УДК 556. 114

## ХАРАКТЕРИСТИКА ГИДРОХИМИЧЕСКОГО РЕЖИМА КАНАЛА ЕРТИС – КАРАГАНДА

<u>Сообщение 2.</u> Органические и биогенные вещества, нефтепродукты в воде.

Доктор геогр. наук С.М. Романова

Приведен анализ литературных данных и материалы собственных исследований по изучению режима органических веществ, биогенных элементов в воде канала им. К. Сатпаева в многолетнем цикле.

Кроме минеральных компонентов, растворенных газов вода канала Ертис – Караганда (КЕК) содержит органические и биогенные вещества, обеспечивающие жизнь водным растениям и организмам, их взаимоотношение со средой. Органические вещества (ОВ) в водоемах и водотоках образуются в основном за счет различных внутриводоёмных процессов (прижизненные выделения здоровых клеток, отмирание и распад отдельных популяций, биохимические взаимодействия, ферментативное разложение и др.), а также в результате поступления извне. Использование воды, содержащей большое количество фитопланктона, создает определенные трудности в эксплуатации канала, вызывает биологические помехи в работе гидротехнических сооружений и ухудшается качество воды.

Содержание легкоокисляющихся органических веществ (оценено по величине перманганатной окисляемости) в 1978...1992 гг. колеблется в пределах 0.8...12.8 мгО/дм³ при среднегодовых колебаниях 3.5...8.6 мгО/дм³ и лишь в 1993 г. отмечено повышенное содержание (8.3...31.0 мгО/ дм³, среднегодовое 15.7 мгО/ дм³). Значения перманганатной окисляемости (ПО) для воды КЕК в большинстве случаев не выходят за пределы средних их значений для природных вод аридных зон (5...10 мгО/ дм³) и подвержены сезонным и годовым колебаниям.

На содержание OB в природных водах вообще и КЕК, в том числе, оказывают влияние многие факторы, главными из которых являются гидрологический режим, количество взвешенных веществ, значения рH, температура воды, донные отложения и продукты разложения растительности.

Остановимся на последнем факторе более подробно. Поступление органических и взаимосвязанных с ними биогенных веществ в водоем или во-

доток происходит, прежде всего, из почв и донных отложений при разложении древесной и кустарниковой растительности, высшей водной растительности, наземных растений водосборного бассейна, фитопланктона, а также с атмосферными осадками, при береговой эрозии и др. Оценить влияние этих процессов на гидрохимический режим и качество воды зачастую весьма затруднительно, но крайне необходимо не только для познания и развития процессов, но и для их моделирования и прогнозирования указанных компонентов в проектируемых и действующих водоемах и водотоках.

В настоящее время накоплена определенная информация о скорости процесса разложения отдельных видов высшей водной растительности в озерах и водохранилищах РФ и Украины [6, 8]. В Казахстане для условий КЕК такие работы были впервые проведены в КазНИИРХ под руководством Н.А. Амиргалиева [2, 3]. В результате многолетних опытов рассчитан баланс биогенных и органических веществ (1977...1979 гг.), изучена самоочищающая способность водных масс канала и его водохранилищ (1980...1986 гг.). Так, показано, что на долю погруженной растительности приходится 71,4 %, воздушно-водной — 27,3 и фитопланктона — 1 % от общего запаса сухой фитомассы (27,6 тыс.т). В канале и его водохранилищах за счет деструкции и минерализации водной растительности и фитопланктона ежегодно образуется, соответственно, 1079 и 33 т органического углерода, 329 и 49 т минерального азота и фосфора.

Исследуемый регион характеризуется тем, что в водные объекты ЭТЭК, в том числе и в аванкамеры насосных станций (НС) ветрами заносится степное растение перекати-поле (курай), которое оседает на дно и подвергается разложению в течение более года. Опыты показали, что за счет деструкции этого растения, ежегодно вносимого в количестве около 3,0 тыс.т, в КЕК попадает 119 т Сорг, 6,9 т минерального азота и фосфора. В районах НС удаляется около 10 % попавших растений, остальное количество деструктурируется. Распад легкоокисляющейся части ОВ на участке головного транзита канала в летнее время заканчивается в среднем за 6 суток, осенью, при меньших значениях температуры (12...16 °C) — за 10...12 суток. Это дало основание автору [3] констатировать факт достаточно высокой самоочищающей способности водных масс канала.

В 1991 г. в воде КЕК была определена бихроматная окисляемость (БО) и органический углерод (таблица 1). Содержание трудноокисляющегося органического вещества в воде канала отличается большой изменчивостью в течение года (21,1...98,0 мгО/дм³) и многолетнем цикле

 $(13,6...38,1\ \mathrm{MrO/дм^3})$  [5]. Значения БО весной и летом выше, чем в остальные сезоны года. Значение ПО составляет в среднем 16 % от бихроматной окисляемости.

Средняя годовая концентрация органического углерода составляет 16,9 мг/дм<sup>3</sup>, при колебании от 7,9 до 36,7 мг/дм<sup>3</sup>. Наибольшие его концентрации отмечены (как ПО, так и БО), весной и летом.

Таблица 1 Предельные и средние значения окисляемости, органического углерода в воде канала Ертис – Караганда (1991 г.)

| Canary         | ПО БО  |                | Сорг.            | ПО/С | ПО/БО, % |
|----------------|--------|----------------|------------------|------|----------|
| Сезон          |        | $M\Gamma/дM^3$ | $\Pi O/C_{opr.}$ |      |          |
| зима           | 4,8    | 22,0           | 8,2              | 0,6  | 22       |
| весна          | 4,86,4 | 21,198,0       | 7,936,7          | 0,3  | 623      |
|                | 5,7    | 45,9           | 17,2             |      | 16       |
| лето           | 6,06,4 | 85,885,8       | 8,232,2          | 0,3  | 77       |
|                | 6,3    | 85,8           | 20,2             |      | 7        |
| осень          | 6,8    | 53,4           | 22,0             | 0,3  | 13       |
| среднее за год | 5,9    | 51,8           | 16,9             | 0,4  | 16       |

В 1969...1978 гг. содержание органического углерода не превышало 14,3 мг/дм³. Сопоставляя данные по органическому углероду в различных водных объектах Казахстана (р. Ертис у головного водозабора - 7,9 [1], р. Ертис, верховье - 6,8, Бухтарминское водохранилище - 6,9, р. Бухтарма - 5,3, оз. Зайсан - 6,3 [11], оз. Балкаш - 8,5 [12], Киргизии - реки бассейна оз. Иссык-Куль - 1,7 мг/дм³ [7]), видно, что вода КЕК более богата органическим веществом. Причиной этого являются перечисленные выше источники поступления органического вещества и физико-географические условия региона.

Поскольку отношения ПО/БО, ПО/Сорг. колеблются в пределах меньших единицы, можно предположить, что в воде КЕК преобладают органические соединения планктонного происхождения с алифатической структурой. Такое явление отмечалось многими исследователями [1, 10, 13]. В период становления КЕК и его водохранилищ эти отношения изменялись в переделах, соответственно, 17...52 и 0,4...1,4 [1].

Известно, что коэффициент БО/С $_{opr.}$  представляет собой кислородный эквивалент относительно углерода ( $K_{ob}$ ). Рассчитанные значения  $K_{ob}$  в природных водах в различные сезоны года неодинаковы, что естественно, обусловлено разной степенью окисленности органических веществ. Значение  $K_{ob}$  для воды канала составляет в среднем 2,4...4,2, редко достигает 10,5. Поскольку полученные значения в летнее время и в среднем за год

больше кислородного эквивалента глюкозы (2,7), то степень окисленности органических веществ в это время понижена и ее значения имеют отрицательный знак. Осенью наблюдается противоположная картина ( $K_{oB}=2,4$ ). Весной и зимой значение коэффициента  $K_{oB}=2,7$ .

Нефтепродукты относятся к наиболее опасным загрязнителям не только природных вод, но и экосистем в целом. Расширение географии нефтедобычи и нефтепереработки, а также спектра применения нефти и ее продуктов в Казахстане обостряет экологическую ситуацию на прилегающих территориях.

Национальным экологическим центром РК постоянно совершенствуется и приводится в действие экологическая политика на нефтедобывающих (НДЗ) и нефтеперерабатывающих (НПЗ) заводах, в частности, Павлодарском НПЗ [11]. По данным Н.Ю. Медведевой мощность этого завода (ПНПЗ) составляет 7,5 млн. тонн нефти в год. Доля Павлодарского НПЗ в общем объеме производства продуктов нефтепереработки РК составляет по бензину -60 %, керосину -54 %, дизельному топливу -44 %, мазуту -22 %.

Нефтепродукты попадают в водоемы и водотоки при перевозке нефти водным путем, со сточными водами любых предприятий, особенно НДЗ и НПЗ, при аварийных выбросах в атмосферу или водный источник.

Определение содержания нефтепродуктов в воде КЕК проводилось нами в 1986...1988 гг. и 1991 г. (таблица 2). Вода КЕК загрязнена нефтепродуктами и превышает рыбохозяйственные ПДК в 3,6...16,0 раз, причем максимальная концентрация  $(0,80 \text{ мг/дм}^3)$  отмечена зимой 1991 г. [14].

 $\label{eq:2.2} Таблица \\ Содержание нефтепродуктов в воде канала Ертис — Караганда, мг/дм³$ 

| Год          | C        | Среднее |          | инимальное | Максимальное значение |                |  |  |  |
|--------------|----------|---------|----------|------------|-----------------------|----------------|--|--|--|
|              | значение |         | значение |            |                       |                |  |  |  |
| 1986         | 0,18     |         | 0,05     |            | 0,23                  |                |  |  |  |
| 1987         | 0,25     |         | 0,10     |            | 0,31                  |                |  |  |  |
| 1988         | 0,15     |         |          | 0,12       |                       | 0,18           |  |  |  |
| 1991         |          | 0,40    |          | 0,24       | 0,80                  |                |  |  |  |
| ПДК в.р.     |          | 0,05    |          |            |                       |                |  |  |  |
| 1991 г.      |          |         |          |            |                       |                |  |  |  |
| Место отбора |          | Дата    |          | t °C       | $M\Gamma/дM^3$        | В единицах ПДК |  |  |  |
| НС №4        |          | февраль |          | 0,4        | 0,80                  | 16,0           |  |  |  |
| HC №2        |          | апрель  |          | 5,9        | 0,24                  | 4,8            |  |  |  |
| HC №5        |          | апрель  |          | 5,4        | 0,27                  | 5,4            |  |  |  |
| HC №4        |          | июнь    |          | 19,0       | 0,32                  | 6,4            |  |  |  |

При изучении гидрохимии КЕК большое внимание уделялось также режиму и динамике биогенных элементов, от которых в значительной степени зависит формирование качества воды, развитие первичной продукции и др. процессы. Кроме того, данные по биогенным элементам необходимы для гидроэкологической оценки водных экосистем ЭТЭК.

Из соединений азота преобладающими (до 88,5 %) являются *нитраты* (рисунок 1).

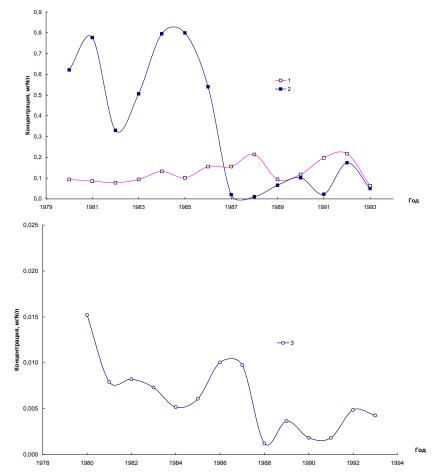


Рис. 1. — Изменение концентраций соединений азота в воде канала Ертис — Караганда в многолетнем цикле.  $1-NH_4^+$ ,  $2-NO_3^-$ ,  $3-NO_2^-$ .

За 14-летний период наблюдений концентрация  $NO_3^-$  ионов в воде КЕК изменялась в пределах  $0...1,39~\text{мгN/дм}^3$ , при средних значениях  $0,02...0,80~\text{мгN/дм}^3$ . Содержание нитратов в воде р. Ертис за 1969...1978~гг. изменялось в пределах  $0...3,99~\text{мг/дм}^3$ , что составляло

90,1 % от суммы соединения азота [1], а в 1989...1990 гг. – 0...0,54 мг/дм<sup>3</sup> (63,1 % от суммы соединений азота). Самые высокие концентрации нитратов в воде КЕК, как и в самой р. Ертис, наблюдаются зимой, а самые низкие – летом (обычно в августе). В зимний период при минимальном потреблении азота происходит разложение ОВ и переход азота из органических форм в минеральные. Кроме того, мы полагаем, что источником привноса нитратов в канал являются поступающие в его русло подземные и грунтовые воды. Следует отметить, что русло канала в районе исследования небетонированное. Зимой, ранней весной и осенью, когда потребность в воде канала невелика и по нему прокачивают мало воды, в его русло поступают подземные и грунтовые воды, которые содержат повышенные концентрации нитратов. Кроме того, дополнительно нитраты, а также нитриты и ионы аммония, фосфатов поступают в канал за счет деструкции степных растений, попадающих в аванкамеры НС, о чем убедительно доказал опытным путем Н.А. Амиргалиев [2].

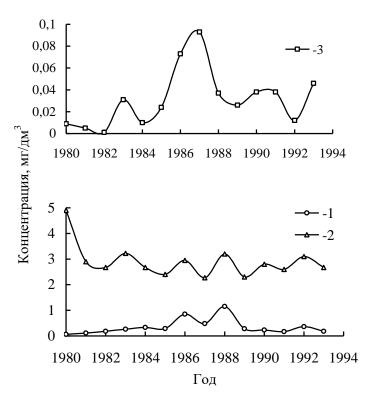


Рис. 2 – Изменение концентраций железа (1), кремния (2) и фосфора (3) в воде КЕК в многолетнем цикле.

Основным процессом, способствующим снижению концентрации  $NO_3^-$ -ионов, является потребление их фитопланктоном и денитрифицирующими бактериями, которые при дефиците растворенного в воде кислорода используют нитратный кислород на окисление органических веществ.

Из всех форм азота наименее устойчивыми являются *нитриты*. На их долю приходится 1,8 % от суммы соединений азота. Максимальная их концентрация  $(0,03 \text{ мгN/дм}^3)$  наблюдается в осенне-зимний период. Весной и летом их содержание чаще снижается до нуля, либо не превышает  $0,01 \text{ мгN/дм}^3$ . В многолетнем цикле для нитритов прослеживается такая же закономерность, как и для нитратов: начиная с зимы 1988 г., отмечается уменьшение среднегодового содержания  $NO_2^-$  до  $0,004...0,016 \text{ мг/дм}^3$ , обусловленное, вероятней всего, водностью года. В таких же пределах  $(0...0,013 \text{ мг/дм}^3)$  изменялась концентрация  $NO_2^-$  и в 1969...1978 гг. Практически постоянно в межгодовом и внутригодовом циклах концентрация  $NO_3^-$  и  $NO_2^-$ -ионов в воде канала не превышает, соответственно, 40,0 и  $0,08 \text{ мг/дм}^3$  ПДК для водотоков рыбохозяйственного назначения.

Аммонийный азот образуется в результате бактериального разложения азотсодержащих ОВ. Пределы варьирования концентрации  $NH_4^+$  ионов в многолетнем цикле составляют 0...0,550 мг/дм³, причем максимум приходится на осенний период, как и в воде р. Ертис. Если разность в концентрации  $NH_4^+$  ( $C_{max} - C_{min}$ ) до 1986 г. составляла в среднем 0,08 мгN/дм³, то после 1986 г. -0,24 мгN/дм³. За исследуемый период среднегодовая концентрация аммонийных ионов в воде КЕК не превышает ПДК (0,389 мгN/дм³), но в отдельные сезоны их содержание приближается к ПДК.

В период своих наблюдений автор [1] отмечал, что благодаря установлению постоянной проточности и некоторой стабилизации уровенного режима КЕК, а также с прекращением влияния залитой территории к 1975...1978 гг. максимальное содержание NH <sup>+</sup><sub>4</sub> не превышало 0,10 мг/дм<sup>3</sup>. В последующие годы наших работ в воде КЕК (НС №4) в большинстве случаев содержание аммонийных ионов колеблется в пределах 0,15...0,40 мг/дм<sup>3</sup>. Такое увеличение их концентрации можно с уверенностью отнести к антропогенному фактору. Аналогичная картина отмечается и с нитритами. Если к 1975...1978 гг. содержание NO <sup>-</sup><sub>2</sub> редко превышало

0,005, чаще 0,001, то в 1980...1993 гг. концентрация NO  $_2^-$  возросла на порядок (чаще 0,01...0,03 мг/дм<sup>3</sup>).

Содержание общего минерального фосфора очень низкое во все сезоны многолетнего цикла (0...0,184 мг/дм³), при среднегодовом колебании 0,001...0,093 мг/дм³ вследствие низкой растворимости его соединений и интенсивного поглощения гидробионтами (рисунок 2). И, тем не менее, присутствие ионов ортофосфорной кислоты в водных массах природного водоема сильно влияет на развитие водных организмов и должно учитываться при определении и оценке биопродуктивности. Известно, что повышенные концентрации не только растворимых фосфатов, но и других биогенных элементов приводят к евтрофированию водотоков и водоемов.

В результате накопления соединений азота, фосфора, железа и кремния при замедленном потоке вод усиленно начинают развиваться растения и микроорганизмы, затем происходит их гибель. Все это приводит к ухудшению физико-химических свойств воды: уменьшается ее прозрачность; вода приобретает зеленый или желто-бурый цвет; появляется неприятный вкус и запах; повышаются значения рН; в осадок может выпасть карбонат кальция. Если сопоставить наши данные по содержанию фосфора в воде КЕК и других реках РК (среднемноголетние за 1968...2001 гг.): р. Ишим 0...0,286; р. Сырдарья 0,002...0,40; р. Нура 0...1,06; р. Урал 0...0,269; р. Талас 0,004...0,240 мг/дм³, то видно, что они значительно ниже [4]. Очевидно, почвы вдоль трассы канала, донные отложения бедны фосфатами. Это связано также с отсутствием сброса в канал промстоков, содержащих соединения фосфора. Кроме того, известно, что фосфор на 70...80 % прочно связывается в труднорастворимые формы почв, а 20...30 % усваивается растениями и организмами.

Вода КЕК содержит относительно низкие концентрации железа, как и большинство рек Казахстана. Пределы варьирования среднегодовых концентраций железа составляют 0,06...0,85 мг/дм<sup>3</sup>. Чаще его концентрации не превышают ПДК(0,5 мг/дм<sup>3</sup>). Повышенные концентрации железа, 1,8...3,4 ПДК, отмечены в зимнее время 1985, 1986, 1988 и 1990 гг. В это время отмечалось и повышенное содержание  $O_2$ , гумусовых веществ, которые способствовали переходу железа в растворенное состояние преимущественно в виде комплексных соединений.

Из всех изученных биогенных элементов *кремний* является преобладающим (62,0 %). На долю нитратов приходится 25,3 %, железа 7,7 %, аммония -3,7 %, фосфора -0,9 %, нитритов -0,4 % от суммы всех био-

генных элементов. Самые высокие концентрации кремния  $(8,8 \text{ мг/дм}^3)$  обнаружены в зимнее время 1980 г., в остальные годы его содержание не превышает  $4,6 \text{ мг/дм}^3$ .

Необходимо отметить тот факт, что для всех биогенных элементов в многолетний период четко выраженной циклической закономерности не выявлено. Это свидетельствует о том, что соединения азота, фосфора, кремния и железа принимают активное участие в различных процессах экосистем «вода – ил – растение – организмы», протекающих с неодинаковой скоростью в различные сезоны года. В общем случае режим и динамика главных ионов, минерализации, газов, органических и биогенных веществ в воде канала (НС №4) зависит прежде всего от состава воды р. Ертис, от влияния своей водосборной площади, участия веществ в различных гидрохимических, гидробиологических процессах и других факторов. В большинстве случаев нитраты накапливались зимой и весной, причем в зимний период отмечался их годовой максимум. В летний период за счет потребления водными растениями их содержание снижалось до годового минимума (рисунок 1). Противоположный внутригодовой ход прослеживается в режиме аммонийного азота за счет процессов нитрификации [14]. Наблюдавшееся некоторое увеличение содержания аммонийного азота до 0.24...0.68 мг/дм<sup>3</sup> в осенний период может быть связано с накоплением в русле канала продуктов биохимического распада степной растительности, например, перекати-поле, а также возможным поступлением азотных соединений с атмосферными осадками и с водосборного бассейна.

Строгой закономерности в распределении нитритов по сезонам года обнаружить не удалось. В большинстве случаев максимальные концентрации железа и кремния отмечались в зимне-весенний период за счет разложения фитопланктона, организмов и поступления с талыми снеговыми водами, минимальные — летом и ранней осенью за счет потребления их растительностью и зообентосом. Наиболее высокие концентрации фосфора обнаруживаются в воде КЕК в вегетационный период.

Анализируя данные предельных среднегодовых концентраций биогенных элементов в воде КЕК в многолетнем цикле, можно отметить следующее. Максимальное суммарное содержание всех биогенных элементов возросло в 1,4 раза (с 11,8 до 16,3 мг/дм³) в период антропогена (1980...1993 гг.) по сравнению с периодом становления и сформировавшегося гидрохимического режима (1969...1978 гг.). Больше всего возросла концентрация железа, на 8,2 %, затем — на 2,0 % нитратов, а фосфора и аммония — на 0,7 %, нитритов — на 0,6 %. Содержание кремния, наоборот,

уменьшилось на 12,2 %. Минимальное суммарное содержание биогенных элементов за эти периоды уменьшилось в 1,9 раз (от 1,36 до 0,71 мг/дм³). Это уменьшение обязано железу (на 2,9 %) и фосфору (на 0,5 %). Доля минимального содержания кремния и железа от суммы биогенов возросла, соответственно, на 2,7 и 0,7 %.

Таким образом, вышеприведенный материал свидетельствует об очевидном действии антропогенного фактора на режим органических и биогенных веществ, нефтепродуктов в воде канала в современный период: забор воды канала на подпитку водохранилищ-охладителей и другие гидротехнические нужды, приводящий к изменению гидрологических параметров; загрязнение воздушного бассейна и водоемов ЭТЭК из-за работы ГРЭС.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Амиргалиев Н.А. Гидрохимия канала Иртыш-Караганда. Л.: Гидрометеоиздат, 1981. 199 с.
- 2. Амиргалиев Н.А. Искусственные водные объекты Северного и Центрального Казахстана (гидрохимия и качество воды). Алматы: НИЦ «Бастау», 1998. 191 с.
- 3. Амиргалиев Н.А., Лопарева Т.Я., Накупбеков С. Роль растительности в балансе органических и биогенных веществ в канале Иртыш Караганда // В кн.: Круговорот вещества и энергии в водоемах. Гидрохимия и донные отложения. Иркутск, 1981. Вып. 5. С. 5-7.
- 4. Бурлибаев М.Ж., Муртазин Е.Ж. и др. Биогенные вещества в основных водотоках Казахстана. Алматы: Каганат, 2003. 723 с.
- 5. Денисова А.И. Формирование гидрохимического режима водохранилищ Днепра и методы его прогнозирования Киев: Наукова Думка, 1979.-290 с.
- 6. Денисова А.И., Тимченко В.М., Нахшина Е.П. и др. Гидрология и гидрохимия Днепра и его водохранилищ. Киев: Наукова Думка, 1989. 216 с.
- 7. Кадыров В.К. Гидрохимия оз. Иссык-Куль и его бассейна. Фрунзе: Илим, 1986. 212 с.
- 8. Ленчикова О.Е., Каплин В.Т. Поступление органических и биогенных веществ из растительного покрова в природные воды // Гидрохимические материалы. 1970. Т. 53. С. 139-144.
- 9. Медведева Н.Ю. Экологическая политика на Павлодарском НПЗ // Abstracts II International Seminar «The Influence of oil production and main oil pipe lines on the Environment». Almaty, Kazakhstan 1998. P. 27-28.

- 10. Мумжу В.А., Бесчетнова Э.И. Формирование режима органических веществ Нижней Волги // Гидрохимические материалы. 1987. Т. 99. С. 15-20.
- 11. Пильгук В.Я. Физико-химия воды р. Иртыш в условиях создания водохранилищ: Автореф. дис.... канд. хим. наук / Казахский Государственный университет им. Кирова. Алма-Ата, 1975. 30 с.
- 12. Романова С.М., Казангапова Н.Б. Озеро Балхаш уникальная гидроэкологическая система. — Алматы: ДОИВА Братство, 2003. — 175 с.
- 13. Скопинцев Б.А., Гончарова И.А. Соотношение между перманганатной окисляокисляемостью и содержанием органического углерода // Гидрохимические материалы. 1977. Т. 66. С. 17-33.
- 14. Romanova S.M., Kunanbaeva G.S. ets Petrolium in water of some reservoirs of Kazakhstan// Abstracts II International Seminar "The Influence of oil production and main oil pipe lines on the Environment". Almaty, Kazakhstan 1998. P. 41-43.

Казахский Национальный Университет им. аль-Фараби, Алматы

## ЕРТИС ҚАРАҒАНДА КАНАЛЫНЫҢ ГИДРОХИМИЯЛЫҚ РЕЖИМІНІҢ СИПАТТАМАСЫ

<u>2- ші хабарлама</u>. Органикалық, биогенді заттар және мұнай өнімдері

Геогр. ғылымд. докторы С.М. Романова

К. Сатпаев атындағы канал суының көп дылдық цикліндегі органикалық заттарды, биогенді элементерді дерттеудің әдеби жолулары мен өзіндік зерттеу жумыстарының материалдары келтірілген.