі парк) належить до наймолодших парків України, який був створений у 2007 р. Північна межа парку проходить по кордону з республікою Білорусь, а в широтному напрямку він простягається вздовж заплави верхньої частини р. Прип'ять та частково займає заплаву р. Стохід. Віддаленість від центрів промислового розвитку країни дозволила зберегти природні умови регіону практично в незайманому вигляді, внаслідок чого парк набув не тільки великого біоресурсного, а й наукового значення. Зокрема, його територія є референсною зоною для території Полісся і дозволяє вивчати вплив природно-ландшафтних умов на формування хімічного складу поверхневих вод регіону.

Всього територією парку протікає 7 річок, проте основна увага приділялася в роботі основним з них – Прип'яті та Стоходу. Води цих річок відіграють значну роль у живленні Дніпра та впливають на якість питної води м. Києва й інших міст Подніпров'я.

## **Матеріали та методи**

Властивості та хімічний склад води річок парку вивчалися на основі фондових матеріалів державної системи моніторингу гідрометслужби та натурних експедиційних досліджень, проведених на р. Прип'ять та р. Стохід протягом 1995-2013 рр.

Після відбору проби води фільтрувалися через мембранний фільтр з діаметром пор 0,45 мкм та аналізувалися на вміст основних компонентів хімічного складу вод за загальноприйнятими методами [38].

## **Результати та їх обговорення**

Хімічний склад поверхневих вод парку «Прип'ять - Стохід» проаналізовано з огляду на особливості природного комплексу, який сформувався під впливом ландшафтоутворювальних чинників фізико-географічної області Волинського Полісся, розташованої в зоні мішаних лісів.

Основні ландшафтні особливості зазначеної області [35]:

- поширення осадових крейдових відкладів, перекритих різними видами відкладів четвертинного віку мінливої потужності;
- поширення флювіогляціальних, алювіальних, біогенних форм рельєфу;
- позитивний баланс вологи;
- малий похил річок – 0,05-0,09 м/км для Прип'яті та 0,11 м/км для Стоходу;
- високий ступінь заболоченості;
- серед ґрунтів домінують болотні, торфово-болотні та лучно-болотні відміни із зольністю 6-45 %.

## ***Роль гірських порід***

Гірські породи та мінерали, які поширені в літолого-мінералогічному комплексі річкових басейнів чинять безпосередній вплив на формування хімічного складу вод, передусім умісту головних іонів та мінералізації води. Результати проведених натурних спостережень узагальнено в табл. 1.

Звернувшись до даних державної системи спостережень гідрометслужби, отримали, що середня мінералізація води р. Прип'ять у створі найближчого до парку с. Речиця становила 418,3 мг/дм<sup>3</sup>, р. Стохід у створі смт Любешів – 365,3 мг/дм<sup>3</sup> за період 2000-2012 рр.

Таблиця 1

Вміст головних іонів та загальна мінералізація водних об'єктів на території національного парку «Прип'ять-Стохід», 2011-2013 рр., мг/дм<sup>3</sup> (чисельник – середнє; знаменник – межі коливань)

	$HCO_3^-$	$SO_4^{2-}$	$Cl$	$Ca^{2+}$	$Mg^{2+}$	$Na^+$	$K^+$	Загальна мінералізація
	мг/дм <sup>3</sup>							
р. Прип'ять у межах парку	265,1	16,8	20,0	78,9	3,3	16,6	8,1	408,2
	219,6–	6,0–	12,4–	70,0–	0,0–	0,0–	0,0–	344,2–
	317,2	38,0	35,5	88,0	20,4	40,7	20,3	521,7
р. Цир	218,1	13,5	16,0	69,0	2,7	10,0	4,9	338,3
	170,8–	6,0–	14,2–	60,0–	0,0–4,8	2,7–	1,3–	3,3–4,0
	256,2	32,0	17,8	76,0		19,7	9,7	
р. Стохід, м. Любешів*	250,1	8,0	14,2	74,0	1,2	13,3	6,7	379,5
Меліоративний канал	280,6	7,0	16,9	83,0	10,2	7,2	3,6	409,0
	274,5–	6,0–8,0	16,0–	82,0–	4,8–	1,9–	1,0–	400,7–
	286,7		17,8	84,0	15,6	12,5	6,3	416,3

\* – одиничне вимірювання

Дослідження, проведені в попередні періоди, показали, що в 50-80-х роках попереднього століття мінералізація води річок регіону в межах не перевищувала 500-600 мг/дм<sup>3</sup> [22]. У монографії [3] зазначено величину трохи більше ніж 300 мг/дм<sup>3</sup>, а за статистично оціненими даними на початку 80-х років ХХ ст. мінералізація води в період межени становила 408 мг/дм<sup>3</sup> [12].

На території Полісся в часи існування СРСР було проведено меліоративні роботи, які призвели до перерозподілу часток окремих складових водного балансу в живленні річки. З кінця 90-х років ХХ ст. меліоративні системи практично не обслуговувалися, у зв'язку з чим вони деградували і в регіоні почався процес вторинного заболочування, який сприяв відновленню природного стану басейну [19, 62]. У зв'язку з цим для порівняння отриманих даних доцільніше використати результати робіт, виконаних після 2000 р. Згідно з дослідженнями, представленими в [20], загальна мінералізація води в р. Прип'ять змінювалась у межах 315-385 мг/дм<sup>3</sup>, р. Стохід – 347-442 мг/дм<sup>3</sup>. Матеріали 2008-2009 рр., наведені в [40], також висвітлюють незначний інтервал коливання мінералізації води, який становив 304-425 мг/дм<sup>3</sup> для вод Прип'яті за середньої

величини 361,5 мг/дм<sup>3</sup> та 320-433 мг/дм<sup>3</sup> для Стоходу за середнього значення 357 мг/дм<sup>3</sup>.

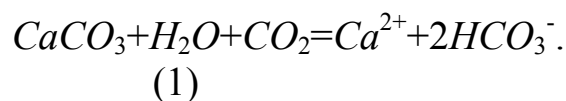
Наведений аналіз даних, отриманих на різних етапах більш як 60-річних спостережень, що характеризувалися різним ступенем антропогенної активності, свідчить про близькі значення мінералізації та іонного складу води. Це дозволяє зробити висновок про переважну роль природних чинників у формуванні режиму зазначених компонентів у поверхневих водах регіону.

За вмістом головних іонів і мінералізацією води водні об'єкти парку належать до гідрокарбонатно-кальцієвого класу II типу [1]. Істотної розбіжності концентрацій головних іонів та їхньої суми в досліджених об'єктах не встановлено, що говорить про спільні чинники формування хімічного складу річок парку.

У геологічному профілі досліджуваного регіону виділяються відклади мезозою та кайнозою. Перші з них – з періоду верхньої крейди й літологічно представлені писальною крейдою та мергелями. Залягають крейдяні відклади на глибині 8-20 м, їхня потужність коливається в межах від 2 до 8 м. Крейда – це осадова порода, яка є основним джерелом розчинених у воді солей. За хімічним складом вона на 99 % складається з CaCO<sub>3</sub>. Мергель же складений карбонатами на 50-75 %.

Карбонат кальцію – це малорозчинна сполука, а добуток його розчинності (ДР) за  $t = 25^{\circ}\text{C}$  і  $P = 1$  атм становить  $3,3 \cdot 10^{-9}$ . Через від'ємний коефіцієнт розчинності зі зростанням температури розчинність CaCO<sub>3</sub> зменшується (рис. 1).

Розчинення карбонатних мінералів у відкритій до CO<sub>2</sub> системі відбувається за схемою:



Указана рівновага має зворотній характер. Підтримання в розчині відповідного вмісту HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> забезпечується рівноважною концентрацією CO<sub>2</sub>. У разі збільшення парціального тиску CO<sub>2</sub> рівняння (1) зміщується вправо і відбувається розчинення карбонатних порід.

За відносно низьких температур і парціального тиску CO<sub>2</sub>, що характерний для природних вод, уміст гідрокарбонатних іонів на декілька порядків перевищує концентрацію OH<sup>-</sup>. Збільшення pH призводить до порушення рівноваги з подальшим осадженням карбонатів.

У поверхневих водах парку внаслідок процесів окиснення органічної речовини вміст  $CO_2 \gg CO_2$  рівнов, що спричиняє інтенсивне розчинення карбонатних порід. У таких водах  $a_{Ca^{2+}} \cdot a_{CO_3^{2-}} \gg DP_{CaCO_3}$ . Умови насичення вод  $CaCO_3$  спостерігаються за вмісту  $HCO_3^- > 300$  мг/дм<sup>3</sup> та  $pH > 7,5$ . Співвідношення між  $pH$  води і вмістом  $HCO_3^-$  визначається залежністю:

$$pH = pK_1 + \lg \frac{\gamma_{HCO_3^-} [HCO_3^-]}{[H_2O][CO_2]} \quad (2)$$

Отже, на Поліссі, де поширені карбонатні породи, можуть утворюватись лише прісні води гідрокарбонатно-кальцієвого складу з мінералізацією не більш як 1000 мг/дм<sup>3</sup>, що й підтверджується даними натурних спостережень.

Здатність до вивітрювання зумовлює поширення на карбонатних породах карсту, який розповсюджений у верхів'ях Прип'яті та басейнах її правих приток, зокрема, в р. Стохід.

Крейдяні відклади перекриті породами кайнозою четвертинного віку, серед яких значного розповсюдження набули флювіогляціальні продукти часів відступу дніпровського льодовика. В їхньому складі переважають дрібнозернисті піски. Сучасні геологічні утворення післяльодовикового часу представлено алювіальними пісками, частково замуленими, супісями, які залягають на заплавах, а також болотними відкладами, поширеними на понижених ділянках заплав. Повсюдно розповсюджені елювіальні відклади у вигляді перешарувань різнозернистих пісків і супісків потужністю до 1,5 м.

Піщані відклади інертні щодо контактувального з ними розчину. Їхньою важливою особливістю є висока фільтраційна здатність, внаслідок чого атмосферні опади можуть легко проникати на глибину і досягати місцевого водотриву. Роль болотних відкладів буде висвітлено нижче.

Невисока мінералізація води зумовлює перебування макрокомпонентів у іонній формі. Шляхом термодинамічного моделювання показано, що домінуюча частка макрокомпонентів знаходиться в дисоційованому стані. Серед аніонів:  $Cl^-$  – 100 %,  $HCO_3^-$  – 87,2 %,  $SO_4^{2-}$  – 84 %. Натрій та калій повністю представлені одновалентними катіонними формами. Кальцій – цілою низкою фізико-хімічних форм: 95,5 % становить дисоційований іон  $Ca^{2+}$ , 2,7 %

знаходиться в складі гідрокарбонатних комплексів  $CaHCO_3^+$ , 1,4 % у формі аква-іону  $CaSO_4^0$  і лише 0,4 % бере участь в утворенні комплексних сполук з гумусовими речовинами. Для магнію встановлено наявність аналогічних форм, відносна частка яких становить відповідно 95,6 %; 3,0 %; 1,2 % та 0,2 %.

Особливості внутрірічної динаміки компонентів хімічного складу тісно пов'язані з водним стоком, формування якого відбувається завдяки атмосферній і підземній складовим. Переважним джерелом живлення річок регіону є опади холодного періоду. У маловодні роки відносна частка атмосферного живлення становить 50 % об'єму водного стоку, а в багатоводні збільшується до 85 % [9, 14, 37].

Водний режим характеризується високим весняним водопіллям, літньою меженню, яка переривається дощовими паводками, і більш низькою зимовою меженню.

Гідрохімічний режим річок басейну р. Прип'яті визначається зміною домінуючого типу живлення і за характером внутрірічного розподілу належить до Східно-Європейського типу. Для таких річок характерні помірні коливання мінералізації і витрат води протягом року із високим і тривалим водопіллям [1, 39]. Під час водопілля спостерігається зростання водного стоку, тоді як концентрації головних іонів та мінералізації води зменшуються внаслідок розбавлення руслових вод мало мінералізованими атмосферними опадами. Для кривої  $\Sigma_i = f(Q)$  характерна ступенева залежність, на яку суттєво впливає високий ступінь заболоченості [61].

Таблиця 2

Середній уміст головних іонів та загальна мінералізація води  
р. Прип'ять у межах нац. парку «Прип'ять - Стохід», 2012-2013 рр.,  
мг/дм<sup>3</sup> (чисельник – липень; знаменник – жовтень)

	$HCO_3^-$	$SO_4^{2-}$	$Cl$	$Ca^{2+}$	$Mg^{2+}$	$Na^+$	$K^+$	Загальна мінералізація
	мг/дм <sup>3</sup>							
р. Прип'ять, у межах парку	264,0	8,1	15,9	78,1	3,9	11,9	5,6	387,3
	267,0	32,0	26,4	80,3	2,4	24,9	12,3	445,0

При цьому нижчі значення мінералізації води спостерігаються на підйомі водопілля порівняно з його спадом (табл. 2). Така особливість

пояснюється станом карбонатної рівноваги і проявляється в зниженні відносної частки іонів  $\text{HCO}_3^-$ , обумовленої збільшенням вмісту іонів водню через надходження органічних речовин із заболочених водозборів.

### *Роль рельєфу*

Рельєф Поліської низовини плаский, а головну роль відіграють річкові долини, зандрові, моренно-зандрові і моренні рівнини, денудаційні форми на корінних відкладах. Із півночі та півдня Поліська низовина обмежена височинами, з яких до Прип'яті стікається значна кількість приток. Такий вид рельєфу поряд з іншими чинниками зумовлює розвиток заболоченості.

Алювіальні форми представлено заплавою та надзаплавними терасами. Перша разом із заплавою займає осьову частину долини і має висоту 3-5 м, друга розташована на 5-10 м вище урізу Прип'яті [35]. Третя піднята над Прип'яттю на 10-20 м. Згідно з [17] простежується 1 надзаплавна тераса і заплава з двома рівнями.

Під час весняної повені заплава заливається водою, яка не сходить протягом 70-180 днів і сприяє розвитку процесів заболочування.

На заплавах та надзаплавних терасах поширені болотні, торфво-болотні та лучно-болотні ґрунти, вкриті лучною, болотною та чагарниковою рослинністю.

В алювіальних відкладах річок містяться ґрунтові води, які мають вільну поверхню рівня й потужність у межах 0,5-7,0 м. Вони утворюють єдиний водоносний комплекс з 1-ю надзапавною терасою. Також сформовані водоносні комплекси в алювіальних відкладах других, третіх надзаплавних терас середнього неоплейстоцену. Водоносні горизонти представлено пісками та супісками.

Відсутність регіональних водотривів призвела до гідравлічного зв'язку підземних вод і визначила їхнє вільне надходження в контактувальні товщі порід, що, передусім, зумовлює значну частку підземного живлення річок (до 40 %). Зазначений чинник відіграє значущу роль у формуванні хімічного складу поверхневих вод. Умови водообміну значною мірою визначають верхньокрейдові відклади.

Дзеркало ґрунтових вод знижується в напрямку долини Прип'яті відповідно до ухилу водозбору. Рельєф поверхні знижується швидше за дзеркало ґрунтових вод, тому глибини їхнього залягання зменшуються від периферії до центральної частини. Рух ґрунтових вод направлений до

Прип'яті, яка є основною природною дреною. У живленні річок беруть участь три основні горизонти: горизонт болотних відкладів, алювіальних відкладів та верхньокрейдових відкладів.

Формування ґрунтових вод у четвертинних алювіальних відкладах за інтенсивного водообміну й доброї промитості порід зумовило їхню низьку мінералізацію ( $\sim 300$  мг/дм<sup>3</sup>) та гідрокарбонатно-кальцієвий склад [12]. Води, що охоплюють товщу відкладів крейди, також мають гідрокарбонатно-кальцієвий склад, але вищу мінералізацію, що в середньому становить 436 мг/дм<sup>3</sup>.

### *Роль клімату*

В умовах позитивного балансу вологи визначальну роль у формуванні хімічного складу вод відіграє клімат [12]. До основних кліматичних чинників належать атмосферні опади та випаровування. Беручи до уваги високий коефіцієнт зволоження досліджуваної території, який  $> 2,4$  одиниці, величина випаровування не справлятиме впливу на хімічний склад вод регіону.

У межах парку «Прип'ять - Стохід» щорічно випадає трохи більш як 600 мм атмосферних опадів. Характер та інтенсивність їхнього випадіння зумовлює внутрірічний розподіл стоку, до основних фаз якого належать весняна повінь, тривала межінь, що переривається частими паводками.

Весняна повінь пов'язана з таненням снігового покриву, вологозапаси якого становлять 150-180 мм/рік. Основна частина опадів випадає в теплий період. Для басейну Прип'яті характерне формування рясних дощів, що охоплюють значні території. Це зумовлює формування паводків, які за даними [33] спостерігаються кожні 6-8 років. Під час повені чи паводку різко збільшуються витрати води.

Підвищений об'єм водного стоку по-різному впливає на динаміку компонентів хімічного складу природних вод. Якщо зона аерації збіднена на певні компоненти, то випадіння (танення) атмосферних опадів призводить до розбавлення і відповідно зменшення їхніх концентрацій у руслових водах. У разі значної присутності компонентів у зоні інфільтрації, підвищений стік буде зумовлювати їхнє транспортування в напрямку похилу і, як результат, збільшення концентрацій у руслових водах.

Мінералізація атмосферних опадів регіону незначна і коливається в межах 20-30 мг/дм<sup>3</sup>. За складом вони сульфатно-магнієві. У гумідному



кліматі, що зумовив значну промитість ґрунтів, випадіння таких опадів призводить до значного зменшення мінералізації води.

Виконані розрахунки показали, що в 1998 р., що був найбагатоводнішим у басейні р. Прип'ять, всього було винесено 5824,4 тис. т солей, серед яких 827,6 тис. т або 7-ма частина, надійшла з атмосферними опадами. Це підтверджує той факт, що опади чинять не прямий, а опосередкований вплив на формування хімічного складу води. Вони формують водний стік, який транспортує хімічні компоненти.

Принциповою для формування хімічного складу води є генетична структура стоку, який поділяється на поверхневий, підповерхневий та глибоководний ґрунтових горизонтів (рис. 1). За характером і швидкістю стікання вод стік може бути класифікований на швидкий, поверхневий та повільний – підповерхневий та глибоководний.

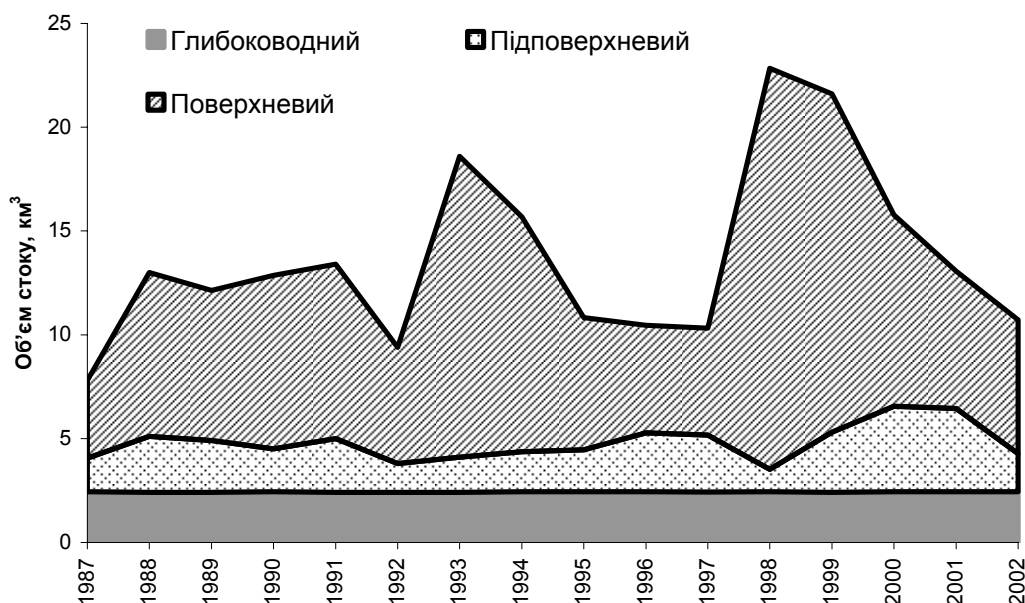


Рис. 1. Розмежування стоку р. Прип'ять (створ м. Мозир) на генетичні складові [за даними 14]

Глибоководний стік забезпечується підземними водами, які поширені в породах різного віку, становить практично стабільну величину. За складом це гідрокарбонатно-кальцієві води з мінералізацією  $> 400$  мг/дм<sup>3</sup>.

Поверхневий стік прямо залежить від загального та описується рівнянням ( $R^2 = 0,96$ ):

$$W_{\text{пов}}, \text{ км}^3 = 0,1143 \cdot W_{\text{заг}}, \text{ км}^3 - 4,8578. \quad (3)$$

Підповерхневий стік зв'язаний із загальним стоком за складнішою залежністю. У маловодні роки та за середньої водності він зростає прямо пропорційно загальному стоку, а в багатоводні роки збільшення загального стоку, навпаки, призводить до зменшення підповерхневого.

Домінування кожного з видів живлення річки зумовлює гідрохімічний режим та сезонні коливання показників хімічного складу.

Температура води впливає на міжфазові переходи важкорозчинних речовин, передусім карбонату кальцію. За дії інших чинників вплив зазначеного фактора практично не прослідковується.

### ***Болотний процес***

Болота – це перезволожені ділянки суші, які вкриті гідрофільною рослинністю та мають потужний шар органічних відкладів.

Утворення боліт поєднується низкою необхідних умов. До основних з них належить позитивний баланс вологи. Температура та кількість опадів сприяють високій біопродуктивності ландшафту, а для розвитку болотного процесу необхідно дотримання нерівності: кількість опадів > маси мінералізованих форм за період. Для зони широколистяних лісів оцінки названих параметрів наведено в [11] і становлять 55-70 ц/га за рік для опадів і 50-60 ц/га за рік для мінералізованих форм. Це дає кількісне уявлення про масштабність концентрації органічної речовини та відображає потенційну здатність лісів до заболочування.

Іншим важливим чинником є рівнинний рельєф. Тільки на великих рівнинах спостерігається максимальне згладження диференціації атмосферних опадів по території. Унаслідок високого розташування базису ерозії рівень ґрунтових вод знаходиться близько до поверхні і постійно перезволожує сушу. Уповільненість стоку через малий похил перешкоджає відведенню продуктів трансформації органічної речовини та сприяє низькій аерації глибших горизонтів.

Поєднання вищеперерахованих чинників спостерігається в Прип'ятському Поліссі і створює умови для розвитку заболоченості території, ступінь якої досягає ~35 %. У межах парку заболоченість сягає ~43 %.

Серед болотних комплексів на території парку переважають низинні (евтрофні) болота, які розвиваються на понижених формах рельєфу, передусім, заплавах і надзаплавних терасах. Літологічно вони представлені осоковими, дерев'яно-осоковими торф'яниками різного

ступеня розкладу і товщиною 2-5 м. Серед характерної болотної рослинності, крім осоки, також відзначаються осочники, хвощі, щавель, різнотрав'я. На заплавних стариках поширені тростина, різні види осоки, очерет, латаття, рдест. Указані види рослин вимогливі до наявності достатньої кількості мінеральних компонентів, що забезпечуються живленням болота, до якого стікають поверхневі стоки з навколишньої території, надходять ґрунтові води та атмосферні опади і пил. Заплавні та заплавно-притерасні болота отримують мінеральне живлення в основному з поверхнево-стічними та паводковими водами за результатами досліджень [58]. Як зазначено в [5, 6], у низинних болотах Полісся основну частку їхнього живлення становить поверхневий приток. Для Поліських низинних боліт важливу роль у підвищенні мінералізації води відіграє мулистий матеріал, який осідає на поверхні [34]. Мінералізація таких боліт коливається в межах 100-300 мг/дм<sup>3</sup>, що забезпечує нормальний розвиток болота за низинним типом [13].

Безпосередніх досліджень болотних вод нами не проводилось, тому для їхньої характеристики залучили роботи інших авторів. Зокрема, у [34] показано середній хімічний склад вод низинних боліт Білорусі (табл. 3).

Таблиця 3

Середній склад мінеральних компонентів вод низинних боліт Білорусі [за 34]

<i>pH</i>	$HCO_3^-$	<i>Cl</i>	$SO_4^{2-}$	$Ca^{2+}$	$Mg^{2+}$	$Na^+ + K^+$	Сума іонів
6,7	188	5,1	8,0	46,8	9,7	4,2	261
5,0-8,2	28-418	2-13	н.о.-130	12-100	0,5-21	0,2-16	61-553

Домінуючою складовою болотних вод є органічна речовина, наявність якої визначає природну фільтрувальну здатність болотних ценозів [54]. Про масштабність дії органічної речовини як геологічного чинника першої величини вперше було наголошено В.І. Вернадським.

За даними [3, 34, 46] середня величина окиснюваності вод низинних торфовищ Полісся становить 135 мгО/дм<sup>3</sup>, а їхня колірність досягає 400 градусів Pt-Co шкали. Це обумовлено високим вмістом органічних речовин, серед яких домінують гумусові кислоти.

Гумусові речовини (ГР) за визначенням відомих дослідників гумусу (Д.С Орлова [41], F. Stevenson [69]; G. Aiken [65] та ін.) – це складні

суміші стійких до біодеструкції високомолекулярних органічних сполук природного походження, що утворюються в процесі розкладу рослинних і тваринних залишків за дії мікроорганізмів та абіотичних чинників середовища і мають переважно темний колір.

Основною об'єднавчою ознакою ГР є їхнє утворення внаслідок процесу гуміфікації, тобто мікробіального розкладу органічних залишків. Утворення ГР відбувається повсюдно, де рослинні та тваринні рештки зазнають розкладання – у ґрунтах, торфі, водах, донних відкладах, сапропелі, бурому вугіллі. А вирішальна роль у цьому процесі, як підкреслювала М.М. Кононова [23, 24], належить саме мікроорганізмам.

Природа і механізм синтезу ГР відзначається великою складністю. Як відомо, гумус ґрунтів вивчається понад 200 років, але однозначного висновку стосовно механізму його утворення ще не дійшли і дотепер. На сьогодні існує декілька теорій гуміфікації, серед яких найпоширенішими є деградаційна гіпотеза, що передбачає новоутворення ГР шляхом окиснення рослинних решток [2], та гіпотеза полімеризації мономерів, згідно з якою спочатку відбувається розпад рослинних залишків до мономерів, а потім йде їхня полімеризація і конденсація на поверхні глинистих мінералів [53]. Висловлено припущення про ймовірність одночасного протікання всіх механізмів гуміфікації [27, 68]. Досить поширені гіпотези про біосинтез ГР та клітинний автоліз [70].

Останнім часом набуло розвитку уявлення про стохастичний характер гуміфікації, згідно з яким вона не регулюється генетичним кодом, а проходить спонтанно і залежить від багатьох абіотичних і біотичних параметрів. У результаті цього відбувається накопичення найстійкіших у цій термодинамічній обстановці структур, які існують значно довше порівняно з лабільними речовинами. Стохастичний характер процесу призвів до того, що ГР, на відміну від індивідуальних речовин, не мають усталеного складу і є складною сумішшю хімічних сполук. Як вважає Р. Тейт III [57], ГР не містять якоїсь однієї субодиниці, яка б повторювалася, а є полімерами, до складу яких входять різні ароматичні фрагменти. Іншими фундаментальними властивостями гумусу є гетерогенність структурних елементів та полідисперсність.

Не дивлячись на змінний склад і нерегулярну будову, ГР, виділені з різних джерел, характеризуються загальним принципом молекулярної будови і близькими властивостями.

Найпоширеніша систематика ГР базується на різній розчинності окремих фракцій у лугах і кислотах. До групи розчинних у воді ГР належать фульвокислоти (ФК), які розчиняються у всьому діапазоні  $pH$  поверхневих вод; гумінові кислоти (ГК) нерозчинні в кислотах ( $pH < 2$ ) та розчинні в лугах; нерозчинна фракція ГР – гуміни, до яких входять міцно зв'язані з мінеральною частиною ґрунту ГК і ФК та компоненти рослинних решток, що важко розкладаються мікроорганізмами.

Незважаючи на те, що така властивість ГР ніколи не реалізується в природі, а ФК і ГК у ґрунтах взаємопов'язані й перебувають у формі сполук за типом складних ефірів, класифікація на ГК і ФК стійко закріпилася в літературі. Крім того, застосувавши інший розчинник, можна отримати зовсім іншу класифікацію.

Термін “фульвокислоти” введено в 30-ті роки ХХ ст. І.В. Тюріним, який під ними розумів ту частину ГР, розчинність яких майже не залежить від  $pH$  і яку знаходять у кислому фільтраті після осадження і виділення ГК [59]. На думку У. Форсіта, до ФК треба відносити речовини, які виділяють із кислоторозчинної фракції на активованому вугіллі [цит. за 64]. Виходячи з компонентного складу та хімічних властивостей ФК, вони можуть розглядатися, з одного боку, як попередники ГК, а з іншого, як продукти їх розкладу.

За кількісним умістом у ґрунтах ГК зазвичай значно перевищують ФК, їхнє співвідношення в середньому становить 3:1 [67], а в природних водах, навпаки, концентрація ФК перевищує вміст ГК більше, ніж у десять разів [46].

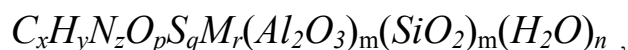
Дослідами з моделювання промивного режиму ґрунтів [36] показано, що водорозчинні ГР представлено переважно гідрофільними сполуками, які не осаджуються кислотою. Тобто, в межах традиційної класифікації ГР гідрофільні компоненти близькі за властивостями до ФК, а гідрофобні до ГК.

За хімічною природою ГР – це нерегулярні співполімери ароматичних оксиполікарбонівих кислот із включеннями азотистих і вуглеводних фрагментів [15, 50, 66]. Досить добре вивчено елементний склад ГР. Їхні молекули утворені в основному вуглецем (40-60 %), киснем (33-37 %), воднем (3-6 %). Азот, сірка та фосфор знаходяться в незначній кількості – відповідно 3-5 %; 0,7-1,2 % та  $\approx 0,5$  %. ГК та ФК істотно відрізняються за вмістом вуглецю, який у ГК у середньому досягає

60 мас.%, а у ФК – 40 мас. %. Відповідно в складі ФК значно більший вміст кисню, тобто вони більше окиснені порівняно з іншими групами ГР.

Крім вищенаведених елементів, до складу ГР обов'язково входить вода та можуть бути включені зольні елементи – метали, оксиди силіцію та алюмінію.

Таким чином, у найзагальнішому вигляді формула гумусових кислот може бути представлена наступним чином [50, 51]:



де  $M$  – метали;  $x, y, z, p, q, r, m, n$  – стехіометричні коефіцієнти.

За даними елементного аналізу можна говорити про походження і природу ГР. Так, вміст вуглецю зростає в ряду  $ФК_{\text{грунтів}} < ГР_{\text{вод}} < ГК_{\text{грунтів}} < ГР_{\text{торфу}} < < ГК_{\text{вугілля}}$ . У цілому ГК містять у своєму складі більше вуглецю і менше кисню, що відрізняє їх від ФК.

Треба зазначити, що хімічний склад ГР – це ще не визначальна їхня характеристика, оскільки ці органічні кислоти належать до колоїдно-дисперсних систем, властивості яких не залежать від хімічного складу.

Складність будови ГР як специфічного класу природних сполук, неоднорідність їхнього складу і властивостей на перший план висуває необхідність характеристики ГР з молекулярних позицій. Молекулярна маса (ММ) є фундаментальною характеристикою ГР, яка визначає їхню розчинність, здатність до міграції в природних екосистемах, можливість споживання мікроорганізмами та вищими рослинами. Ступінь проникнення молекули ГР через зовнішні мембрани збільшується зі зменшенням ММ, а межею проникності клітинних мембран є ММ, що не перевищує 5 КДа [41]. Молекулярна маса ГР за різними даними становить від 700 до 200000 Да, причому молекулярна маса ГК значно більша порівняно з ФК [7, 28, 41, 45].

Підсумовуючи сказане, необхідно зазначити, що до ГК відносять речовини, що розчиняються в слабких лугах і коагулюють у разі підкислення розчину. В їхньому складі вміст органічного вуглецю найбільший і досягає 60 %. Вуглець ароматичних сполук значно переважає над вуглецем аліфатичних ланцюгів. Ступінь ароматизації тісно пов'язаний з колірністю ГР. Ароматизованіші ГК мають темно-коричневе або чорне забарвлення й характеризуються високою біологічною стійкістю. Вони надають ґрунтам темного кольору навіть за незначного вмісту гумусу. Через погану розчинність у воді ГК

накопичуються у верхньому шарі ґрунту і, таким чином формують гумусний горизонт. Встановлено, що питома оптична густина ГК зменшується від чорноземів до підзолистих ґрунтів. Молекулярна маса ГК змінюється від кількох десятків до сотень кДа. Кількість функціональних груп у їхньому складі значно менша порівняно з ФК.

ФК мають жовте забарвлення і добре розчиняються у воді. В умовах, де переважає синтез ФК, ґрунти зазвичай бідні на гумус. Високий вміст кислотних груп призводить до того, що ФК мають високу ємність обміну, більш руйнівну дію стосовно до мінералів, схильні до утворення комплексних сполук з металами, які мають високу рухливість. Дані рентгеноструктурного аналізу свідчать про те, що сітка ароматичного вуглецю у ФК виражена вкрай слабо і в них більше переважають бічні радикали, що складаються з амінокислот і більшою мірою з полісахаридів. Молекулярна маса ФК, за різними даними, змінюється від кількох сотень до кількох тисяч Да.

ГР відіграють визначальну роль у багатьох геохімічних, біологічних та біохімічних процесах. Численні функції ГР у біосфері пов'язані як з їхнім молекулярним різноманіттям за складом та властивостям, так і з молекулярною масою. У поверхневих водах ГР також виконують важливі функції, що дозволяє вважати ГР одними з найважливіших показників, які впливають на властивості води [47].

Гумусові речовини належать до високореакційних і активних іонообмінних речовин, що утворюють з багатьма іонами і молекулами міцні зв'язки.

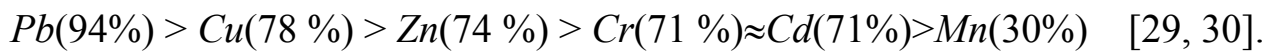
Наявність великої кількості кислих функціональних груп надає ГР кислотних властивостей, що разом з вуглекислим газом значно підвищує агресивні властивості води [4]. Однак, якщо  $CO_2$  в основному спричиняє вивітрювання карбонатних порід, то гумусові кислоти сприяють руйнуванню вивержених алюмосилікатів.

Як було зазначено вище, ГР містять у своєму складі азотисті сполуки поліпептидного характеру. Частина їх зазнає гідролізу з наступною мінералізацією. Тим самим ГР сприяють надходженню у водне середовище  $N_{\text{мінер}}$ .

Наявність великої кількості ГР погіршує розвиток фітопланктону. Нами отримано степеневу залежність між чисельністю фітопланктону та кольоровістю води в Київському водосховищі [49]. Вважається, що це

пов'язано з пригніченням фотосинтезу через кольоровість води та зі зв'язуванням біогенних елементів у недоступні форми [28].

Накопичені на цей час дані свідчать про виняткову роль ГР у зв'язуванні важких металів, радіоактивних елементів та органічних забруднювальних речовин. У прісноводних екосистемах ГР є домінуючим лігандом, що зв'язує токсиканти в стійкі комплексні сполуки [7, 8, 16, 18, 25, 29, 30, 49]. За ступенем закомплексованості ВМ розміщуються в такій послідовності:



Найбільшу здатність до зв'язування з ГР виявляють ферум та купрум. Розчинений ферум (III) практично повністю перебуває у вигляді комплексних органічних сполук, причому до 70 % його зв'язано з речовинами, молекулярна маса яких становить 1-5 кДа [7, 8, 18].

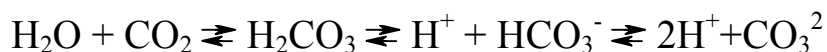
Наявність ГР надає поверхневим водам забарвлення. У результаті проведених досліджень встановлено, що як для ФК, так і для ГК спостерігається пряма залежність між кольоровістю води і вмістом досліджуваних речовин, однак для ГК кут нахилу кривої значно більший [42-44].

За відсутності прямих вимірювань кольоровості води, цей показник можна встановити розрахунковим шляхом, залучивши дані про перманганатну окиснюваність (ПО) води. Для висококольорових вод це рівняння:

$$\text{Кольоровість} = 2,71 \cdot \text{ПО}.$$

Оптична густина розчинів ФК та ГК прямо залежить від величини  $pH$  і концентрації ГР у розчині.

Наступною характерною особливістю болотних вод є кисла реакція. Концентрація іонів водню в природних екосистемах зазвичай визначається карбонатною рівновагою:



Вуглекислий газ у болото частково надходить з атмосфери, але в основному є продуктом перебігу реакцій розкладання органічної речовини в анаеробній обстановці. Його вміст може коливатися від 0,03 % до повного насичення.



Вирішивши систему рівнянь карбонатної рівноваги за законом діючих мас, отримуємо, що концентрація іонів водню в болотній воді буде визначатися виразом:

$$[H^+] = (K \cdot K_1 \cdot P_{CO_2})^{1/2}, \quad (4)$$

де  $K$  та  $K_1$  – відповідно константа утворення вугільної кислоти та перша константа її дисоціації;  $P_{CO_2}$  – вміст вуглекислого газу.

Отже, за повного насичення системи  $CO_2$  рН, обумовлене карбонатною рівновагою, буде становити 3,93. Такі умови найбільш властиві верховим болотам.

За наявності мінеральних речовин-нейтралізаторів рН зміщується в більш лужну область. Так, якщо в системі міститься  $CaCO_3$ , рН зростає на 2,1-2,7 одиниць. У цілому, витримується залежність зростання рН із збільшенням загальної суми мінеральних елементів. За вмісту  $CaO$  7-8 % на формування величини рН передусім буде впливати карбонатно-кальцієва система [2].

Однак у болотних водах присутня значна кількість органічних кислот як простих карбонових, так і гумусового походження. Кислотних властивостей їм надають функціональні групи: карбоксильні ( $-COOH$ ), гідроксильні ( $-OH$ ), карбонільні ( $=C=O$ ), метоксильні ( $-O-CH_3$ ) та ін., серед яких масова частка двох перших є найбільшою. Фенольні гідроксили відносно малоактивні, їхній водень легко заміщується лише катіонами лужних металів. Натомість карбоксильні групи значно переважають указані групи за активністю, а їх водень здатний до заміщення іонами лужних і лужноземельних металів та катіонами півтораокислів. За своїми хімічними властивостями ГР – це двоосновні кислоти. Для карбоксильних груп  $рК$   $рK_a$  (1) і  $рK_a$  (2) становлять відповідно 2,62-2,7 та 4,3-5,2 [48]. Для таких же груп ГК –  $рK_a$  (1) становить 3,40,  $рK_a$  (2) змінюється в межах 4,8-5,02. [48]. Неоднозначність значення  $рК$  пов'язана з тим, що величина електростатичного потенціалу, який визначає енергію відриву протонів карбоксильних груп, залежить не тільки від ступеня дисоціації цих груп, але й від протиіона. Зі збільшенням радіуса протиіона значення  $рК$  зростає. Уміст карбоксильних груп у ГК значно більший порівняно з ГК, що визначає їх підвищену реакційну та міграційну здатність. За умови вмісту у воді  $ФК > 10$  мг/дм<sup>3</sup>, рН розчину становитиме дещо більше ніж 3,0 одиниць. Отже, за наявності ГР роль карбонатної системи та  $CO_2$  в

протонуванні відходить на другий план, а домінуючий вплив матимуть гумусові речовини.

Вищезазначене твердження показало, що у верхових болотах рН коливатиметься в межах від 3,5 до 4,5, перехідних – 4,5-5,5, низинних – 5,5-7,0. За даними [34, 60] у низинних болотах Прип'ятського Полісся рН становить 6,5 одиниць.

До величини рН дуже чутливі болотні рослини. За даними, наведеними в [58], тростина розвивається за рН 6,0-6,4, осока – рН 5,5-6,0, хвощ – рН 5,5-6,5, мох – рН 4,5-5,0, молінія – рН 3,5-3,9, карликова береза – 3,6-5,5.

Окисно-відновні властивості визначають окисно-відновний потенціал (Eh), який регулюється діяльністю болотної мікрофлори. У поверхневих водах типовим окиснювачем є кисень, а за його відсутності в болотних системах основної ролі набувають ГР. Окисно-відновні властивості болотних ценозів істотно впливають на міграційну здатність елементів, хімічні властивості яких значною мірою визначаються їхньою валентністю.

Експериментальні роботи показали, що ГР здатні до прийняття електронів від широкого спектра донорів та передачі електронів також широкому спектру отримувачів, зв'язуючи таким чином зазвичай термодинамічно дискретні окисно-відновні пари [63]. Їхній окисно-відновний потенціал досить високий і варіює в межах  $E_0 = 0,5$  В (ФК) – 0,7 В (ГК). За даними [7, 8] Eh розчинів ГК за  $pH = 5,0$  становить +0,74 В, а ФК – +0,76 В. Як видно, ФК мають сильніші відновлювальні властивості. Складність вимірювання окисно-відновного потенціалу для ГР полягає в тому, що вони самі активно сорбуються на електроді, викликаючи його «отруєння».

Дослідним шляхом та в результаті натурних досліджень показано яскраво виражені відновлювальні властивості ГР стосовно ванадію, ртуті, феруму, мангану, хрому, урану, актинидів [15, 28, 53, 56]. Розраховано, що 1 г ФК може відновити 28 мг  $Fe^{3+}$  [28]. Процес відновлення металів зі змінним ступенем окиснення особливого значення набуває в слабкокислих болотних водах. Відновлювальні властивості ГР, на думку М.М. Конової [24], пов'язані з наявністю в їхньому складі вуглеводів, які мають високий запас внутрішньої енергії та найперші використовуються в біохімічному метаболізмі, і визначаються перетвореннями хінонних груп [32]. Нижчі значення Eh будуть характерні

для органічних речовин, що початково містять більшу кількість речовин, які легко зазнають гідролізу [21]. Така ж залежність спостерігається між кількістю легкорозчинних цукрів і  $Eh$ .

Оскільки цей процес супроводжується обміном протонів, то його перебіг буде прямо залежати від протолітичних властивостей середовища. Експериментальні дослідження відновлення вищезгаданих металів показали, що перебіг процесу залежить від  $pH$  і, як правило, уповільнюється з його підвищенням.

Цей же висновок можна зробити на основі рівняння Нернста для обчислення  $Eh$  поверхневих вод [10, 25]:

$$Eh = E^o + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{ок}}{a_{віднов}} - 0,059 \frac{m}{n} pH, \quad (4)$$

де  $m$  і  $n$  – відповідно число протонів і електронів, що беруть участь у реакції;  $a_{ок}$  та  $a_{віднов}$  – відповідно активності окиснених і відновлених форм компонента.

З рівняння (4) випливає, що  $Eh$  зменшується зі збільшенням  $pH$ . Так, максимальні значення  $Eh$  (+800 мВ) визначено в кислих водах ( $pH < 2$ ), а мінімальні – у сильнолужних ( $pH \approx 12$ ) [10].

Параметри окисно-відновних властивостей ГР в  $Eh$ - $pH$  координатах наведено на рис. 2. Як видно, за діапазону значень  $pH$  поверхневих вод відновлювальні властивості ГР проявляються під час зменшення у воді розчиненого кисню.

У [31] зазначено, що поблизу рівня ґрунтових вод відновлювальна здатність торфу є найвищою та постійною, а найактивнішим відновником є свіжий рослинний матеріал.

Газова складова торфу визначається перебігом внутрішніх процесів перетворення органічних речовин та зв'язком з атмосферою.

У верхній зоні торфу, у межах якої відбувається коливання рівня ґрунтових вод, простежується вплив обох чинників. У періоди опускання рівня ґрунтових вод товща торфу активно аерується, посилюється діяльність аеробних мікроорганізмів. Під час обводнення газу витискаються та діють анаеробні процеси.

Основними газовими компонентами торфу вище над ґрунтовими водами є азот, кисень, вуглекислий газ. Перші два газу пов'язані з атмосферою,  $CO_2$  – відображає процеси в ґрунтах, причому його концентрації в десятки і сотні разів вищі порівняно з атмосферою.

Азотисті компоненти представлено молекулярним азотом. Амоніфікуючі бактерії продукують невелику кількість аміаку.

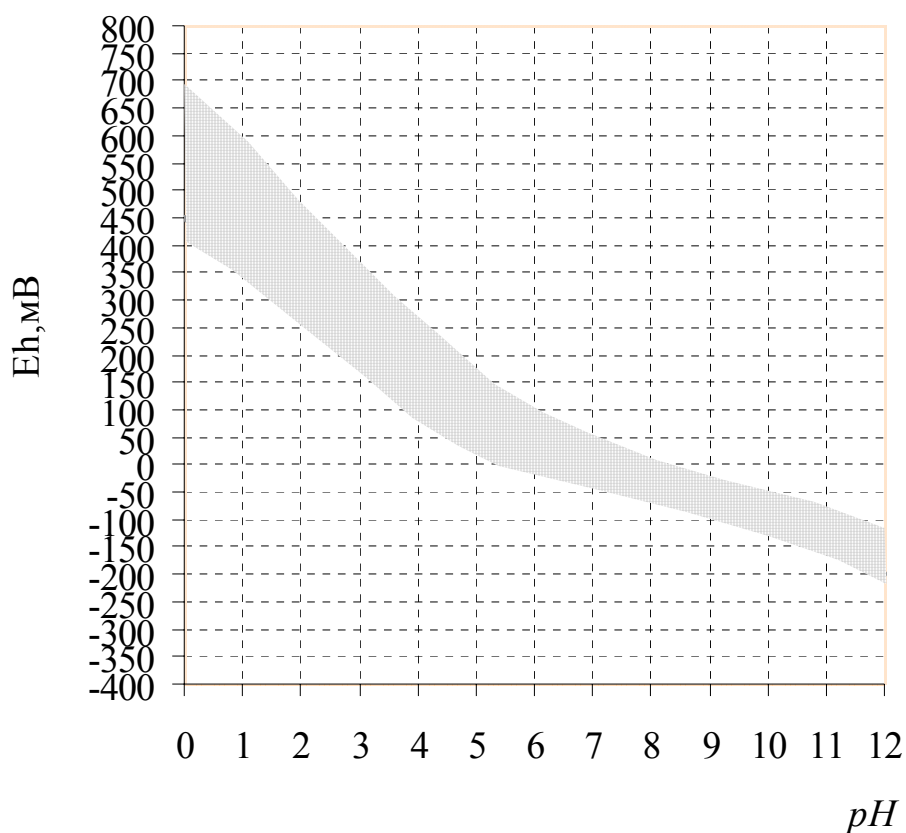


Рис. 2. Области стаціонарних потенціалів окиснювально-відновної системи гумусових кислот [за 32]

У нижній інертній частині торфу переважає метан.

Четвертинні відклади, на яких формуються болота, збагачують торф кварцем і польовими шпатами [55]. Із підзолистих ґрунтів надходить більшість мікроелементів. Геохімічне середовище боліт впливає на подальшу міграцію елементів, багато з яких стають рухливішими. У водах поліських торф'яників одним із основних компонентів є ферум, вміст якого досягає 10,7% зольності. Відмінністю від перехідних і верхових торфовищ є значна перевага вмісту закисного феруму над окисним ( $Fe^{2+} / Fe^{3+} = 15$ ) води.

Уміст феруму в торфовищі закономірно підвищується в напрямку до поверхні болота (рис. 3).

З торфу ферум активно переходить у болотні води.

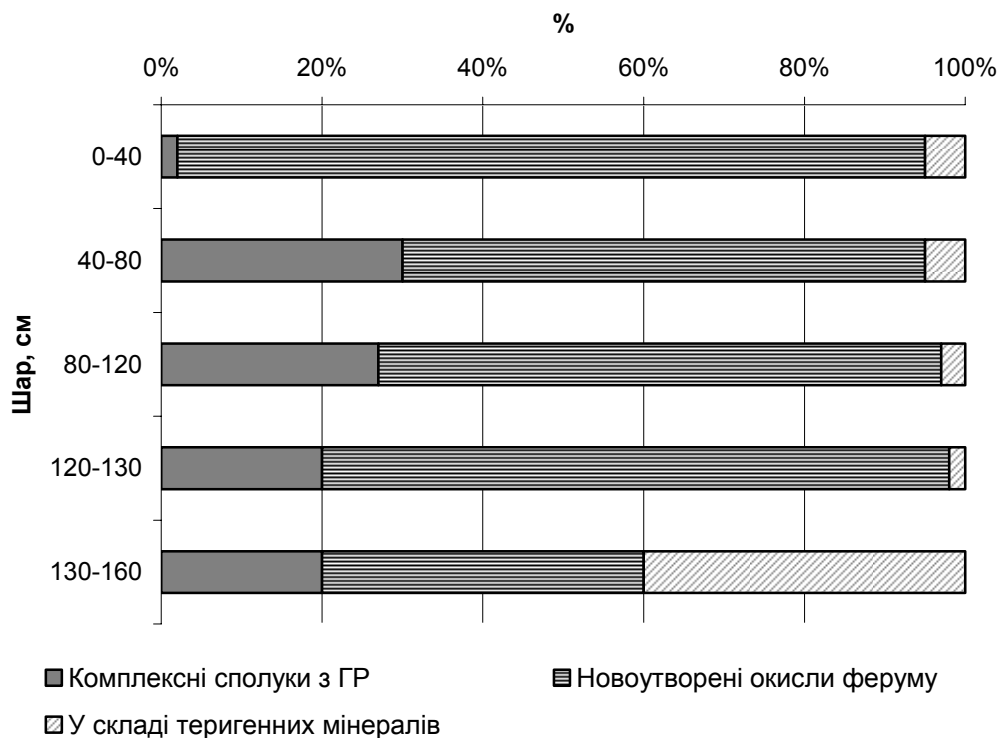


Рис. 3. Форми знаходження феруму в низинному торфовищі [за 21]

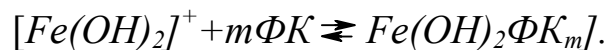
Сполуки феруму  $Fe^{2+}$  фіксуються у водах з  $pH \leq 7$  і низьким значенням  $Eh$  ( $<+250$  мВ), тобто там, де практично немає розчиненого кисню (глибокі шари торфових відкладів). Унаслідок зростання вмісту кисню збільшується окисно-відновний потенціал води, що призводить до швидкого окиснення  $Fe^{2+}$  до  $Fe^{3+}$  за схемою:  $4Fe^{2+} + O_2 + 10H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3 \downarrow + 8H^+$ . Відповідно до експериментальних досліджень [21] навіть нетривалий контакт гідрату закису феруму з повітрям обумовлює практично повне його окиснення протягом кількох днів.

Максимальна швидкість окиснення спостерігається в нейтральному й слабколужному середовищі.

Подібно до інших металів  $Fe^{3+}$  в природних водах зазнає гідролізу з утворенням малорозчинної сполуки  $Fe^{3+} + 3OH^- = Fe(OH)_3 \downarrow$ . Цей процес візуально проявляється в утворенні бурого осаду гідроксиду феруму. Дослідження поведінки феруму в системі « $Fe^{3+}$ -OH» показали, що для нього характерні такі гідросокомплекси як  $FeOH^{2+}$ ,  $Fe(OH)_2^+$  і  $Fe(OH)_3^0$  [26]. Наші експериментальні роботи підтвердили, що у водному розчині за  $pH$  3,5-4,5 залізо утворює позитивно заряджені форми, а під час збільшення  $pH$  до 6,0 одиниць, воно переходить у нейтральну форму  $Fe(OH)_3^0$ . Поява феруму в завислій фракції відзначається вже за  $pH = 1$ , а збільшення  $pH$  до 7,0 призводить до посилення гідролізу й зменшення

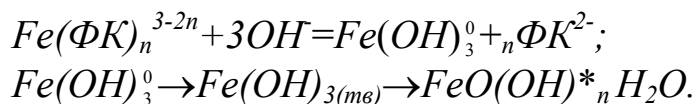
позитивного заряду поверхні колоїдних частинок [18]. Досягнувши ізоелектричної області за  $pH > 7,86$ , відбувається їхня інтенсивна коагуляція з подальшим практично повним вилученням феруму з води. В окремих випадках у разі наявності розчинених органічних речовин і співвідношення  $Fe/C > 4$  може відбуватися стабілізація колоїдів, на поверхні яких утворюється зовнішній шар негативно заряджених карбоксильних груп, для нейтралізації яких потрібна надлишкова кількість протіонів [18].

Як показали термодинамічні розрахунки [18], за  $pH = 8$  кількість розчиненого  $Fe^{3+}$ , урівноваженого з гідроксидом  $Fe(III)$ , буде становити  $0,2 \text{ мкг/дм}^3$ . У реальних водних системах часто відзначаються концентрації розчиненого феруму близько  $1 \text{ мг/дм}^3$ , а в басейні Прип'яті досягає  $7,0 \text{ мг/дм}^3$  [43]. Це пов'язано з тим, що за умови концентрації іонів  $Fe^{3+} \leq 10^{-6} \text{ моль/дм}^3$  і  $pH = 5$  у системі домінує гідроксокомплекс  $Fe(OH)_2^+$ , який далі реагує з розчиненими у воді ФК.



Хемілюмінесцентним методом показано, що ферум у водосховищах Дніпра перебуває у вигляді комплексних сполук з природними органічними лігандами різної молекулярної маси [29].

Однак, на думку багатьох дослідників, не виключено варіанта й гідролітичного осадження феруму за схемою:



Процес комплексоутворення зумовлює різке посилення міграційної здатності  $Fe(III)$ . Як наші роботи [44, 49], так і дослідження інших авторів [8, 16, 18] показали, що практично весь розчинений ферум перебуває у вигляді фульватних і гуматних комплексів навіть за вкрай низьких концентрацій ФК і ГК.

Шляхом термодинамічних розрахунків нами виконано дослідження граничних концентрацій ГР, що лімітують міграцію розчиненого феруму у воді р. Прип'ять (рис. 4). Розглядалася модельна система з хімічним складом води, характерним для р. Прип'ять у період водопілля. Початкову концентрацію розчиненого феруму було визначено рівною  $2 \text{ мг/дм}^3$ . Як видно з рис. 4, концентрації ФК на рівні  $2,5 \text{ мг/дм}^3$ ;  $5 \text{ мг/дм}^3$ ;  $10 \text{ мг/дм}^3$  є недостатніми для утримання в розчині такої кількості феруму.

Вже за  $pH = 6$  більша частина металу виводиться із фази розчину в осад. Розглянемо поведінку феруму в точці, близькій до ізоелектричної,  $pH = 7,75$ . Якщо вміст  $\Phi K$  буде на рівні  $15 \text{ мг/дм}^3$ , то в цій точці залишиться 28 % феруму у фазі розчину, а в разі збільшення  $\Phi K$  до  $20 \text{ мг/дм}^3$  і  $30 \text{ мг/дм}^3$  відповідно 37 % і 56 %. В останніх двох випадках дотримується співвідношення  $Fe : \Phi K$  як 1 : 0,6 і 1 : 0,8. Тобто, чим більший вміст  $\Phi K$ , тим більша кількість феруму буде утримуватись у розчині, і тим у більш лужну область буде зміщено утворення його нерозчинних гідроксидів. Так, якщо концентрація  $\Phi K$  становитиме  $15 \text{ мг/дм}^3$ , то 50 % утримання феруму у фазі розчину буде спостерігатися за  $pH = 6,75$ ; під час збільшення концентрації  $\Phi K$  до  $20 \text{ мг/дм}^3$  і  $30 \text{ мг/дм}^3$  відповідно  $pH$  близько 7,5 і 8,0.

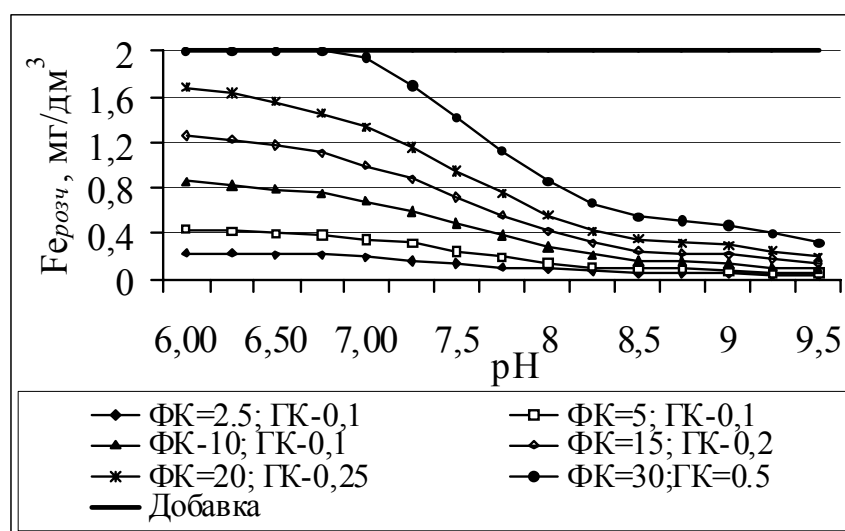


Рис. 4. Моделювання вмісту розчиненого феруму залежно від концентрацій гумусових кислот і  $pH$  води. Початкова концентрація феруму –  $2 \text{ мг/дм}^3$

### Висновки

Проведений аналіз показав, що особливості хімічного складу поверхневих вод водних об'єктів, розташованих на території національного парку "Припять - Стохід", визначаються комплексом ландшафтно-геохімічних умов верхньої частини басейну р. Прип'ять. В умовах позитивного балансу вологи основоположну роль у формуванні хімічного складу вод відіграє також і кліматична складова.

Атмосферні опади чинять опосередкований вплив на формування хімічного складу води. Вони формують водний стік, який транспортує хімічні компоненти.

Болотні води є визначальним чинником у формуванні хімічного складу поверхневих вод регіону, особливості якого проявляються в знижених величинах рН, високих концентраціях біогенних елементів та органічних речовин природного походження, дефіциті кисню та підвищеному фоновому феруму.

Щодо водного стоку болота відіграють утримувальну роль. Накопичена в періоди високої водності волога повільно стікає в напрямку похилу, а в її складі надходять домінуючі компоненти болотних вод: органічні речовини, біогенні елементи, важкі метали, передусім, ферум.

Болотні ландшафти виконують значну екосистемну роль завдяки корінній перебудові геохімічної системи. Завислі та розчинені речовини, що надходять у болото зі стоком, під впливом живих рослин і органічних речовин зазнають значної трансформації. Підвищена активність біохімічних процесів у болоті призводить до руйнування кристалічної структури мулових часток та переводу їх у розчинену форму з наступним перерозподілом залежно від гідродинамічних властивостей торфовища. Затримка дрібнодисперсних зависей обумовлює функціонування на болоті механічного геохімічного бар'єра.

Фізико-хімічний бар'єр болотного середовища пов'язаний з анаеробними умовами, які зумовлюють відновний характер фізико-хімічних процесів та регламентують форми знаходження та міграційну здатність хімічних компонентів. У болотних водах спостерігається дефіцит кисню (до 44 % насичення) на фоні підвищених концентрацій вуглекислого газу.

За дефіциту кисню серед біогенних елементів переважають їхні відновні форми (амонійний азот), тоді як вміст окисненої форми (нітратний азот) – мінімальний. Серед важких металів переважають такі, що мають високий коефіцієнт міграції у відновних умовах: ферум, манган, кремній, купрум, цинк. Зокрема, для феруму підсилення ролі карбонатних компонентів за одночасного зниження Eh і рН призводить до різкого збільшення його рухливості, концентрація феруму в розчині починає визначатися рівновагою до  $\text{FeCO}_3$ . Наявність органічних речовин гумусової природи сприяє утриманню важких металів у фазі розчину.



Накопичена в періоди високої водності волога повільно стікає в напрямку похилу, а в її складі надходять домінуючі компоненти болотних вод: органічні речовини, біогенні елементи, важкі метали, передусім, ферум.

Важливими чинниками, що лімітують уміст розчиненого у воді феруму є:

1) окиснення  $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$  з подальшим гідролізом  $Fe^{3+} + 3OH = Fe(OH)_3 \downarrow$ ;

2) незначна розчинність гідроксиду феруму (III) (ДР  $Fe(OH)_3 = 1,6 \cdot 10^{-39}$ ) з подальшим його виведенням з фази розчину;

3) здатність  $Fe^{3+}$  до утворення стійких комплексних сполук із органічними речовинами гумусового походження, що значно підвищує його міграційні можливості.

\* \*

1. Алекин О. А. Основы гидрохимии. – Л.: Гидрометеиздат, 1970. – 443 с.
2. Александрова Л. Н. Органическое вещество почвы и процессы его трансформации. – Л.: Наука, 1980. – 329 с.
3. Алмазов А.М., Денисова А.И., Майстренко Ю.Г., Нахшина Е.П. Гидрохимия Днепра, его водохранилищ и притоков. – К.: Наук. думка, 1967. – 316 с.
4. Альберт А., Сержент Е. Константы ионизации кислот и оснований / Под ред. проф. Б. А. Порай-Кошица. – Л.: Химия, 1964. – 179 с.
5. Бавина Л.Г. Водный баланс низинных болот Полесской низменности // Тр. ГГИ. – 1966. – Вып. 135. – С. 181-198.
6. Бавина Л.Г. Определение водопроницаемости торфяной залежи низинного болотного массива // Тр. ГГИ. – 1974. – Вып. 222. – С. 83-92.
7. Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Кощеева И.Я. Геохимическая роль гумусовых кислот в миграции элементов // Гуминовые вещества в биосфере. – М.: Наука. – 1993. – С. 97-116.
8. Варшал Г.М. О состоянии минеральных компонентов в поверхностных водах // Проблемы аналитической химии. Методы анализа природных и сточных вод. – М.: Наука, 1977. – Т. 5. – С. 94-107.
9. Войцехович О.В., Горбачова Л.О. Ефективні коефіцієнти змиву цезію-137 для басейну р. Прип'ять // Наук. пр. УкрНДГМІ. – 2002. – Вип. 250. – С. 278-287.
10. Гаррелс Р. М., Крайст Ч. А. Растворы, минералы, равновесия. – М.: Мир, 1982. – 367 с.

11. Лукашев К.И., Ковалев В.А., Жуховицкая А.Л. и др. Геохимия озерно-болотного литогенеза / Под ред. И. Шарафановича. – Минск: Наука и техника, 1971. – 281 с.
12. Гидрохимическое картирование с применением вероятностно-статистических методов. – К.: Вища школа, 1979. – 100 с.
13. Гідрохімія та радіогеохімія річок і боліт Житомирської області / За ред. Сніжка С.І., Орлова О.О. – Житомир: Волинь, 2002. – 264 с.
14. Горбачева Л.А. Влияние генезиса водного стока на самоочищение бассейна реки Припять от радионуклидного цезия-137 // Метеорологія, кліматологія та гідрологія. – 2003. – Вип.47. – С. 161-167.
15. Гуминовые вещества в биосфере : сб. научн. тр. / Под ред. Орлова Д. С. – М.: Наука, 1993. – 237 с.
16. Драйвер Дж. Геохимия природных вод : пер. с англ. – М.: Мир, 1985. – 440 с.
17. Дрозд В.В., Ревера О.З. Река Припять. – Минск: Университетское. – 1988. – 78 с.
18. Инцкирвели Л.Н. Исследование и определение форм железа в природных водах // Автореф. дис. на соискание учен. степени канд. хим. наук. – М.: ГЕОХИ АН СССР, 1975. – 31 с.
19. Кадацкая О.В. и др. Ландшафтные воды в условиях техногенеза: монографія // Минск: Бел. наука, 2005. – 347 с.
20. Клестов М.Л., Щербак В.І., Ковальчук І.П. та ін. Сучасний стан водно-болотних угідь регіонального ландшафтного парку «Прип'ять-Стохід» та їх біорізноманіття. – К.: Б.в., 2001. – 107 с.
21. Ковалев В.А., Генералова В.А. Геохимические особенности миграции железа в современных торфяных торфяниках Белоруссии // Геохимия. – 1969. – №2. – С. 210-220.
22. Коненко А.Д. Гидрохимическая характеристика малых рек. – К.: Изд-во АН УССР, 1952. – 171 с.
23. Кононова М. М., Бельчикова Н.П. Изучение природы гумусовых веществ почвы приемами фракционирования // Почвоведение, 1960. – № 11. – С. 1-9.
24. Кононова М. М. Органическое вещество почвы. – М.: Изд. Академии Наук СССР, 1963. – 263 с.
25. Крайнов С. Р., Швец В.М. Гидрогеохимия. – М.: Недра, 1992. – 462 с.
26. Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Шваров Ю.В. Возможности и ограничения физико-химического моделирования на ЭВМ взаимодействий вода-порода – при решении вопросов формирования химического состава подземных вод // Геохимия. – 1983. – № 9. – С. 1342-1359.

27. Курбатов И. М. Природа и механизм образования гуминовых кислот торфа // Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения. – К.: Госизд. сельхоз. л-ры. – 1962. – Ч. II. – С. 33-43.
28. Линник П.Н., Васильчук Т.А., Линник Р.П. Гумусовые вещества природных вод и их значение для водных экосистем (обзор) // Гидробиологический журнал. – 2004. – Т. 40. – № 1. – С. 81-107.
29. Линник П.Н. Тяжелые металлы в поверхностных водах Украины: Содержание и формы миграции // Гидробиологический журнал. – 1999. – Т. 35. – № 1. – С. 22-42.
30. Линник П.Н., Набиванец Б.И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. – Л.: Гидрометеиздат, 1986. – 269 с.
31. Лиштван И. И., Круглицкий Н.Н., Третинник В.Ю. Физико-химическая механика гуминовых веществ. – Минск: Наука и техника, 1976. – 263 с.
32. Логинов Л. Ф. Роль гуминовых кислот в формировании окислительно-восстановительных условий в природных условиях // Почвоведение. – 1992. – №1. – С. 23-36.
33. Лук'янець О.І., Сусідко М.М. Річки правобережжя Прип'яті в періоди високої водності: повторюваність дощових паводків та особливості гідрологічного режиму // Наук. пр. УкрНДГМІ, 1999. – Вип. 247. – С. 136-143.
34. Лукашев К.И., Ковалев В.А., Жуховицкая А.Л. и др. Геохимия озерно-болотного литогенеза. – Мн.: Наука и техника, 1971. – 282 с.
35. Маринич О.М., Пащенко В.М., Шищенко П.Г. Природа Української РСР. Ландшафти і фізико-географічне районування. – К.: Наук. думка, 1985. – 224 с.
36. Милановский Е.Ю. Гумусовые вещества как система гидрофобно – гидрофильных соединений: дис. в виде научного доклада ... доктора биологических наук : 03.00.27 / Милановский Евгений Юрьевич. – М., 2006. – 94 с.
37. Мониторинг, использование и управление водными ресурсами бассейна р. Припять / Под общ. ред. М. Ю. Калинина, А. Г. Ободовского. – Минск: Белсэнс, 2003. – 269 с.
38. Набиванец Б.Й., Осадчий В.І., Осадча Н.М., Набиванець Ю.Б. Аналітична хімія поверхневих вод. – К.: Наук. думка, 2007. – 455 с.
39. Найденова Н.А. Гидрохимическая характеристика средних и больших рек Европейской территории СССР. – Л.: Гидрометеиздат, 1971. – 134 с.

40. Національний природний парк «Прип'ять-Стохід». Різноманіття альгофлори і гідрохімічна характеристика акваландшафтів / Під ред. В.І. Щербака. – К.: Фітосоціоцентр, 2011. – 164 с.
41. Орлов Д. С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. – М.: Изд. МГУ, 1990. – 325с.
42. Осадчая Н.Н., Осадчий В.И. Гумусовые вещества в воде днепровских водохранилищ // Тр. УкрНИГМИ. – 1999. – Вып. 247. – С. 189-201
43. Осадчая Н.Н., Осадчий В. И. Оценка выноса растворенных органических веществ гумусовой природы со стоком р. Припять // Тр. УкрНИГМИ. – 2001. – Вып. 249. – С. 161-177
44. Осадчая Н. Н., Осадчий В. И. К вопросу о загрязнении вод днепровского каскада органическими веществами // Вопр. химии и хим. технологии. – Спец. выпуск. – 2002. – № 5.– С. 250-254
45. Осадча Н. М. Полідисперсність гумусових речовин поверхневих вод басейну Дніпра // Наук. пр. УкрНДГМІ. – 2010. – Вип. 259. – С. 145-170.
46. Осадча Н.М. Гумусові речовини у поверхневих водах України // Матеріали 5 Всеукр. наук. конф. Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія. (22-24 верес. 2011 р.). – Чернівці: вид-во Чернівецького нац. ун-ту, 2011. – С. 197-200.
47. Осадча Н.М. Закономірності міграції гумусових речовин у поверхневих водах України : автореф. дис. докт. геогр. наук. : спец. 11.00.07 «Гідрологія суші, водні ресурси, гідрохімія». – К., 2011.– 32 с.
48. Осадчий В.І., Набиванець Б.Й., Осадча Н.М., Набиванець Ю.Б. Гідрохімічний довідник. Поверхневі води України. Гідрохімічні розрахунки. Методи аналізу. – К.: Ніка–центр, 2008. – 655 с.
49. Осадчий В. І. Методологічні основи дослідження чинників та процесів формування хімічного складу поверхневих вод України : автореф. дис. докт. геогр. наук. : спец. 11.00.07 «Гідрологія суші, водні ресурси, гідрохімія» – К., 2008.– 32 с.
50. Перминова И. В. Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот: автореф. дис. на соискание ученой степени доктора химических наук : спец. 02.00.02 “Аналитическая химия” – М., 2000. – 50 с.
51. Перминова И. В. Гуминовое сырье – альтернатива биомассе // Химия и жизнь. – 2008. – №12. – С. 4-9.
52. Пивоваров Л. Р. О природе физиологической активности гуминовых кислот в связи с их строением // Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения. – К.: Госизд. сельхоз. лит-ры, Ч. II. – 1962. – С. 101-121.
53. Попов А. И. Гуминовые вещества. Свойства, строение, образование / Под ред. Е. И. Ермакова. – СПб.: Изд-во С.-Петербур. ун-та, 2004. – 248 с.

54. Потапова Т.М. Основные факторы формирования химического состава воды немелиорированных олиготрофных болот // Гидрохим. матер. – 1991. – Т. 110. – С. 3-16.
55. Приемская С.Е., Трошичева Т.В., Мокроусова И.В. Геохимическая характеристика торфяных залежей с различными геологическими условиями залегания // Геохимия. – 1984. – №5. – С.743-750.
56. Скурлатов Ю.И., Травин С.О., Эрнестова Л.С. Окислительно-восстановительные процессы в природных водах // Водные ресурсы. – 1987. – №5. – С. 66-72.
57. Тейт Р. III Органическое вещество почвы : пер. с англ. О.Д. Масаловой и д-ра биол. наук Д.С. Орлова). – М.: Мир, 1991. – 400с.
58. Тюремнов С.Н., Ларгин И.Ф. Изменение химического состава вод торфяных болот в зависимости от условий их залегания // Тр. ГГИ. – 1966. – Вып.135. – С. 223-241.
59. Тюрин И. В. Органическое вещество почвы и его роль в почвообразовании и плодородии. Учение о почвенном гумусе. – М.: изд. МГУ, 1937. – 526 с.
60. Управление трансграничным бассейном Днепра: суббассейн реки Припять / Под ред. Ободовского А.Г., Станкевича А.П. и Афанасьева С.А. – К.: Кафедра, 2012. – 448 с.
61. Фадеев В.В., Тарасов М.Н., Павелко В.Л. Зависимость минерализации и ионного состава воды рек от их водного режима. – Л.: Гидрометеиздат, 1989. – 168 с.
62. Шевченко О.Л., Осадча Н.М. Проблеми, пов'язані з евтрофікацією водотоків та біохімічні чинники формоутворення сполук  $^{90}\text{Sr}$  і  $^{137}\text{Cs}$  у поверхневих водах // Бюл. Чорнобильської зони відчуження, 2006. – С. 16-30.
63. Acid-Base Properties of Dissolved Humic Substances in Landscape Waters of the Southern Primorye (Russia): 14th International Meeting of the International Humic Substances Society [“From Molecular Understanding to Innovative Applications of Humic Substances”], (14-19 September 2008) / T.N. Lutsenko, S.Yu. Bratskaya; [Proceedings]. – Moscow-Saint Petersburg, 2008. – С. 431-435.
64. Flaig E., Beutelspacher H., E. Rietz H. Chemical composition and physical properties of humic substances // Soil Components. Organic components. – N.Y., 1975. – V. 1. – P.1-211.
65. Humic substances in soil, sediment and water / [Ed. by Aikin G. R., McKnight D. M., Wershaw R. L., MacCarthy P.]. – New York: John Wiley and Sons, Inc., 1985. – 692 p.
66. Long Term Trends of DOC and Colour in Raw Water from a Forest Lake Caused by Increased Precipitation and Changed Precipitation Chemistry: 14th

- International Meeting of the International Humic Substances Society [“From Molekular Understanding to Innovative Applications of Humic Substances”], (14-19 September 2008) / D. Hongve, S. Haaland, G. Riise [at all] ; [Proceedings]. – Moscow-Saint Petersburg, 2008. – С. 249-253.
67. McDonald S. Analytical chemistry of freshwater humic substances / S. McDonald, A. G. Bishop, P. D. Prenzler / *Analytica chimica acta*. – 2004. – V. 527. – № 2. – P. 105-124. – ISSN ISI QH.
68. Schnitzer M. Some observation on the chemistry of humic substances / M. Schnitzer // *Agrochemica*. – 1978. – Vol. 22, – N 3-4. – P. 216-225
69. Stevenson F.J. Humus chemistry: Genesis, Composition, Reactions – 2nd Edition. – New York: John Willey, 1994. – 512 p.
70. Tan K.H. Humic matter in Soil and the Environment. Principles and Controversies. – New York, Basel: Marcel Dekker, 1998. – 521 p.

*Український науково-дослідний  
гідрометеорологічний інститут, Київ*

## **В.И. Осадчий**

### **Исследование роли природных условий в формировании химического состава воды водных объектов национального природного парка «Припять - Стоход»**

Рассмотрены природные условия формирования химического состава воды водных объектов, находящихся на территории Национального природного парка «Припять-Стоход». Показано, что особенности химического состава поверхностных вод определяются комплексом ландшафтно-геохимических условий верхней части бассейна р. Припять. Выделено определяющую роль климатической составляющей в формировании химического состава вод. Основное внимание сконцентрировано на исследовании роли болот в формировании содержания и динамики органических веществ гумусового происхождения и ферума.

**Ключевые слова:** химический состав воды, органические вещества, гумусовые вещества, термодинамическое моделирование, ферум.

**V.I. Osadchyu**

**Research of the role of natural conditions in formation of the chemical composition of water in water objects of the national natural park "Pripyat - Stohid"**

Natural conditions of formation of a water chemical composition in water objects which are located in territory of the National natural park "Pripyat-Stohid" is considered. It is shown, that features of a chemical composition of surface waters are defined by a complex of landscape-geochemical conditions of the upper part of the river Pripyat basin. It is marked out defining role of a climatic component in formation of a chemical composition of waters. The basic attention is concentrated on research of a role of bogs for content and dynamics of organic substances of humic origins and iron.

**Keywords:** chemical composition of water, organic substances, humic substances, thermodynamical modeling, iron.