

**ТБИЛИССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ.  
ИВ. ДЖАВАХИШВИЛИ**

**Давитая Тамара Нодаровна**

**ГИДРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕКИ ХОБИ И ЕЁ  
ПРИТОКОВ**

**ДИССЕРТАЦИЯ**

**на соискание ученой степени кандидата химических наук**

**Тбилиси**

**2004**

## Содержание

<b>Введение</b> .....	4
<b>Глава 1. Обзор литературы</b>	
1.1. Краткая физико-географическая характеристика речного бассейна Хоби .....	6
1.2. Гидрологическая и гидрохимическая характеристики речного бассейна Хоби .....	7
1.3. Сельское хозяйство, как источник загрязнения окружающей среды .....	10
1.4. Методы очистки и утилизации отходов животноводческих ферм .....	12
<b>Глава 2. Экспериментальная часть</b>	
2.1. Объекты исследования, методы сбора и предварительной обработки проб .....	14
2.2. Методы анализа проб вод речного бассейна Хоби .....	15
<b>Глава 3. Результаты гидрохимического исследования речного бассейна Хоби</b>	
3.1. Главные ионы .....	20
3.2. Солевые источники питания реки Хоби и её притоков .....	31
3.3. Биогенные вещества .....	35
3.4. Органические вещества .....	59
3.5. Биогенные и органические вещества в навозных сточных водах .....	64
3.6. Влияние фермерских хозяйств на распределение биогенных и органических веществ в поверхностных водах .....	70
3.7. Микроэлементы в водах р. Хоби и её притоках .....	74
3.8. Влияние бассейна р. Хоби на антропогенное загрязнение прибрежной полосы Черного моря .....	78

## **Глава 4. Химический состав взвеси и донных отложений реки**

### **Хоби и её притоков**

4.1.	Взвеси в водах рек Хобского бассейна -----	80
4.2.	Донные отложения реки Хоби и её притоков -----	85
4.3.	Органические и биогенные вещества в донных отложениях --	91
4.4.	Микроэлементы во взвеси и донных отложениях -----	93
4.5.	Фазовое распределение меди в системе $\text{Cu}^{2+}$ - взвеси (осадки)- - вода -----	96
4.6.	Фазовое распределение меди в системе $\text{Cu}^{2+}$ - $\text{MeCO}_3$ – $\text{H}_2\text{O}$ --	99
<b>Выводы</b>	-----	<b>104</b>
<b>Литература</b>	-----	<b>106</b>

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы.** Гидро- и экохимическое изучение поверхностных вод является важнейшим звеном глобальной проблемы контроля, защиты и мониторинга окружающей среды. С этой точки зрения небольшие реки Грузии не были изучены, хотя степень их использования и доля в водном балансе весьма существенны. Кроме этого, влияние антропогенных факторов на химический состав малых рек, по сравнению с большими, выявляется более четко. Исследование выбранного нами объекта (речной бассейн Хоби) интересно и тем, что полученная информация даст возможность установить степень влияния малых рек Грузии на загрязнение Черного моря.

Актуальность вопроса обусловлена и тем, что представляется возможной количественная оценка влияния утилизации отходов животноводческих ферм на эмиссию биогенных и органических веществ в окружающую среду.

**Цель работы:** изучение гидро- и экохимических параметров рек бассейна Хоби; оценка роли атмосферных и минеральных вод в их солевом балансе; определение количества нормированных веществ, вносимых бассейном реки Хоби в Черное море; изучение влияния биогазификации отходов животноводческих ферм на степень эмиссии биогенных и органических веществ в окружающую среду; исследование процессов фазового распределения меди (II) в речных водах.

**Научная ценность и новизна работы.** Впервые изучены закономерности распределения гидро- и экохимических параметров реки Хоби и её притоков по сезонам и по течениям рек; химический состав сточных вод животноводческих ферм до и после биогазификации отходов; показана роль карбонатной фракции взвешенных веществ и донных осадков в фазовом распределении меди (II) в речных водах бассейна; разработан новый надежный вариант турбидиметрического определения сульфат-ионов в водах.

**Практическая ценность работы:** Накоплен богатый фактический материал (до 8000 данных) для гидрохимической характеристики и экохимического мониторинга рек Хобского бассейна. Результаты исследований в дальнейшем могут быть использованы в качестве данных, необходимых для объективной оценки возможных экологических изменений вызванных строительством и эксплуатацией порта и терминала в Кулеви.

**Апробация работы:** Основные материалы диссертации докладывались и обсуждались на республиканских научно-методических конференциях: Тбилиси (1995, 1998 гг.).

**Публикации:** По диссертационной работе опубликовано 4 статьи и 2 тезиса.

**Объем диссертационной работы.** Диссертация изложена на 112 страницах, состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов и на их основе сделанных выводов. Библиография содержит 74 наименования литературы. Результаты экспериментальных исследований приведены в виде 57 таблиц и 12 рисунков.

## ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

### 1.1. Краткая физико-географическая характеристика речного бассейна

#### Хоби

Речной бассейн Хоби – сельскохозяйственный регион Западной Грузии. Его площадь составляет 1340 км<sup>2</sup> и включает в себя районы Хоби, Цаленджиха, Чхороцку, частично Зугдиди и Сенаки [1,2]. С севера граничит с Эгрисским хребтом, с западно-восточной стороны омывается Черным морем, которое оказывает большое влияние на климат региона [2]. Влажный, субтропический, морской климат прибрежной зоны постепенно переходит в умеренный и в высокогорный [2].

В равнинной и горной полосе среднегодовая температура превышает 14<sup>0</sup>С [2]. С ростом высоты на каждые 100 м температура воздуха падает в среднем на 0,2-0,3<sup>0</sup>С. У истока реки на высоте 2360-3255 м имеется несколько ледников малых размеров с общей площадью 0,9-1,6 км<sup>2</sup> [3, 4]. Регион характеризуется высокой влажностью (коэффициент влажности 2,3-2,8 [2]). Годовое количество осадков в прибрежной зоне составляет 1500 мм, с ростом высоты количество осадков возрастает и на высоте 3000-3500 м составляет 2580-3080 мм в год [2,5-7]. Основная часть атмосферных осадков приходится на теплое время года [2, 5]. Испаряемость с ростом абсолютной высоты также меняется. В прибрежной зоне составляет 760-780 мм, а на высоте 3000 м – 470 мм [5,6].

Нижняя зона региона представлена аллювиальными отложениями (песчаники, глина, сланцы), а в горной области встречаются туфы, мергели, известняки [8, 9]. В регионе, особенно в бассейне реки Чанисцкали, распространены карстовые образования [10].

Почвенный покров характеризуется вертикальной зональностью [8, 11]. Колхетская низменность представлена мощными аллювиальными отложениями из галечника, глины, ила и песка, среднегорная зона – переменно-карбонат-

ными, бурыми, лесными и горно-подзолистыми почвами, а горная – горно-луговыми почвами [7,8,11].

Численность населения региона составляет приблизительно 120 тыс. человек [12], основная часть которого занята сельским хозяйством. В сельскохозяйственных целях используется 65000 га, из которых на посевно-пашневые угодья приходится 21000 га [13].

Наряду с чайными и цитрусовыми плантациями имеются и кукурузные посеы. Хорошо развито в регионе животноводство. Только количество крупного рогатого скота по данным 1997 г. превышает 148 000 голов [13].

Промышленность региона на сегодняшний день развита слабо. Функционирует только лишь несколько чаеперерабатывающих фабрик [14]. Немаловажной причиной, наряду с другими, является и скудность минеральных ресурсов. Единственным природным ресурсом являются всемирно-известные минеральные воды (Лугела, Скури, термальные воды [9,15]).

## **1.2. Гидрологическая и гидрохимическая характеристики речного бассейна Хоби**

Река Хоби – третья по величине река в Западной Грузии, которая берет начало в горах (с. Легахаре) и впадает в Черное море. Некоторые физико-географические данные реки Хоби и ее притоков приведены в табл. 1.1.

Реки бассейна Хоби характеризуются смешанным питанием, причем в высокогорной области преобладает снеговое (14,2-26,4%), а в средней и нижней – дождевое (43,4-51,4%) [16].

Площадь оледенения в бассейне реки Хоби составляет ~1,6 км<sup>2</sup>, а доля ледникового стока составляет 0,9-1,2% [4, 6]. Доля подземного питания реки Хоби и ее притоков составляет 20,0-33,9% [16]. Обилием подземных вод выделяется зона с высотой 100-500 м [4]. В прибрежной зоне минерализация их

достигает  $n \cdot 10$  г/л, а минерализация циркулируемых вод нижних слоев меньше 250 мг/л [17].

**Таблица 1.1. Физико-географические данные рек бассейна Хоби [1, 4, 8, 16]**

Река	Длина, км	Бассейн			Количество притоков	Средне- годовой расход, м <sup>3</sup> /сек
		Исток, м	Площадь, км <sup>2</sup>	Сред- няя высота, м		
Хоби	150	2326	1340	560	1037 1412	50,5
Чанисцкали	63	520	315	–	332 333	14,5
Очхамури	47	1400	159	360	147 126	5,53

Количество атмосферных осадков с 1500 мм ( $h = 1000$  м) увеличивается до 3080 мм ( $h = 3500$  м), а испарение от 780 мм/год ( $h=0$  м) падает до 470 мм/год ( $h=3000$  м) [6] с коэффициентом стока 0,55 [18].

Весеннее половодье начинается во второй половине марта или в начале апреля, своего максимума достигает в мае, редко в июне, минимальный уровень воды наблюдается чаще всего зимой (XII-II месяцы), иногда и летом [1,8]. Так, например, сток реки Чанисцкали в период весна-лето составляет 60-70% от общего, а в осенне-зимний период – 7-11% [4].

Сток взвешенных наносов реки Хобисцкали составляет 148 т/км<sup>2</sup>, а влекомых – 56 т/км<sup>2</sup> [18]. Общий сток взвешенных частиц в Черное море достигает 150 тыс. тонн [4].

Как и другие малые реки Грузии, река Хоби с ее притоками с эко- и гидрохимической точки зрения практически не изучена. В 1983 г. В. Зверевым был определен макрохимический состав одной пробы воды реки Хоби [19]. Более-менее системные данные были накоплены Гидрометслужбой в период с 1980 по 1989 гг [20]. Непостоянные наблюдения проводились в водах речного бассейна Хоби в селах Легахаре и Кулеви, где контролировалось содержание главных ионов, некоторых биогенных веществ, хлорорганических пестицидов – ДДТ и ГХЦГ [21], химическое и биохимическое потребление кислорода [22]. Средняя минерализация реки Хоби составляет 104 мг/л, а по обобщенной информации З. Чантладзе [21] содержание хлорорганических пестицидов составляет 0,05-0,016 мкг/л, а концентрации  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{PO}_4^{3-}$  ионов 0,6-1,7 и 0,07-0,5 мг/л соответственно, что можно объяснить широким использованием минеральных удобрений в этот период (80-е годы). Такой скудной информацией исчерпывается вся гидрохимическая характеристика бассейна реки Хоби.

В отличие от пресных вод, с гидрохимической точки зрения достаточно хорошо изучены такие известные минеральные воды, как Лугела и Скури [23, 15]. Первое обследование источника Мухури и первый химический анализ мухурской минеральной воды принадлежат химику Купцису (1928 г) [23]. В 1932 г. Кутателадзе и его сотрудниками был произведен повторный анализ воды “Мухури”. Общая минерализация воды Лугела составляет 52 г/л, ведущими ионами являются  $\text{Ca}^{2+}$  - 16,41 г/л и  $\text{Cl}^-$  - 32,57 г/л [15, 23]. Это природный медикамент, соответствующий 9,5%-ому раствору  $\text{CaCl}_2$ .

Более низкой минерализацией ( $\Sigma_i=1,74$  г/л) и большим относительным содержанием  $\text{CaSO}_4$  ( $\text{Ca}^{2+}$  - 0,41 г/л,  $\text{SO}_4^{2-}$  - 0,38 г/л) отличается от нее минеральная вода Скури.

### 1.3. Сельское хозяйство, как источник загрязнения окружающей среды

Мощным антропогенным источником загрязнения окружающей среды является сельское хозяйство, а именно - все возрастающие масштабы и темпы использования ядохимикатов, минеральных и органических удобрений, а также животноводческие и птицеводческие предприятия [24, 25].

Органические удобрения составляют 5% от их общего количества. В 1965 г. в СССР было произведено  $4 \cdot 10^8$  т органических удобрений, а в 80-х годах в 2 раза больше [26]. Установлено, что после их внесения в почву количество нитратов в коллекторных и грунтовых водах возрастает до 4-20 мг/л [27]. При хранении органических удобрений часть азота теряется, угрожая чистоте окружающей среды. Найдена связь между антропогенной составляющей речного стока органических веществ и количеством используемых органических удобрений [26].

Основными же источниками загрязнения окружающей среды от функционирования сельскохозяйственных объектов являются навоз, помет, техническая вода, моющие и дезинфицирующие средства, используемые на ветеринарно-санитарных предприятиях.

Навоз и навозные сточные воды – потенциальные источники распространения инфекционных и инвазионных заболеваний [28]. Носителем высокой патогенной флоры из-за высокой влажности и большого содержания в нем аммиака (при хранении мочевины  $\rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$ ) и хлоридов, в результате чего не происходит его биотермического обеззараживания является жидкий навоз, получаемый при бесподстилочной системе содержания сельскохозяйственных животных [20, 29]. При использовании бесподстилочного навоза образуется около 20-30 различных газов, таких как  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$  и т.д. Так, в 100 м-овом радиусе от ферм средней мощности содержание аммиака в воздухе в 15-20 раз превышает его ПДК, а сероводорода в 14 раз [25]. При хранении навоза теряется от 8 до 31% азота [30-31]. Содержание же

органических веществ в воздухе на территории крупных животноводческих объектов достигает 40-50 мг/м<sup>3</sup>, а характер их распространения определяется метеорологическими условиями [38].

Навоз животных содержит большое количество биогенных веществ (N – 0,45-0,54%; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 0,20-0,25%, K<sub>2</sub>O – 0,60-0,70%); причем азот представлен, в основном, в виде органических соединений (белки, аминокислоты) – 48-82%; фосфор, как составная часть фосфатидов и нуклеопротеидов; калий в виде минеральных удобрений [29,31], что и определяет его ценность как удобрения. По содержанию биогенных веществ и загрязнению окружающей среды животноводческий объект в 100 тыс. голов скота эквивалентен 350 тысячному городу [32]. По другим данным, сельскохозяйственные предприятия в США и Европе дают в 10 раз больше отходов, чем население [18].

В бывшем СССР годовое количество отходов животноводческих ферм было оценено в 800-900 млн. тонн [33]. К сожалению, из образующихся на животноводческих и птицеводческих комплексах навозных и пометных стоков в качестве удобрений используются лишь 70%, а остальные сбрасываются на прилегающие земли, в водоёмы, в том числе и в источники питьевого водоснабжения, поступают в подземные воды, тем самым загрязняя их [8, 33-35]. По данным Валенвайэра, в почву и природные воды с навозом поступает 10-20% азота и 1-5% фосфора от их общего количества [36].

Естественно, что при попадании в биоценотический круговорот большого количества биогенных веществ в виде отходов животноводства биологическое саморегулирование нарушается и равновесие уже не восстанавливается.

Сточные воды животноводческих ферм загрязняют почву и природные воды растворимыми в воде биогенными и органическими веществами. Химический состав сточных вод с животноводческих комплексов представлен в табл. 1.2 [1].

Таблица 1.2. Химический состав сточных вод с фермерских хозяйств (г/л)

Показатель	Пределы		Показатель	Пределы	
	от	до		от	до
Взвеси	8,6	71,4	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,3	0,7
БПК*	16	26	K <sub>2</sub> O	0,4	0,5
ХПК*	12,9	19,2	N <sub>общ.</sub>	1,3	1,8

\* - г О/л

Значение бихроматной окисляемости для навозных сточных вод достигает нескольких десятков г О/л [35, 1, 28, 37], в то время, как фоновый показатель бихроматной окисляемости для поверхностных вод Грузии всего 1,6-12,7 мгО/л [38]. Доля антропогенных органических веществ в некоторых реках России достигает 25-60% [6], в реках же Закавказья их доля низка [26] и для черноморского бассейна составляет всего лишь 6% [39].

Для улучшения экохимического состояния сельскохозяйственных объектов нужно разрешить насущную проблему рационального использования и утилизации твердого и жидкого навоза, сточных вод.

#### 1.4. Методы очистки и утилизации отходов животноводческих ферм

Одним из самых простых методов очистки основного источника загрязнения окружающей среды от функционирования животноводческих ферм – навоза – является использование подстилки и соблюдение правил и сроков внесения навоза на поля [20, 28, 37, 40].

Методы очистки навозных сточных вод отличаются дороговизной. Установлено, что для 95%-ого уменьшения биохимического потребления кислорода одной тонны сточной воды животноводческих ферм необходимо примерно

1000 \$ США [22]. Несмотря на высокую стоимость очистных сооружений, их эффективность остается крайне малой [41,42].

Одним из оптимальных методов решения насущной проблемы является использование отходов сельскохозяйственных объектов в качестве сырья для получения биогаза [26, 39]. Развитие этой отрасли должно хотя бы частично снять существующий в стране энергетический кризис и внести большой вклад в отрасль утилизации отходов. Наглядным примером является Китай, где полностью утилизируется до 1 млн. тонн отходов ежегодно и используется получаемый при этом газ объемом до 500 млрд. м<sup>3</sup> [26]. Необходимо отметить, что при аэробном преобразовании навоза до 50% его теряется, а при метановом брожении же полностью аккумулируется в биомассе, более того, при этом происходит ее детоксикация и стерилизация [25], а это крайне немаловажный факт, так как навоз очень загрязнен различными патогенными микроорганизмами [39].

Необходимо всегда помнить, что затраты на ликвидацию последствий от использования экологически вредных технологий всегда превосходят затраты, необходимые для разработки и внедрения экологически чистых проектов, в том числе биоутилизации отходов животноводческих ферм.

## ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1. Объекты исследования, методы сбора и предварительной обработки проб

Река – очень динамичный объект. Её гидро- и экохимические параметры зависят от многих факторов, влияние которых тем отчетливее, чем меньше расход реки. Река Хоби, а тем более её притоки относятся к категории малых рек Грузии. Поэтому очевидна необходимость в многочисленности пунктов наблюдения и частоте взятия проб. Даты взятия проб речных и сточных вод приведены в табл. 2.1. и 2.2.

**Таблица 2.1. Даты взятия проб вод бассейна Хоби**

Серия наблюдения	Дата взятия проб	Серия наблюдения	Дата взятия проб
I	12.04.02	XI	01.11.02
II	27.04.02	XII	18.01.03
III	12.05.02	XIII	21.07.03
IV	26.05.02	XIV	30.08.03
V	23.06.02	XV	15.09.03
VI	17.07.02	XVI	23.09.03
VII	24.08.02	XVII	16.10.03
VIII	14.09.02	XVIII	31.10.03
IX	01.10.02	XIX	10.11.03
X	15.10.02		

Учитывая гидрологические характеристики [8] исследуемых объектов и источники антропогенного загрязнения реки Хоби и её притоков для наблюдения было выбрано 20 пунктов (рис.2.1). Наблюдения над сточными

водами проводились в трех животноводческих фермах на начальном, среднем и конечном участках навозного потока (рис. 2.2). Всего было исследовано до 400 проб речной воды и 80 проб сточной воды.

**Таблица 2.2. Даты взятия проб сточных вод рек бассейна Хоби**

<b>Серия наблюдения</b>	<b>Дата взятия проб</b>	<b>Серия наблюдения</b>	<b>Дата взятия проб</b>
II	27.04.02	IX	01.10.02
III	12.05.02	X	15.10.02
IV	26.05.02	XI	01.11.02
VII	24.08.02	XII	18.01.03
VIII	14.09.02		

Пробы для анализа были взяты с точным соблюдением соответствующих методических рекомендаций (ISO 5667-6) [33]. В лабораторию пробы поступали через 12-24 часов после их взятия. До этого они хранились в стационарных или полевых холодильниках.

Выделение взвешенных частиц из речной воды проводилось фильтрованием или методом седиментации. Пробы донных осадков были взяты в тех же пунктах в соответствии с требованиями ISO (ISO 5667-12). Взятие проб атмосферных осадков проводилось по методике, разработанной ранее на кафедре аналитической химии ТГУ [22, 26].

## **2.2. Методы анализа проб вод речного бассейна Хоби**

Гидрохимические показатели в водах определены стандартными [8, 33,34] и принятыми в гидрохимической практике [15, 18, 35] методами. рН вод определяли потенциометрическим методом (потенциометр рН-673).

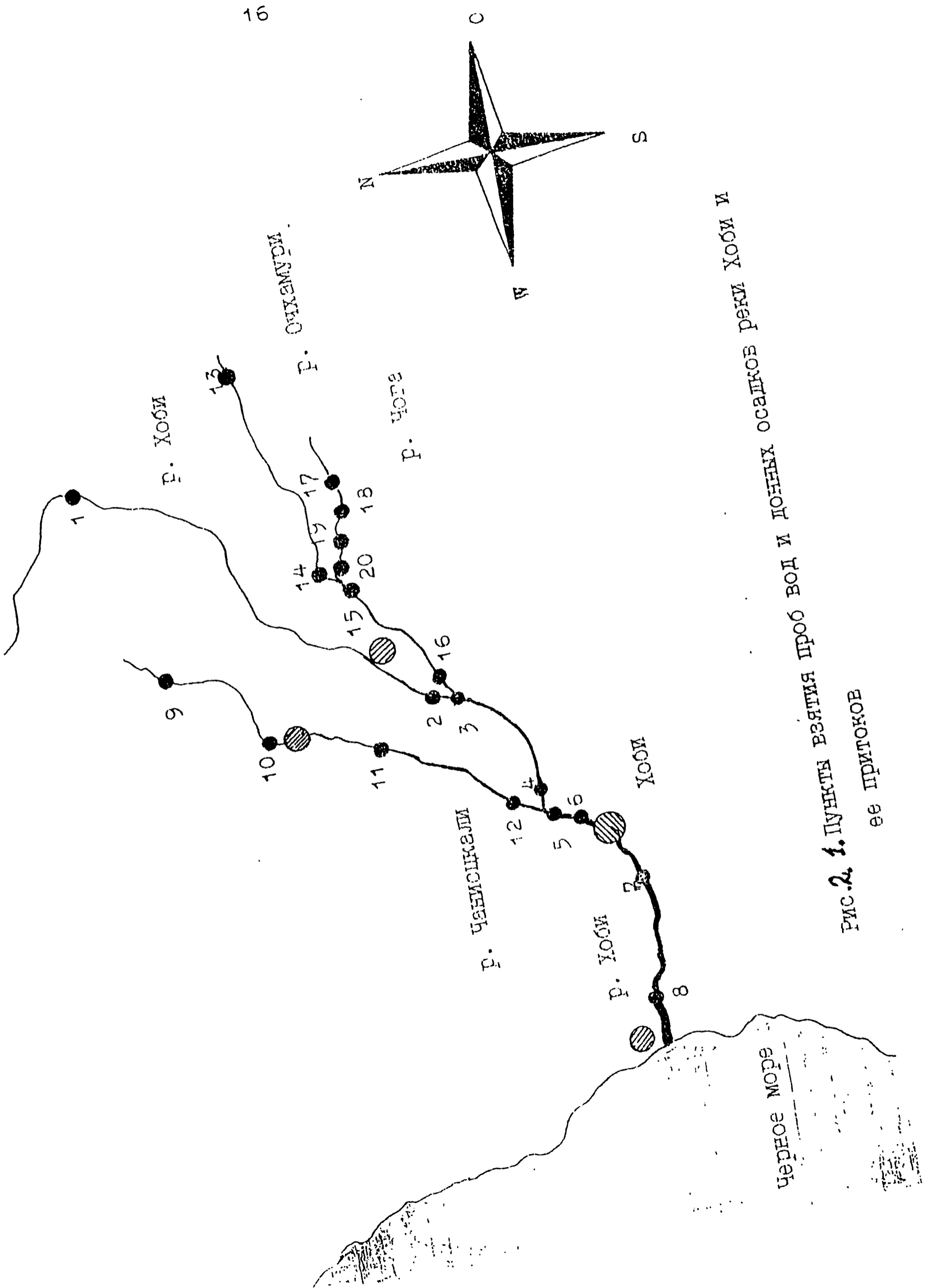


Рис. 2. 1. Пункты взятия проб вод и донных осадков реки Хоби и ее притоков

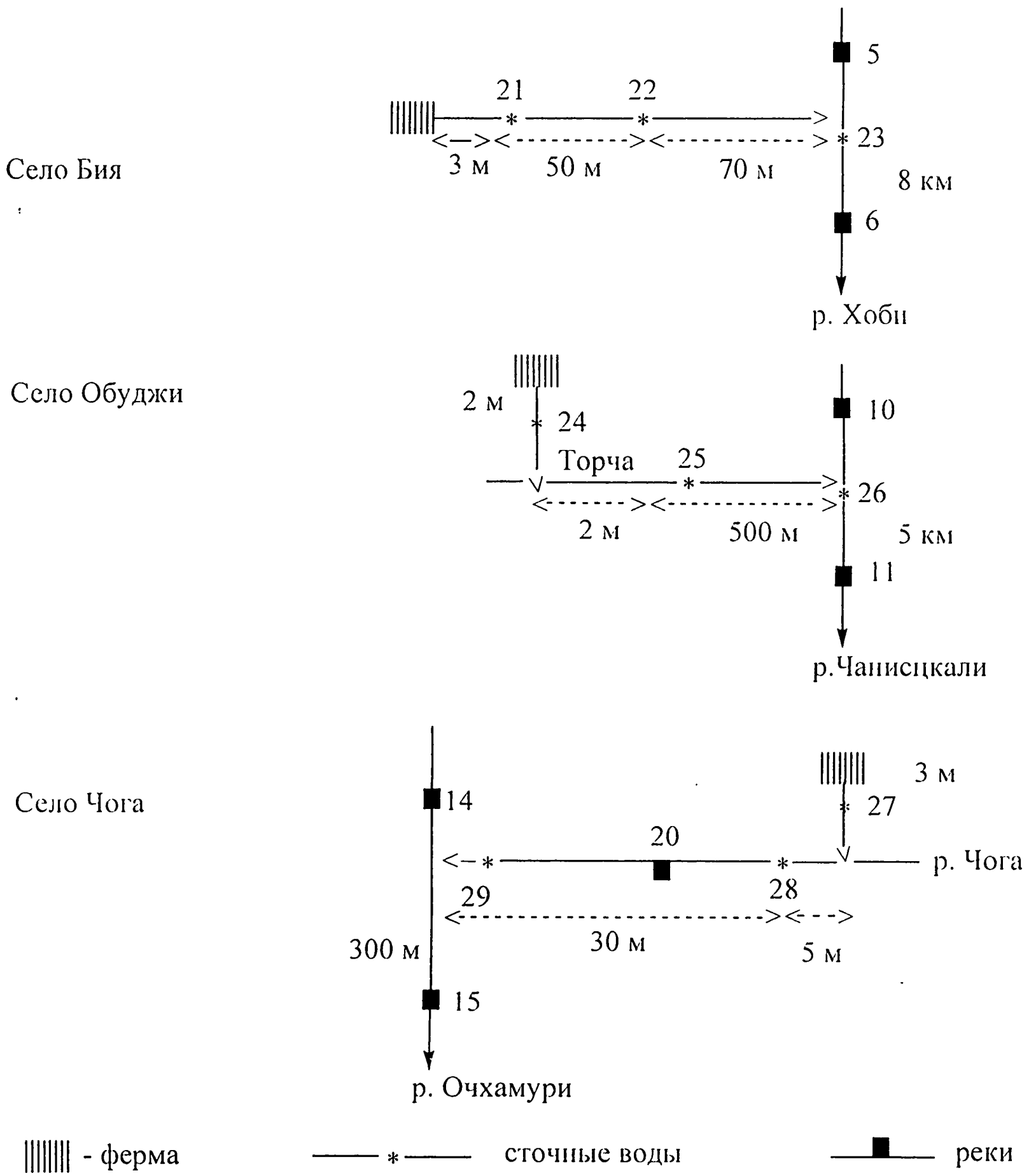


Рис. 2.2. Пункты взятия проб сточных вод

$\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  - ионы определены ацидиметрическим, меркуриметрическим и комплексометрическим методами, а  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  - методом пламенной фотометрии. Сульфат-ионы определены турбидиметрическим методом с использованием нового варианта реагента-осадителя (15 мл 5%  $\text{BaCl}_2$ , 10 мл этанола, 7 г сахарозы и 75 мл дистиллированной воды). Новый вариант реагента-осадителя позволяет определять от 10 до 300 мкг  $\text{SO}_4^{2-}$ , оптическая плотность суспензии устойчива в течении 50-60 мин. Удовлетворительные результаты получены анализом разнотипных вод. в том числе и при контрольном определении сульфатов в водах реки Хоби (табл. 2.3).

**Таблица 2.3. Результаты турбидиметрического определения сульфат-ионов в водах реки Хоби (мг/л , X серия)**

Проба, №	$\text{SO}_4^{2-}$ , мг/л		Разность	
	реагент с этиленгликолем	реагент с сахарозой	мг/л	%
5	27,4	28,2	0,8	2,9
8	20,9	21,5	0,6	2,9
9	24,2	23,2	1,0	4,1
10	17,4	16,7	0,8	4,6

Содержание биогенных веществ определено фотометрическим методом ( $\text{NH}_4^+$  и  $\text{NO}_2^-$  - реактивами Грисса и Несслера,  $\text{NO}_3^-$  - салицилатом натрия,  $\text{PO}_4^{3-}$  и  $\text{SiO}_3^{2-}$  с использованием молибдата аммония. Фотометрическим методом определены ионы  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{As}^{+5}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  (реагенты: о-фенантролин диэтилдитиокарбаматы свинца и серебра, дигизон, алizarинкомплексон, персульфат аммония) [6, 15, 21, 39].

В модельных системах, при отсутствии других тяжелых металлов  $\text{Cu}^{2+}$  - ион определяли, используя в качестве фотометрического реагента пиридилазо-резорцин.

Общее содержание органических веществ в водах контролировалось определением перманганатного и бихроматного индексов [34].

Концентрации гуминовых кислот были определены фотометрическим методом [44], а пестициды – газо-жидкостным хроматографическим методом при предварительном концентрировании вод тритоном [45].

Тяжелые металлы в водах, донных отложениях и взвешенных частицах определены атомно-абсорбционным методом. Анализы были проведены в лабораториях научно-исследовательской фирмы “Гамма”. Там же эмиссионно-спектральным методом был установлен микроэлементный состав взвеси.

Макрохимический состав донных отложений и взвеси установлен методом силикатного анализа [31], а содержание органических и биогенных веществ в них – методами, рекомендованными для анализа почв [46].

Радиоактивные нуклиды в донных отложениях определены гамма-спектрометрическим методом [47] в лаборатории ядерных исследований низкой радиоактивности ТГУ.

## ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ГИДРОХИМИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ РЕЧНОГО БАССЕЙНА ХОБИ

### 3.1. Главные ионы

Воды относятся к карбонатному классу к группе кальция и по классификации О. Алекина [48] имеют индекс  $C_{II}^{Ca}$ . Ведущим анионом является гидрокарбонат-ион, на долю которого приходится 61-73% от общего значения минерализации (табл. 3.1 и 3.2). Содержание гидрокарбонатных ионов в речном балансе Хоби определяет значение водородного показателя – рН, который характеризуется небольшой амплитудой изменений (табл. 3.3). Между величиной рН и содержанием  $HCO_3^-$ -ионов наблюдается прямая, тесная связь (коэффициент корреляции  $r = 0,63-0,71$ ). Абсолютные концентрации гидрокарбонатных ионов по течениям рек возрастают, величины же их относительного содержания достаточно стабильны (табл. 3.1 и 3.2). Исключением является река Очхамури, в которой концентрация  $HCO_3^-$ -ионов максимальна в верховье реки (табл. 3.1, пункт 13) и по течению реки убывает. Причиной этого являются сравнительно более минерализованные, гидрокарбонатно-кальциевые подземные воды в истоке реки Очхамури. Аналогичным распределением характеризуются и генетически связанные с  $HCO_3^-$ -ионами ионы  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  (табл. 3.1 и 3.2). Повышенное относительное содержание кальция в истоке реки Чанисцкали (табл. 3.2, пункт 9) объясняется влиянием минеральной воды Скури (410 мг/л  $Ca^{2+}$ ). Максимальные абсолютные и относительные концентрации сульфат-ионов в верховье реки Чанисцкали (табл. 3.1 и 3.2, пункт 9) также объясняются непосредственным влиянием вод источника Скури, содержание  $SO_4^{2-}$ -ионов в котором составляет 379 мг/л [15].

Высокая концентрация сульфатов левого притока реки Хоби (12,9 мг/л) обуславливает “скачок” концентрации  $SO_4^{2-}$  - в пункте 5 реки Хоби (рис. 1.1, табл. 3.1 и 3.2). Сравнительно низким и стабильным содержанием сульфатов

выделяется река Чога (3,6-4,3 мг/л, табл. 3.1). В целом распределение сульфатов по течениям рассматриваемых рек выражено нечетко (табл. 3.1).

**Таблица 3.1. Изменение содержания главных ионов (мг/л) по течению вод р. Хоби и её притоков**

Пункт №	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub>	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Σi
1	1,1	5,2	52,6	1,5	13,6	3,6	78
2	1,1	5,7	70,5	1,4	19,1	4,2	102
3	1,2	6,4	79,2	1,8	20,7	4,8	114
4	1,2	7,7	91,2	2,1	24,1	5,7	132
5	1,9	14,3	100	3,2	28,0	6,6	154
6	1,5	10,6	103	2,2	28,2	6,3	152
7	1,6	10,7	104	2,3	28,1	6,2	153
8	1,6	12,0	105	2,8	28,3	6,6	156
9	1,4	14,7	69,5	1,7	22,8	4,2	114
10	1,1	11,7	108	1,9	30,7	5,9	159
11	1,2	11,5	110	2,1	30,7	6,0	162
12	1,2	11,5	126	2,4	35,1	7,0	183
13	0,6	5,8	156	2,1	41,8	7,6	214
14	0,8	11,9	145	1,9	40,5	7,1	207
15	1,0	11,3	139	1,9	39,6	6,2	193
16	1,2	9,2	131	2,1	37,1	6,5	187
17	1,0	4,1	112	1,2	29,1	6,0	153
18	1,1	3,6	115	1,6	30,2	6,2	158
19	1,2	4,1	118	1,8	31,0	6,2	162
20	1,3	4,3	124	2,2	32,5	5,8	170

**Таблица 3.2. Изменение относительного содержания главных ионов  
(% от  $\Sigma i$ ) по течению вод р. Хоби и её притоков**

Пункт №	Cl	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub>	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>
1	1,4	6,6	67,4	1,9	17,6	4,6
2	1,1	5,6	69,2	1,4	18,7	4,1
3	1,1	5,6	69,4	1,6	18,1	4,2
4	0,9	5,8	69,1	1,6	18,3	4,3
5	1,2	9,2	64,8	2,0	18,0	4,3
6	1,0	7,0	68,0	1,5	18,7	4,1
7	1,0	7,1	68,2	1,5	18,6	4,1
8	1,0	7,6	66,9	1,8	14,5	4,2
9	1,2	12,9	60,9	1,5	20,0	3,7
10	0,7	7,4	68,1	1,2	19,3	3,7
11	0,8	7,1	68,0	1,3	19,1	3,7
12	0,6	7,3	68,2	1,3	18,3	3,8
13	0,3	2,7	72,9	1,0	19,6	3,6
14	0,4	5,8	70,2	0,9	19,6	3,4
15	0,5	5,6	69,5	1,0	19,7	3,5
16	0,6	4,9	67,0	1,1	19,8	3,5
17	0,6	2,7	72,9	0,8	18,9	3,9
18	0,7	2,3	72,9	1,0	19,1	3,9
19	0,7	2,5	72,4	1,1	19,0	3,8
20	0,7	2,5	72,3	1,3	18,9	3,4

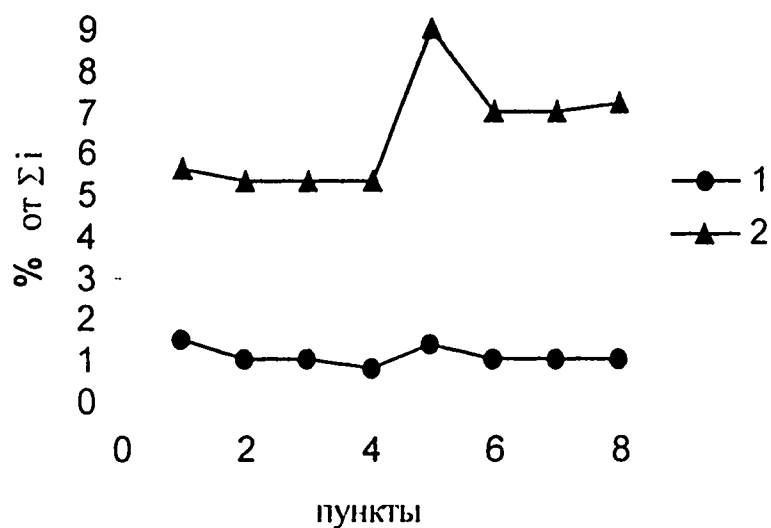
Таблица 3.3. Динамика рН вод речного бассейна Хоби во времени

Пункт №	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	Сред.
1	6,77	6,70	7,80	7,90	7,27	7,02	7,10	6,95	7,10	7,05	8,00	7,05	7,23
2	7,05	7,32	7,95	7,04	7,26	7,21	7,70	7,20	7,55	7,00	8,20	7,10	7,38
3	7,10	7,28	7,90	7,70	8,03	7,40	7,24	7,22	8,35	7,96	8,18	7,12	7,62
4	7,02	7,30	7,95	8,05	7,80	7,80	7,70	7,28	8,40	7,85	8,10	7,10	7,70
5	7,02	7,32	7,61	8,05	8,00	7,95	7,80	7,40	8,15	6,90	8,10	6,95	7,60
6	7,05	7,30	7,95	8,10	8,00	8,05	7,95	7,65	8,26	7,75	8,15	7,10	7,78
7	7,01	7,18	7,68	7,85	7,94	7,80	7,96	7,48	8,00	8,00	8,18	7,05	7,68
8	6,95	7,24	8,05	7,95	7,92	7,82	7,95	7,65	7,85	7,70	8,16	7,12	7,70
9	6,80	7,10	7,96	7,95	8,12	8,08	7,45	7,55	7,50	7,41	8,12	7,08	7,59
10	7,10	7,98	8,25	7,82	7,97	8,00	7,90	7,60	7,75	7,75	8,22	7,15	7,79
11	6,86	7,24	7,70	7,88	7,98	7,55	7,92	7,82	8,28	7,25	8,12	7,30	7,66
12	7,10	7,38	7,75	8,00	7,92	7,80	7,55	7,78	8,25	8,10	7,95	7,05	7,72
13	6,80	7,28	7,25	7,42	8,01	7,80	7,80	7,82	8,38	7,80	8,10	7,10	7,63

Таблица 3.3 (продолжение)

Пункт №	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	Сред.
14	7,10	7,08	7,52	8,12	7,86	8,05	7,68	7,50	8,30	7,76	7,92	7,25	7,68
15	6,85	6,98	8,04	8,25	7,88	8,12	7,70	7,70	8,02	7,65	7,95	7,30	7,70
16	7,00	7,10	8,25	8,10	7,85	8,18	7,85	7,85	8,24	8,20	7,95	7,18	7,81
17	7,00	7,10	7,95	8,35	7,85	8,05	7,50	7,72	8,24	7,92	8,20	6,98	7,74
18	6,78	7,02	7,96	8,38	7,85	8,02	7,65	7,70	8,38	8,25	8,00	6,98	7,75
19	6,96	7,24	8,00	8,25	7,20	8,10	7,55	7,85	8,57	8,10	7,50	7,18	7,71
20	6,72	7,32	7,60	8,20	7,88	8,25	7,72	8,00	7,51	8,05	7,98	6,96	7,68

Воды речного бассейна Хоби содержат хлорид-ион примерно в одинаковых количествах (табл. 3.1) и концентрация его по течению рек возрастает, хотя абсолютный “прирост” ( $\Delta C$ ) незначителен (0,3-0,6 мг/л). Максимумы содержания  $Cl^-$  - ионов наблюдаются в верховьях рек Хоби и Чанисцкали, что объясняется их высокими концентрациями в минеральных водах Мухури (32,5 мг/л) и Скури (0,72 мг/л). Максимум содержания  $Cl^-$  - ионов вблизи села Бия (рис. 1.1, пункт 5, табл. 3.1 и 3.2) реки Хоби объясняется впадением в реку небольшого притока, который характеризуется сравнительно высокой концентрацией хлоридов и сульфатов (2,6-5,5 мг/л  $Cl^-$  и 30-38 мг/л  $SO_4^{2-}$ ). Изменение относительного содержания хлорид и сульфат-ионов по течению реки Хоби наглядно показано на рис. 3.1. Динамика содержания натрия в водах реки Хоби и её притоках сходна с динамикой хлорид-иона – его геохимического партнера.



**Рис. 3.1. Изменение относительного содержания  $Cl^-$  (1) и  $SO_4^{2-}$  (2) по течению р. Хоби**

Содержание и поведение главных ионов определяют величину и распределение минерализации. Средние значения минерализации вод реки Хоби и её притоков приведены в табл. 3.4. Экстремальные значения  $\Sigma i$  для вод реки Хоби

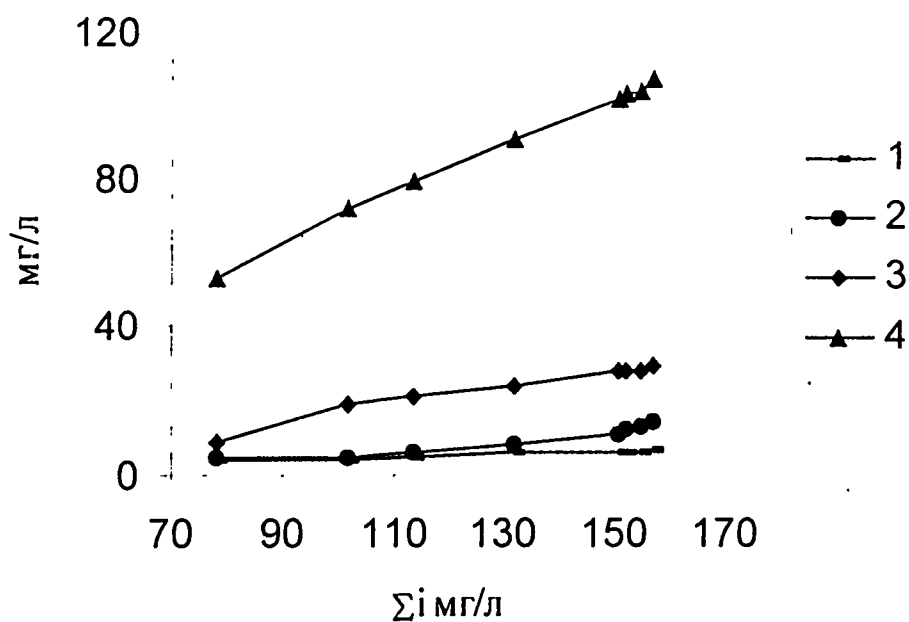
составляют 57-192 мг/л, а для её притоков – 97-228 мг/л (табл. 3.4). Необходимо отметить, что реки, входящие в речной бассейн Хоби берут начало среди отрогов Мегрельского хребта на высоте, в среднем около 2000 м и, вообще, в горной и высокогорной частях расположено 39% всей площади бассейна, в области предгорий – 4,1% и только 20% всей площади на приморской низменности [16]. Общеизвестно, что  $\Sigma i$  вод горных районов тесно связана со средней абсолютной высотой бассейнов рек. С понижением высоты, т.е. по течению рек увеличиваются испаряемость [49], распространённость и мощность почвенного покрова [50], степень выщелачивания почв, пород, взвеси, повышается возможность антропогенного загрязнения рек и т.д. Эти и ряд других факторов приводят к росту значений  $\Sigma i$  (в среднем 0,4-1,4 мг на 1 км) по течению рек. Эта закономерность хорошо прослеживается для рек Хоби. Чанисцкали и Чоги (табл. 3.4). Росту минерализации воды реки Хоби способствует и вливание в русло реки двух крупных её притоков – Чанисцкали и Очхамури (рис.1.1, пункты 2, 3, 4, 5), превосходящих её по значениям общей  $\Sigma i$ . Из общего правила роста минерализации по течению рек выпадает левый приток Хоби – Очхамури (табл. 3.4). Здесь средние значения  $\Sigma i$  по течению реки не возрастают, а, наоборот, убывают, что можно объяснить питанием реки Очхамури высокодебитными, сравнительно минерализованными подземными водами в её верховьях. Аналогичные случаи не так уж и редки. Например, минерализация рек Байдара (Казбегский район), Ликоки (Душетский район) и др. в верхней части течения выше из-за высокодебитных минеральных вод. Падению  $\Sigma i$  реки Очхамури по течению способствует и разбавление её вод менее минерализованными водами р. Чоги (рис.1.1, пункты 14,15). Влиянием более минерализованных притоков объясняется рост  $\Sigma i$  в средней части реки Хоби (пункт 5).

При изменениях величины минерализации должно меняться не только общее содержание ионов, но и их соотношение. Графическое изображение

зависимости содержания главных ионов от минерализации (рис. 3.2) указывает на линейную зависимость между ними. Это значит, что содержание отдельного вида ионов составляет приблизительно один и тот же процент от общей суммы ионов (табл. 3.2). Следовательно, можно сделать вывод, что изменение значения  $\Sigma i$  мало меняет соотношение главных ионов для маломинерализованных вод речного бассейна Хоби. Между значением общей  $\Sigma i$  и содержанием главных ионов имеется прямая, практически функциональная связь (коэф. корреляции для пар  $\Sigma i - \text{HCO}_3^-$  и  $\Sigma i - \text{Ca}^{2+}$  составляют 0,98-0,99), что даёт возможность по концентрации того или иного иона рассчитать величину минерализации [38]. Воды данного бассейна также характеризуются небольшой амплитудой изменения  $\Sigma i$  в течении года (табл. 3.4), что объясняется преобладанием у рек дождевого питания, а также слабо выраженным весенним половодьем (V и VI мес.; рис. 3.3, табл. 3.4), особенно в верховьях рек бассейна Хоби. Между расходом реки и её минерализацией обычно наблюдается почти функциональная обратная связь. В нашем же случае связь не такая уж и тесная ( $r = 0,52$ ), что объясняется неоднородными условиями формирования ионного состава в отдельных частях реки.

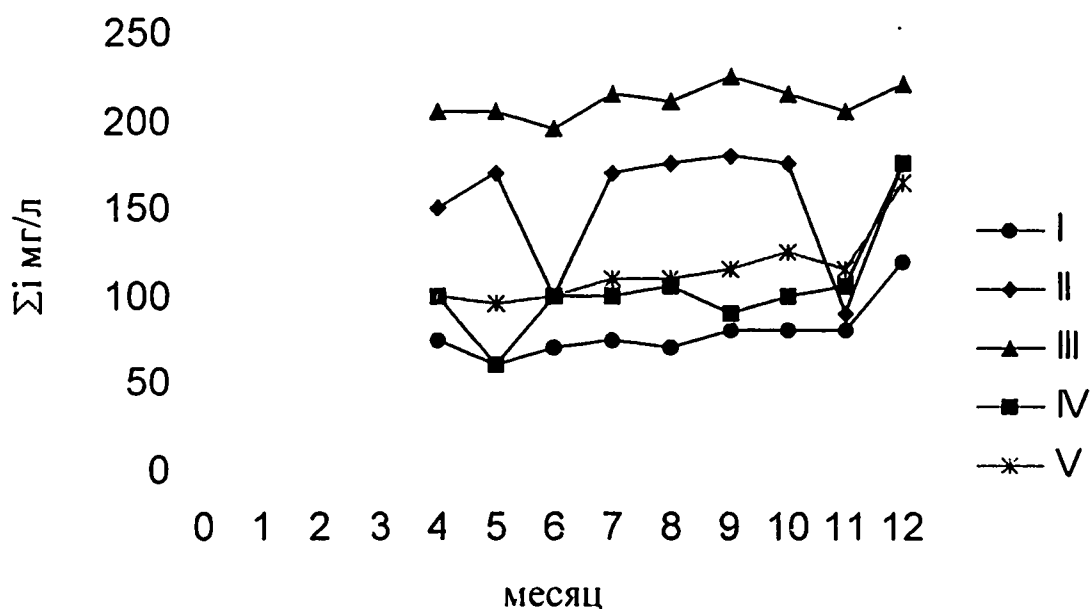
Так как водный режим бассейна реки Хоби характеризуется паводками в течении всего года, то кривая зависимости расхода реки от её минерализации имеет сложный характер. Максимальные расходы реки колеблются от 25,3 м<sup>3</sup>/сек до 418 м<sup>3</sup>/сек.

Как было показано выше, воды бассейна Хоби, находящиеся в зоне влажного климата, относятся к слабо минерализованным водам. По значению суммы ионов и химическому составу близкими к ним являются воды Западной Грузии. Средние значения  $\Sigma i$  и макрохимический состав некоторых малых рек Аджарии и Абхазии приведен в табл. 3.5. и 3.6.



**Рис. 3.2. Зависимость содержания главных ионов от величины суммы ионов для р. Хоби**

1 –  $\text{Ca}^{2+}$ ; 2 –  $\text{SO}_4^{2-}$ ; 3 –  $\text{Mg}^{2+}$ ; 4 –  $\text{HCO}_3^-$ ;



**Рис. 3.3. Внутригодовое изменение значений минерализации вод реки Хоби и её притоков**

I – р. Хоби, пункт 1; II – р. Чога, пункт 18; III – р. Очхамури, пункт 13

IV – р. Хоби, пункт 2; V – р. Чанисцкали, пункт 9.

Таблица 3.4. Динамика минерализации вод реки Хоби и её притоков ( $\Sigma i$ , мг/л, 2002 г.)

Пункт №	С е р и я												Средн.
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	
1	76	75	64	57	64	73	66	78	79	77	85	138	78
2	108	90	89	67	96	98	103	90	102	95	105	175	102
3	134	118	104	69	91	100	106	111	117	111	118	190	114
4	146	128	107	79	116	124	135	121	143	133	154	199	132
5	156	140	128	100	126	142	155	133	176	177	192	227	155
6	154	148	128	98	134	142	158	139	164	162	183	208	151
7	161	149	128	101	134	143	162	146	167	167	181	190	152
8	166	148	135	105	141	154	158	150	174	190	175	187	157
9	110	101	97	97	101	119	106	116	119	127	116	163	114
10	149	145	147	132	141	163	153	162	162	178	173	208	159
11	150	144	152	137	144	173	156	170	169	179	165	197	161
12	178	182	177	160	151	194	195	191	197	189	188	195	183
13	217	202	224	200	197	218	213	228	217	221	208	221	214

Таблица 3.4 (продолжение)

Пункт №	С е р и я												Средн.
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	
14	207	188	225	215	188	214	200	217	223	216	169	223	207
15	201	188	218	218	167	206	195	216	201	204	159	222	200
16	197	188	211	219	150	197	169	193	194	191	152	197	188
17	156	138	152	171	96	172	134	174	186	173	82	211	154
18	155	147	158	178	102	171	135	183	182	182	84	217	158
19	160	149	165	179	101	171	136	199	191	188	93	220	163
20	187	158	183	185	105	176	146	202	192	198	99	222	172

**Таблица 3.5. Макрохимический состав некоторых рек Аджарии (мг/л)**

Река	рН	мг/л						
		СГ	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub>	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Σi
Барцхана	7,10	5,1	18,4	43,9	6,7	13,2	4,0	91,3
Чакви	7,50	1,4	2,8	28,8	2,4	6,4	2,6	44,4
Кинтриши	7,30	1,4	4,4	28,3	1,8	8,2	1,4	45,5
Дехва	7,27	2,8	4,4	32,8	3,1	7,6	3,1	53,8
Ачкава	6,62	3,1	4,4	30,0	3,7	8,0	2,6	51,8
Супса	7,00	2,3	20,4	43,9	4,9	14,4	4,3	90,2

**Таблица 3.6. Макрохимический состав некоторых рек Абхазии (мг/л)**

Река	рН	мг/л						
		СГ	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub>	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Σi
Келасури – устье	8,05	6,8	10,7	59,4	4,7	15,0	4,8	101
Кодори – устье	8,10	5,8	8,0	53,2	5,1	10,4	4,7	87
Кодори – Чхалта	8,20	3,7	4,8	32,0	2,5	8,0	2,7	54
Чхалта – устье	8,05	3,2	5,0	33,0	3,1	6,7	3,2	54
Мокви – устье	8,20	7,9	16,3	111	8,8	22,7	9,3	176
Галидва – устье	8,20	12,2	14,8	101	10,0	27,7	7,0	173
Окуми – устье	8,15	22,3	9,0	159	12,6	34,3	12,4	250

### 3.2. Солевые источники питания реки Хоби и её притоков

Сезонный характер химического состава речной воды и его непрерывное изменение во времени определяет долю того или иного вида водного питания в

течении года. Бассейн реки Хоби характеризуется смешанным типом питания. В средней и нижней частях бассейна оно, в основном, дождевое (65-70%), в высокогорных областях преобладает снеговое (14,2-20,4%). Доля грунтового питания составляет 20% [16]. Поэтому, в солевом балансе рек Хобского бассейна значительна доля дождевых вод. Химический состав атмосферных осадков в Хобском бассейне не был изучен, хотя имеются данные о химическом составе атмосферных осадков близлежащих районов (г. Самтредия, Гали, Местия) [51-52]. Поэтому нами был изучен химический состав атмосферных осадков, взятых в селах Онтопо и Новая Хибула (табл. 3.7).

Атмосферные воды бассейна Хоби относятся к ультрамикроминерализованным водам ( $\Sigma i=5,8-13,9$  мг/л), что является естественным для высоковлажной зоны. Тесная обратная связь между количеством атмосферных осадков и их минерализацией сохранена (коэф. корреляции  $r = -0,83$ ). Влияние Черного моря, ввиду его территориальной близости на состав дождевых вод выражается в относительно высоком относительном содержании хлорид-иона. В исследуемых пробах эта величина составляет в среднем 10% от минерализации. В прибрежной зоне на хлорид-ионы приходится 15-25% минерализации, а во внутренних регионах Грузии 4-6% [52].

Величина водородного показателя атмосферных осадков сел Онтопо и Новой Хибулы достаточно стабильна ( $pH=5,87 - 6,72$ ), что объясняется удаленностью от техногенных источников, а также малой амплитудой изменения  $HSO_3^-$ -ионов (2,0-4,8 мг/л) – основной величины, определяющей значение pH. Сравнивая результаты наших анализов (табл. 3.7) и имеющиеся в литературе данные (табл. 3.8) можно сделать вывод о сопоставимости гидрохимических параметров атмосферных осадков Хобского и близлежащих районов.

Минерализация дождевых вод бассейна Хоби составляет в среднем 8-10 мг/л, а количество осадков в регионе составляет 1500-2000 мм [5,6]. Количество минеральных веществ, поступающих в речные воды с атмосферными осадками

должно быть 15-20 т/км<sup>2</sup>, а в пересчете на всю площадь бассейна  $2,0 \cdot 10^4 - 2,7 \cdot 10^4$  тонн.

Доля ледниковых вод в речном балансе Хоби незначительна (1,2 %) [4,6] и из-за их ультрамалой минерализации (3-5 мг/л) [53] их влияние на химический состав реки будет крайне незначительным.

**Таблица 3.7. Химический состав атмосферных осадков (2002 г)**

Пункт, дата	рН	мг/л						
		СГ	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub>	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Σi
с.Онтопо								
6.05	6,72	1,3	3,0	3,4	0,8	0,7	1,8	11,0
20.05	6,04	0,6	1,4	2,0	0,5	0,4	1,0	5,9
20.06	6,50	0,8	2,8	3,3	0,4	0,6	1,4	9,3
27.06	6,62	1,0	2,0	3,5	1,0	0,5	1,1	9,1
19.08	5,87	0,7	1,8	2,8	0,7	0,5	0,8	7,3
7.10	5,90	0,8	1,7	2,8	0,5	0,4	1,0	7,2
15.10	6,10	1,1	2,2	3,0	0,4	0,6	1,2	8,8
17.10	6,64	1,4	3,8	4,8	1,0	0,8	2,1	13,9
с. Новая Хибула								
16.05	6,12	0,8	2,0	2,5	0,4	0,5	0,8	7,0
23.06	6,28	1,0	2,2	3,4	0,7	0,5	1,2	9,0
10.08	6,10	0,5	1,8	2,0	0,5	0,3	0,7	5,8
28.08	6,20	0,7	1,9	2,8	0,7	0,4	0,8	7,3
7.10	6,35	0,8	2,3	3,0	1,0	0,5	1,0	8,6

Таблица 3.8. Химический состав атмосферных осадков на близких к бассейну Хоби территориях [51].

Пункт	рН	мг/л						
		Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub>	Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Σi
Гали	6,0	0,8	2,7	3,7	0,8	0,3	1,6	9,9
Самтредия	5,7	0,4	3,9	2,5	0,9	0,5	1,1	8,3
Местия	5,7	0,5	2,0	3,6	1,1	0,3	2,0	9,5
Грузия	5,4	1,0	3,2	5,9	1,5	0,5	1,7	14,9

В минеральном балансе поверхностных вод значительна роль подземных вод. Однако, количественная оценка этого важнейшего поставщика главных ионов в речной бассейн Хоби затруднена из-за дефицита необходимой фактической информации (Σi, дебит), несмотря на обилие подземных вод в средней части бассейна [4].

Количество растворенных веществ, поступающих из минеральных источников – Лугела и Скури – в речной бассейн Хоби может достигать 420 и 64 т в год при дебите  $22 \cdot 10^3$  л и  $80 \cdot 10^3 - 100 \cdot 10^3$  л и значениях минерализации 52,1 г/л и 17,4 г/л [15] соответственно. При этом только ежегодное поступление хлора из источника Лугела можно оценить в 260 т.

Основным же источником растворенных веществ в речные воды являются продукты эрозии почв и пород. Ежегодно река Хоби транспортирует до  $150 \cdot 10^3$  тонн взвеси [4, 18], для выщелачивания которой в реках созданы благоприятные условия (постоянное перемешивание, дисперсность и т.д.) [38].

### 3.3. Биогенные вещества

#### 3.3.1. Ион аммония

Из биогенных веществ природных и сточных вод разнообразием форм, механизмов трансформации и динамичностью выделяется азот. Из всех форм неорганического азота наименее устойчивым является аммонийный азот. Фоновые концентрации  $\text{NH}_4^+$ -иона для горных ( $h < 1500$  м) и низменных рек Грузии составляет 0,06-0,07 мг/л [21], а для рек черноморского типа 0,10-0,13 мг/л [38].

Воды реки Хоби и ее притоков, относящиеся к черноморскому бассейну, характеризуются чуть повышенным содержанием аммонийного иона (табл. 3.9), однако значения его не превышают значений ПДК для питьевых вод, установленных Стандартом (до 0,5 мг  $\text{NH}_4^+$ /л) [33].

Концентрация иона аммония в водах бассейна Хоби меняется в пределах 0,00-0,80 мг/л и в среднем составляет 0,16-0,40 мг/л (табл. 3.10). По содержанию  $\text{NH}_4^+$  реки бассейна Хоби мало отличаются друг от друга, хотя можно отметить несколько повышенные концентрации аммонийного иона в реке Чога (табл. 3.9). В изменении абсолютного и относительного содержания иона аммония по течениям рассматриваемых рек не наблюдается чётко выраженной закономерности (табл. 3.9), аналогичной росту значений минерализации (табл. 3.5). Связь между значением общей минерализации вод Хобского бассейна и концентрацией  $\text{NH}_4^+$ -ионов прямая, средне-тесная ( $r = 0,45-0,72$ ). Прямую связь между ними обуславливает общая гидрохимическая закономерность: обычно по течениям рек с ростом минерализации растёт и антропогенная нагрузка вод. То, что связь между значением  $\Sigma_i$  и концентрацией иона аммония средне-тесная, указывает на различие источников их поступления в природные воды и неустойчивость  $\text{NH}_4^+$ -иона в водных системах.

Таблица 3.9. Изменение концентрации иона аммония ( $\text{NH}_4^+$  мг/л) во времени в водах речного бассейна

Хоби

Пункт №	С е р и я												Средн.
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	
1	0,20	0,24	0,60	0,39	0,15	0,06	0,22	0,16	0,00	0,04	0,20	0,10	0,20
2	2,28	0,24	0,30	0,33	0,08	0,04	0,20	0,12	0,00	0,14	0,10	0,15	0,17
3	0,30	0,30	0,26	0,27	0,06	0,06	0,28	0,08	0,00	0,11	0,05	0,12	0,16
4	0,40	0,38	0,32	0,44	0,08	0,07	0,28	0,14	0,02	0,10	0,11	0,10	0,20
5	0,38	0,52	0,48	0,38	0,10	0,05	0,30	0,08	0,02	0,05	0,04	0,15	0,21
6	0,40	0,40	0,24	0,36	0,17	0,17	0,42	0,28	0,04	0,08	0,05	0,20	0,23
7	0,38	0,60	0,27	0,41	0,09	0,18	0,38	0,27	0,03	0,05	0,05	0,14	0,24
8	0,42	0,63	0,40	0,50	0,08	0,24	0,40	0,28	0,04	0,11	0,12	0,18	0,28
9	0,20	0,20	0,45	0,30	0,10	0,05	0,12	0,11	0,00	0,18	0,10	0,08	0,16
10	0,24	0,32	0,36	0,39	0,05	0,07	0,20	0,23	0,00	0,14	0,07	0,10	0,18
11	0,30	0,52	0,53	0,39	0,25	0,19	0,35	0,32	0,02	0,20	0,07	0,12	0,27
12	0,32	0,44	0,66	0,38	0,12	0,10	0,30	0,25	0,02	0,23	0,04	0,15	0,25

Таблица 3.9 (продолжение)

Пункт №	С е р и я												Средн.
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	
13	0,10	0,40	0,53	0,44	0,08	0,06	0,23	0,21	0,00	0,20	0,09	0,13	0,21
14	0,12	0,32	0,53	0,48	0,02	0,17	0,26	0,21	0,00	0,22	0,04	0,14	0,21
15	0,20	0,40	0,73	0,63	0,23	0,26	0,42	0,36	0,00	0,32	0,05	0,20	0,32
16	0,30	0,50	0,73	0,42	0,05	0,19	0,24	0,15	0,02	0,08	0,04	0,12	0,24
17	0,24	0,52	0,57	0,45	0,02	0,20	0,20	0,27	0,00	0,14	0,09	0,12	0,24
18	0,32	0,54	0,51	0,34	0,09	0,20	0,20	0,46	0,02	0,14	0,14	0,18	0,26
19	0,30	0,32	0,60	0,34	0,06	0,13	0,34	0,40	0,02	0,10	0,09	0,22	0,24
20	0,62	0,68	0,80	0,38	0,18	0,48	0,54	0,51	0,08	0,18	0,10	0,24	0,40

Таблица 3. 10. Экстремальные и средние концентрации биогенных веществ в водах рек Хобского бассейна (мг/л)

Объект, пункт	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>			NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>			PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>			NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>		
	от	до	ср	от	до	ср	от	до	ср	от	до	ср
Хоби-исток. №1	0,00	0,60	0,20	0,11	3,34	1,32	0,008	0,032	0,014	0,00	0,10	<0,01
Хоби-ср. часть. №4	0,02	0,44	0,20	0,50	5,21	2,19	<0,01	0,032	0,020	0,00	0,01	<0,01
Хоби-устье. №8	0,04	0,63	0,28	0,68	6,29	3,19	<0,01	0,048	0,032	0,00	0,12	<0,01
Чанисцали-исток. №9	0,00	0,45	0,16	0,12	2,98	1,55	0,006	0,046	0,014	0,00	0,01	<0,01
Чанисцали-устье. №12	0,02	0,66	0,25	1,61	6,30	3,95	<0,01	0,050	0,024	0,00	0,01	<0,01
Очхамури-исток. №13	0,00	0,53	0,21	1,12	4,73	2,89	0,008	0,048	0,017	0,00	<0,01	<0,01
Очхамури-устье. №16	0,02	0,73	0,24	2,11	6,94	4,55	<0,01	0,052	0,023	0,00	0,01	<0,01
Чога-исток. №17	0,00	0,57	0,24	3,35	9,18	5,66	<0,01	0,040	0,026	0,00	0,03	<0,02
Чога-устье. №20	0,08	0,80	0,40	2,17	9,26	5,30	0,020	0,051	0,038	0,00	0,03	<0,02

Четкая закономерность прослеживается во внутригодовом распределении  $\text{NH}_4^+$ : максимальные концентрации его наблюдаются весной, а минимальные – в осенне-зимний период (табл. 3.11). Еще чётче сезонное изменение концентраций иона аммония выявляется при сравнении относительных величин  $\text{NH}_4^+$ : в процентах от общего значения минерализации и в процентах от среднего содержания  $\text{NH}_4^+$ -иона (табл. 3.12). Особенно высокое содержание аммонийного иона наблюдается весной, в мае месяце, что, очевидно, связано с его поступлением в речные воды с талыми и дождевыми водами. Так, количество осадков в 2002 г. достигло своей максимальной величины в мае месяце и составило в рассматриваемом нами регионе 255-267 мм. Сами атмосферные осадки Западной Грузии содержат в среднем 0,21-0,79 мг  $\text{NH}_4^+$ /л [38]. Кроме этого, талые и дождевые воды смывают до 10-20% всех вносимых удобрений [54]. Также, к началу паводкового периода некоторое количество аммонийного азота накапливается в почвах за счёт минерализации органического вещества.

Более того, весной повышается температура воды и воздуха, что ведет к усилению процессов распада веществ белкового характера в воде под воздействием аммонифицирующих бактерий, содержание которых минимально зимой и максимально в весенне-летний период [55].

Летом усиливается потребление аммониевого азота, а также его окисление под воздействием нитрофицирующих бактерий при достаточном содержании растворенного в воде кислорода в нитритный и далее в нитратный азот и падение концентрации  $\text{NH}_4^+$ -ионов осенью до его минимальных величин (табл. 3.9; 3.11; 3.12). Ион аммония имеет тенденцию к накоплению в зимний период года, что можно объяснить уменьшением его потребления, процессом аммонификации азотсодержащих органических веществ, а также возможной денитрификацией части нитратов в  $\text{NH}_4^+$ -ионы при оптимальном значении pH воды. Максимальная интенсивность процесса денитрификации по данным [56] наблю-

дается при рН=7,0-8,1, а рН вод речного бассейна Хоби колеблется как раз в этих пределах (табл. 3.3).

**Таблица 3.11. Сезонное изменение гидрохимических характеристик реки Хоби и её притоков**

Река, пункт, сезон	рН	Окисляе- мость, мг О/л	мг/л				Мут- ность, ЕМФ
			$\text{NH}_4^+$	$\text{NO}_3^-$	$\text{PO}_4^{3-}$	$\Sigma i$	
<b>Р. Хоби (исток) №1</b>							
Весна	7,29	1,55	0,36	2,01	0,017	68	10
Лето	7,13	2,59	0,14	0,91	0,010	68	189
Осень	7,28	2,30	0,10	0,93	0,016	80	3,0
Зима	7,05	1,40	0,10	1,32	0,008	138	1,0
<b>Р. Хоби (среднее течение) №4</b>							
Весна	7,58	1,91	0,39	2,89	0,018	115	20
Лето	7,77	5,64	0,14	1,54	0,017	125	3500
Осень	7,91	3,04	0,09	1,51	0,021	138	8,0
Зима	7,10	2,33	0,10	4,12	0,010	199	2,0
<b>Р. Хоби (устье) №8</b>							
Весна	7,55	2,29	0,49	3,93	0,030	139	19
Лето	7,90	6,00	0,24	2,97	0,037	151	1590
Осень	7,84	3,38	0,14	2,20	0,026	172	17
Зима	7,12	2,50	0,18	4,88	0,024	187	2,0

Таблица 3.11 (продолжение)

Река, пункт, сезон	рН	Окисляе- мость, мг О/л	мг/л				Мут- ность, ЕМФ
			$\text{NH}_4^+$	$\text{NO}_3^-$	$\text{PO}_4^{3-}$	$\Sigma i$	
<b>Р. Чанисцкали</b>							
<b>(устье)</b>							
Весна	7,56	1,75	0,45	3,89	0,017	174	6,0
Лето	7,76	3,92	0,17	3,03	0,021	180	4440
Осень	8,02	3,00	0,14	4,37	0,033	191	9,0
Зима	7,05	1,84	0,15	5,30	0,018	195	4,0
<b>Р. Очхамури (устье)</b>							
Весна	7,61	1,86	0,49	5,43	0,018	204	5
Лето	7,96	7,73	0,16	5,20	0,027	172	2220
Осень	8,06	3,90	0,07	3,56	0,028	183	18
Зима	7,18	2,26	0,12	3,02	0,020	197	1
<b>Р. Чога (устье)</b>							
Весна	7,46	2,66	0,62	6,11	0,040	178	8
Лето	7,95	5,50	0,40	5,67	0,037	142	486
Осень	7,89	4,32	0,22	4,25	0,043	173	13
Зима	6,96	2,88	0,24	5,24	0,028	222	3

Таблица 3.12. Внутригодовое распределение относительного содержания аммония в водах реки Хоби и ее притоках

Река-пункт, сезон года	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> мг/л	% от		Река-пункт, сезон года	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> мг/л	% от	
		Σi	сред- него			Σi	сред- него
<b>Р. Хоби-исток</b>				<b>Р. Чанисцкали - устье</b>			
Весна	0,36	0,53	206	Весна	0,45	0,26	197
Лето	0,14	0,21	80	Лето	0,17	0,09	75
Осень	0,10	0,13	57	Осень	0,14	0,07	61
Зима	0,10	0,07	57	Зима	0,15	0,08	66
<b>Р. Хоби- среднее течение</b>				<b>Р. Очхамури- устье</b>			
Весна	0,39	0,34	217	Весна	0,49	0,24	100
Лето	0,14	0,11	78	Лето	0,16	0,09	76
Осень	0,09	0,07	50	Осень	0,07	0,04	33
Зима	0,10	0,05	56	Зима	0,12	0,06	57
<b>Р. Хоби-устье</b>				<b>Р. Чога-устье</b>			
Весна	0,49	0,35	187	Весна	0,62	0,35	168
Лето	0,24	0,16	91	Лето	0,40	0,28	108
Осень	0,14	0,08	53	Осень	0,22	0,13	59
Зима	0,18	0,10	69	Зима	0,24	0,14	65

### 3.3.2. Нитрат-ион

Содержание нитратов в водах рек Грузии составляет 1,74-2,04 мг/л [38], а в реках западной Грузии – 0,06-3,20 мг/л. Экстремальные и средние значения концентраций нитратов для речного бассейна Хоби приведены в табл. 3.10. Содержание нитратов колеблется в пределах 0,11-9,26 мг/л, в среднем составляет 1,32-5,66 мг/л, не превышая значений ПДК для питьевых вод (50 мг/л) [3]. Особенно высоким содержанием нитратов выделяются реки Очхамури и Чога (табл. 3.10; 3.13). Так, река Чога по сравнению с другими реками Хобского бассейна, содержит примерно в 2 раза больше веществ, необходимых для нормальной жизнедеятельности организмов, в том числе и нитратов. Такие высокие концентрации биогенных веществ объясняются повышенной антропогенной нагрузкой, которую несёт данный регион в виде удобрений, а также отходов животноводства и сельскохозяйственных сточных вод. Между расходом реки Хоби и содержанием нитратов практически не наблюдается корреляционной связи ( $r = 0,18$ ). Связь же между значением общей минерализации и количеством  $\text{NO}_3^-$  прямая, средне-тесная ( $r = 0,15-0,63$ ).

Содержание нитратов в водах по течениям рек бассейна Хоби, в основном, закономерно возрастает (табл. 3.13) из-за роста антропогенной нагрузки.

Во внутригодовом изменении содержания нитратов (табл. 3.11; 3.14) наблюдается следующая закономерность: минимальные концентрации  $\text{NO}_3^-$  отмечаются в осенне-летний период и максимальные – в зимне-весенний. Осенне-летний минимум объясняется интенсивным потреблением нитратов. Поздней осенью и зимой при минимальном его потреблении происходит процесс нитрификации в результате чего содержание нитрат-ионов закономерно возрастает до максимальных его величин. Сезонное изменение относительного содержания нитратов выражено менее отчетливо (табл. 3.14).

Таблица 3.13. Изменение содержания нитрат-ионов (мг/л) в водах реки Хоби и её притоках

Пункт №	С е р и я												средн.
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	
1	1,60	3,34	0,87	2,23	0,11	1,50	1,12	0,99	0,56	0,43	2,35	1,32	1,41
2	4,60	3,25	1,12	2,73	1,61	0,49	1,55	0,85	0,56	0,68	3,33	2,44	2,01
3	4,65	3,35	1,72	2,73	1,49	0,50	1,92	0,93	0,37	1,05	4,41	4,00	2,21
4	5,21	3,35	0,87	2,11	1,71	0,50	2,42	1,18	0,58	1,05	3,78	4,12	2,57
5	3,84	4,55	1,80	2,94	1,61	0,62	2,60	1,65	1,74	1,12	4,20	4,12	2,57
6	5,02	4,46	0,87	2,98	1,98	1,74	2,91	2,26	1,05	1,55	4,20	5,14	2,84
7	6,00	5,08	1,12	2,98	2,60	0,99	2,98	1,53	0,68	1,18	4,37	5,20	2,81
8	6,29	4,84	1,98	2,62	2,85	2,23	3,84	2,52	0,68	1,74	4,87	4,88	3,19
9	1,36	2,98	1,24	2,18	0,12	0,99	2,23	1,28	0,81	1,36	2,44	2,24	1,55
10	3,35	3,47	2,23	2,23	1,86	1,93	2,29	2,15	1,36	1,61	3,78	3,04	2,45
11	5,82	5,98	4,34	4,84	2,60	2,68	4,22	3,21	2,36	2,67	6,30	3,80	4,11
12	5,88	4,46	2,23	2,98	3,50	1,61	3,97	2,69	3,16	5,54	6,30	5,30	3,95
13	4,46	4,73	1,12	3,35	4,71	1,43	2,48	1,68	3,16	1,36	3,36	3,38	2,89

Таблица 3.13 (продолжение)

Пункт №	С е р и я												средн.
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	
14	5,93	3,97	1,24	5,70	4,84	2,85	5,58	3,43	1,49	1,74	5,14	3,62	3,66
15	7,32	4,46	3,97	5,58	3,72	4,00	5,46	3,98	1,30	1,49	5,46	4,80	4,17
16	6,94	4,84	3,35	6,57	5,08	3,84	6,69	4,21	4,03	2,23	5,88	3,02	4,55
17	9,18	5,58	3,47	5,21	4,46	5,89	7,32	5,52	5,90	4,71	6,30	6,50	5,66
18	11,0	5,50	2,60	5,25	4,84	4,34	6,94	4,75	5,90	2,98	7,14	5,34	5,40
19	9,18	5,00	2,81	3,58	3,99	4,90	7,32	5,19	3,41	3,10	7,14	5,83	4,97
20	9,26	6,67	3,68	4,84	3,72	5,59	7,69	6,07	2,17	3,60	6,30	5,24	5,30

**Таблица 3.14. Внутригодовое распределение относительного содержания нитратов в водах реки Хоби и ее притоках**

Река-пункт, сезон года	NO <sub>3</sub> мг/л	% от		Река-пункт, сезон года	NO <sub>3</sub> мг/л	% от	
		Σi	сред- него			Σi	сред- него
<b>Р. Хоби-исток</b>				<b>Р. Чанисцкали - устье</b>			
Весна	2,02	2,96	156	Весна	3,89	2,24	94
Лето	0,91	1,34	70	Лето	3,03	1,68	73
Осень	0,93	1,16	72	Осень	4,37	2,26	105
Зима	1,32	0,96	102	Зима	5,30	2,72	128
<b>Р. Хоби- среднее течение</b>				<b>Р. Очхамури- устье</b>			
Весна	2,89	2,51	115	Весна	5,43	2,66	126
Лето	1,54	1,23	61	Лето	5,20	3,03	121
Осень	1,51	1,09	60	Осень	3,02	1,85	83
Зима	4,12	2,07	164	Зима	3,02	1,53	70
<b>Р. Хоби-устье</b>				<b>Р. Чога-устье</b>			
Весна	3,93	2,83	113	Весна	6,11	3,43	115
Лето	2,97	1,97	85	Лето	5,67	3,98	107
Осень	2,19	1,21	63	Осень	4,25	2,46	80
Зима	4,88	2,61	140	Зима	5,24	2,36	99

Учитывая содержание нитратов в атмосферных осадках Западной Грузии (0,35-0,56 мг/л [38]), долю дождевых вод в нитратном балансе рек Хобского бассейна можно оценить в 10-20% от их общего содержания. Принимая во

внимание и тот факт, что основная часть биогенных веществ, в том числе и нитратов, участвует только в локальном круговороте (почва-атмосфера-атмосферные осадки-почва), рост концентрации нитратного азота в период весеннего паводка обусловлен, главным образом, вымыванием атмосферными водами аккумулярованных почвой в зимний период нитратов, а также остатков вносимых весной азотных удобрений. Причём вымывание "мобильных" форм азота будет тем эффективнее, чем более продолжительным был "сухой" период.

По данным В. Гвахария и др. [58], содержание нитратов в верхних слоях почв рассматриваемого региона, в основном, превышает 100 мг/кг и в некоторых случаях достигает 300-350 мг/кг. Достаточно высокое содержание нитратных ионов в нижних слоях почв (10-120 см) обуславливает их высокие концентрации (до 20-36 мг/л) в грунтовых водах.

Значение мутности воды, зависящей от количества находящихся в ней взвешенных веществ-продуктов эрозии почв – также резко возрастает во время паводков. Сравнивая содержание нитратов в летние месяцы 2002 и 2003 годов, можно однозначно отметить более низкие его концентрации в 2003 г. (табл. 3.15), так как в отличие от лета 2002 г., летом 2003 г. отсутствовал основной "транспорт" нитратного азота из почв в поверхностные воды – атмосферные осадки. А при дождевом паводке (серия XVI), которому предшествовал двухмесячный "сухой" период, концентрация нитратов в водах возросла в 2,5-3,0 раз, а значение мутности вод соответственно в 30-200 раз, то есть можно отметить наличие прямой связи между мутностью и содержанием нитратов. Однако, наличие этой связи не соблюдается в пробах вод, взятых во время дождевого паводка в июне 2002 г. (серия V), по причине обилия атмосферных осадков (260-280 мм), предшествующих данному дождевому паводку (табл. 3.13 и 3.15).

Промежуточным звеном при нитрификации в аэробных условиях и при денитрификации в анаэробных является нитрит-ион. Повышенное содержание  $\text{NO}_2^-$  в водах свидетельствует о её загрязнении. По полученным нами резуль-

тагам воды р. Хоби и её притоков содержат 0,00-0,03 мг/л нитратов (табл. 3.16), что гораздо ниже ПДК для питьевых вод (1-3 мг/л. [33]). Четко выраженной закономерности в динамике нитритов в водах реки Хоби и её притоках нами не обнаружено.

**Таблица 3.15. Изменение содержания нитрат-ионов в водах реки Хоби и её притоках ( $\text{NO}_3^-$  мг/л, 2003 г.)**

Пункт, №	Серия						
	XIII	XIV	XV	XVI	XVII	XVIII	XIX
1	1,12	0,61	0,12	1,10	1,20	1,74	1,34
2	1,08	0,73	0,30	2,62	1,49	2,85	1,40
3	1,10	1,83	0,61	3,23	1,49	3,16	1,80
4	1,00	1,28	0,37	2,09	1,24	3,60	2,20
5	1,52	1,28	0,39	3,48	2,11	3,16	2,75
8	1,80	0,92	0,85	3,11	2,08	3,78	3,00
9	1,60	1,10	0,90	3,60	1,05	1,80	1,68
12	1,82	1,40	1,04	4,51	2,48	3,90	3,36
13	1,80	1,70	0,88	3,42	1,64	3,50	2,10
14	2,10	1,95	1,04	3,54	2,04	3,78	2,50
15	1,35	1,65	0,85	3,90	2,10	2,79	3,08
16	1,60	1,65	1,04	3,36	2,10	3,35	3,17
17	4,20	3,48	2,93	3,78	3,66	3,41	3,90
20	1,58	1,71	1,34	1,20	2,80	4,71	2,93

Таблица 3.16. Изменение содержания нитрит-ионов в водах реки Хоби и её притоках (мг/л)

Пункт №	С е р и я											
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
1	0,00	0,00	<0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00
2	<0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	<0,01	0,00	0,00
3	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	<0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
4	<0,01	<0,01	<0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	<0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
5	0,02	0,03	0,02	0,02	<0,01	0,00	0,00	<0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
6	0,00	<0,01	<0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
7	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	<0,01	0,00	<0,01	<0,01	0,00	0,00
8	0,00	0,01	<0,01	0,00	<0,01	0,00	<0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
9	0,00	<0,01	<0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
10	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	<0,01	0,00	0,00
11	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	<0,01	0,00	0,01	<0,01	0,00	0,01
12	0,01	0,00	<0,01	0,01	0,01	<0,01	0,00	0,00	<0,01	0,00	0,00	0,00
13	0,00	0,00	<0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	<0,01	0,00	0,00	0,00

Таблица 3.16 (продолжение)

Пункт №	С е р и я											
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
14	0,00	0,00	<0,01	0,01	0,00	<0,01	0,03	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
15	<0,01	0,00	0,01	<0,01	0,01	0,02	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
16	0,00	0,00	<0,01	<0,01	0,00	<0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
17	0,00	0,02	0,00	0,01	0,00	0,03	0,02	0,00	<0,01	0,00	0,00	0,00
18	0,00	0,01	<0,01	0,02	0,00	<0,01	<0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
19	0,00	0,00	0,01	0,02	0,00	0,01	0,01	<0,01	<0,01	0,00	0,00	0,00
20	0,03	0,01	0,02	0,03	0,01	0,02	0,02	<0,01	0,01	<0,01	0,00	0,00

### 3.3. 3. Фосфат-ион

От других биогенных веществ фосфор отличается ограниченной растворимостью его природных соединений. Содержание неорганических соединений фосфора в речной воде обычно не превышает 0,05-0,1 мг  $\text{PO}_4^{3-}$  /л [48]. Фосфор в речной воде бассейна Хоби, исходя из значений рН вод, содержится в виде  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  и  $\text{HPO}_4^{2-}$  ионов [48]. По данным Гидромета в устье реки Хоби в 1990-1991 гг. минимальные концентрации  $\text{PO}_4^{3-}$  составляли 0,062 и 0,016 мг/л, а максимальные – 0,121 и 0,023 мг/л соответственно. Экстремальные и средние величины концентраций фосфат-иона в водах бассейна Хоби приведены в табл. 3.10. Содержание фосфат-иона колеблется в пределах 0,008-0,052 мг/л, а средние его концентрации составляют 0,014-0,038 мг/л, что много меньше значений ПДК для питьевых вод [33]. Низким содержанием  $\text{PO}_4^{3-}$  характеризуются также и грунтовые воды бассейна реки Хоби и её притоков (менее 0,02 мг/л) [58].

В изменении концентраций фосфат-иона по течениям рек не наблюдается какой-либо определенной закономерности (табл. 3.17). Сезонное распределение как абсолютных (табл. 3.11), так и относительных (табл. 3.18) значений концентраций  $\text{PO}_4^{3-}$  выражено также нечетко. Между значением общей минерализации и содержанием фосфат-ионов наблюдается прямая, слабая корреляционная связь ( $r = 0,22-0,29$ ), что указывает на различие их источников.

Наибольшее количество соединений фосфора поступает в речные воды в следствие поверхностного смыва фосфорных удобрений, пестицидов, детергентов. Поэтому, аналогично нитратному азоту, эффективность “вымывания” фосфатов будет тем выше, чем более продолжительным был “сухой период”. Этим можно объяснить рост концентраций фосфат-ионов в 3-5 раз во второй половине сентября 2003 г во время дождевого паводка после двухмесячного предпаводкового периода (табл. 3.19). Содержание фосфатов в бассейне Хоби

Таблица 3.17. Изменение содержания фосфатов  $PO_4^{3-}$  во времени в водах реки Хоби и её притоках  
(2002 г., мг/л)

Пункт №	С е р и я												средн.
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	
1	<0,01	0,015	0,014	0,032	0,008	0,012	0,012	0,020	0,025	0,010	0,010	0,008	0,014
2	<0,01	0,020	0,012	0,028	0,008	0,016	0,012	0,010	0,020	0,014	0,010	0,010	0,014
3	<0,01	0,020	0,012	0,028	0,010	0,015	0,018	0,018	0,024	0,012	0,012	0,012	0,020
4	<0,01	0,020	0,010	0,030	0,026	0,018	0,018	0,032	0,024	0,015	0,014	0,010	0,020
5	<0,01	0,026	0,030	0,030	0,011	0,013	0,020	0,040	0,016	0,015	0,015	0,016	0,022
6	<0,01	0,030	0,015	0,080	0,016	0,018	0,038	0,070	0,032	0,017	0,018	0,020	0,032
7	<0,01	0,032	0,020	0,042	0,020	0,032	0,040	0,064	0,024	0,014	0,012	0,022	0,029
8	<0,01	0,035	0,051	0,032	0,022	0,042	0,048	0,060	0,016	0,014	0,013	0,024	0,032
9	<0,01	<0,01	<0,01	0,015	0,006	0,046	0,010	0,012	0,016	0,012	0,008	0,010	0,014
10	<0,01	<0,01	0,010	0,028	0,008	0,042	0,010	0,018	0,024	0,020	0,010	0,012	0,016
11	<0,01	0,030	0,028	0,038	0,022	0,026	0,024	0,036	0,024	0,022	0,012	0,016	0,024
12	<0,01	0,014	0,011	0,038	0,014	0,018	0,030	0,050	0,040	0,030	0,010	0,018	0,024
13	<0,01	0,014	0,010	0,018	0,016	0,022	0,017	0,048	0,018	0,015	0,010	0,008	0,017

Таблица 3.17 (продолжение)

Пункт №	С е р и я												средн.
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	
14	<0,01	0,020	0,012	0,030	0,014	0,026	0,017	0,048	0,031	0,011	0,010	0,012	0,019
15	<0,01	0,020	0,012	0,030	0,014	0,026	0,038	0,069	0,031	0,018	0,010	0,016	0,024
16	<0,01	0,027	0,011	0,030	0,012	0,036	0,032	0,052	0,036	0,012	0,010	0,020	0,023
17	<0,01	0,022	0,020	0,010	0,012	0,110	0,023	0,018	0,018	0,040	0,013	0,014	0,026
18	<0,01	0,025	0,018	0,018	0,012	0,180	0,030	0,020	0,024	0,036	0,014	0,018	0,034
19	<0,01	0,025	0,020	0,022	0,016	0,036	0,032	0,024	0,036	0,032	0,014	0,022	0,025
20	0,02	0,038	0,072	0,030	0,025	0,042	0,043	0,050	0,051	0,040	0,021	0,026	0,038

довольно стабильно, характеризуется невысокими, “фоновыми” концентрациями, так как использование фосфорсодержащих удобрений в Хобском районе ограничено и имеет несистематический характер.

**Таблица 3.18. Относительное (% от  $\Sigma i$ ) внутригодовое распределение содержания  $PO_4^{3-}$  в речном бассейне Хоби**

Река-пункт	Весна	Лето	Осень	Зима	Среднее
Хоби-исток	0,027	0,016	0,020	0,006	0,017
Хоби-среднее течение	0,015	0,017	0,015	0,005	0,013
Хоби-устье	0,023	0,025	0,013	0,013	0,019
Чанисцкали- устье	0,010	0,012	0,009	0,009	0,012
Очхамури- устье	0,010	0,016	0,010	0,010	0,013
Чога - устье	0,022	0,026	0,012	0,012	0,021

**Таблица 3.19. Динамика содержания фосфатов в 2003 г (мг/л)**

Пункт №	Серия						
	XIII	XIV	XV	XVI	XVII	XVIII	XIX
1	0,019	0,018	0,010	0,018	0,012	0,032	0,012
4	0,023	0,026	0,010	0,047	0,012	0,045	0,045
8	0,034	0,039	0,010	0,068	0,014	0,055	0,032
9	0,020	0,012	0,012	0,048	0,039	0,020	0,020
12	0,017	0,040	0,010	0,066	0,016	0,035	0,032
13	0,012	0,020	0,010	0,018	0,012	0,020	0,020
16	0,027	0,039	0,010	0,051	0,016	0,045	0,022
17	0,055	0,044	0,012	0,049	0,053	0,045	0,010
20	0,032	0,028	0,010	0,045	0,031	0,042	0,024

### 3.3.4. Кремний

Кремний – один из наиболее распространенных элементов. Формы соединений, в которых он встречается в природных водах, довольно многообразны и зависят от химического состава и pH воды. В пресных водах (pH>8) 98-99% кремния находится в виде  $H_4SiO_4$ . Содержание кремния в природных водах лимитируется процессами сорбции, дегидратации, переходом кремневой кислоты в гель, потреблением его водными организмами [48].

Установлено, что в золе растений содержится до 0.1-15% кремния, хотя его биохимическая роль до конца не установлена [59]. Особенностью кремния является практически полная независимость его содержания в природных водах от антропогенных факторов. Концентрация кремния в поверхностных водах обычно не превышает нескольких мг/л, в подземных же водах может достигать  $n \cdot 100$  мг/л [48].

Река Хоби и её притоки в среднем содержат 1,6-2,9 мг/л кремния (экстремальные концентрации составляют 0,9-3,9 мг/л; табл. 3.20), что не превышает значений его ПДК для питьевых вод (10 мг/л) [33]. Отдельные реки бассейна Хоби содержат кремний в примерно одинаковых количествах, хотя можно отметить сравнительно низкие его концентрации в реке Очхамури (1,6-2,2 мг/л) и несколько высокие (2,7-2,9 мг/л) в воде Чога (табл. 3.21).

По течению рассматриваемых рек содержание кремния в водах или стабильно (реки Чога, Чанисцкали) или замечается слабо выраженная тенденция его роста (реки Хоби, Очхамури; табл. 3.20). Прослеживается сравнительно чёткая динамика относительного содержания кремния по течению реки: за некоторым исключением содержание  $Si_{\text{общ}}$  уменьшается (табл. 3.21) из-за довольно стабильной концентрации кремния и роста значений  $\Sigma i$ .

Внутригодовое распределение абсолютных значений растворенных форм кремния также равномерно, хотя все же заметен максимум в осенне-зимний период и минимум в летний сезон (табл. 3.20). Очевидно, зимний максимум

связан с увеличением доли грунтового питания. Летний максимум и зимний минимум, отмечаемые в сезонном распределении относительного содержания кремния (табл. 3.22) объясняется резким повышением значений  $\Sigma i$  в зимнее время.

Таким образом, содержание кремния в речном бассейне Хоби достаточно стабильно, что объясняется широким распространением его природных источников-силикатов и лимитированной растворимостью его соединений.

**Таблица 3.20. Кремний в водах реки Хоби и её притоках (мг/л Si)**

№ пункта	Серии наблюдения										
	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	X	XI	XII	ср.
<b>Хоби</b>											
1	2,0	1,8	1,5	1,5	2,2	2,3	1,6	–	2,0	1,9	1,9
2	2,1	–	1,6	1,6	2,0	2,6	1,4	2,6	2,9	3,2	2,4
3	2,4	2,0	1,6	1,6	2,0	2,6	1,4	2,2	3,0	3,0	2,4
4	2,0	2,0	1,4	1,4	1,7	1,9	1,0	2,0	2,5	3,0	2,1
5	2,0	2,2	1,4	1,4	1,7	2,3	1,4	2,1	2,6	3,3	2,2
6	2,4	2,4	1,3	1,3	2,1	1,7	1,6	2,5	2,3	3,3	2,3
7	2,5	2,6	1,4	1,4	2,0	2,6	2,1	1,9	2,8	3,2	2,5
8	2,6	2,6	1,5	1,5	2,3	1,7	1,6	2,4	3,3	3,3	2,6
<b>Чанисцкали</b>											
9	2,4	2,7	1,7	3,9	2,1	3,0	1,6	2,5	1,6	1,8	2,3
10	1,8	2,5	1,6	3,2	2,5	2,1	2,1	2,0	2,3	2,9	2,3
11	2,4	2,4	1,6	3,9	2,5	2,6	1,6	2,6	2,6	3,3	2,6
12	2,5	2,5	1,6	3,4	1,6	2,3	1,5	2,4	2,4	2,8	2,3

Таблица 3.20 (продолжение)

№ пункта	Серии наблюдения										
	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	X	XI	XII	ср.
<b>Очхамури</b>											
13	0,9	1,2	1,1	1,8	1,6	2,4	1,5	1,8	1,2	2,0	1,6
14	1,2	1,7	1,4	2,2	1,6	1,1	1,5	1,6	2,2	2,6	1,7
15	2,4	1,8	1,4	2,0	2,0	1,1	1,6	1,7	2,1	2,0	1,8
16	2,4	2,0	1,5	2,5	2,6	–	1,6	2,0	2,4	3,2	2,2
<b>Чога</b>											
17	2,7	2,4	2,4	2,5	3,2	2,6	1,9	3,5	2,0	3,8	2,7
18	3,2	3,3	2,4	3,1	2,9	3,4	1,7	3,1	2,2	3,9	2,9
19	3,0	–	2,5	3,2	3,1	2,1	1,9	3,1	2,6	3,3	2,8
20	3,2	3,0	2,4	3,5	2,7	2,1	1,9	2,6	2,4	3,9	2,8

Таблица 3.21. Внутригодовое распределение относительного содержания кремния (% от  $\Sigma i$ ) в водах р. Хоби и её притоках

Река-пункт	Весна	Лето	Осень	Зима	Среднее
Хоби-исток	2,6	3,3	2,3	1,4	2,4
Хоби-среднее течение	1,8	1,9	1,3	1,5	1,6
Хоби-устье	1,4	1,8	1,5	1,4	1,5
Чанисцкали- устье	1,6	1,4	1,8	1,4	1,6
Очхамури- устье	0,7	1,5	1,2	1,6	1,3
Чога - устье	1,3	2,1	1,5	1,8	1,7

### 3.3.5. Калий

Калий – представитель главной тройки биогенных элементов (NPK). Среднее содержание его в земной коре и в почвах достаточно высокое (1,4 и 2,5 ‰) [61], а его концентрация в поверхностных водах из-за малой подвижности и активного участия в биохимических процессах, не превышает 1-2 мг/л [48]. Горные реки Грузии и реки прибрежной зоны содержат в среднем 0,3-1,0 мг/л калия [38].

В водах бассейна Хоби концентрация калия колеблется в пределах 0,1-1,2 мг/л (табл. 3.22), внося в солевой баланс вод 0,2-0,6‰ (в процентах от минерализации). Согласно общей гидрохимической закономерности, его содержание по течению рек возрастает. Чётко выражено и его внутригодовое распределение: максимальные значения концентраций наблюдаются в осенне-зимний период (0,8-0,9 мг/л), а минимальные – в летне-весенний (0,2-0,5 мг/л).

Таблица 3.22. Калий в водах реки Хоби и её притоках

Река-пункт	мг/л				
	Весна	Лето	Осень	Зима	Среднее
Хоби-исток	0,1	0,3	0,4	0,4	0,3
Хоби-среднее течение	0,3	0,3	0,6	0,8	0,5
Хоби-устье	0,3	0,5	0,9	1,1	0,7
Чанисцкали- устье	0,2	0,4	0,8	1,0	0,6
Очхамури- устье	0,2	0,6	1,0	1,2	0,8
Чога - устье	0,3	0,8	1,2	1,2	0,9

Весенний минимум обусловлен как преобладанием у реки дождевого питания, характеризующегося низким содержанием калия (0,1-0,2 мг/л), так и активным его участием в биохимических процессах. Причиной роста концентрации калия

в осенне-зимний период является его сравнительно высокое содержание в подземных водах [48] и, возможно, интенсивная деструкция биоорганизмов.

Из речного бассейна Хоби по содержанию калия выделяются реки Чога и Очхамури (табл. 3.22), что можно объяснить влиянием сточных вод фермерских хозяйств.

### 3.4. Органические вещества

Несмотря на широкий спектр веществ органического происхождения, природные воды содержат их в сравнительно невысоких концентрациях, вследствие чего идентификация и измерение количества каждого органического соединения оказывается сложной задачей. Поэтому представление об общем содержании в воде органических веществ получают, определяя величину перманганатной окисляемости (ПО) и значение химического потребления кислорода (ХПК). Значения ХПК в среднем в 1,6-1,7 раз превышают соответствующие значения ПО. Экстремальные и средние величины ПО для рек бассейна Хоби приведены в табл. 3.23. Величина ПО колеблется в пределах 0,70-12,1 мг О/л, а средние её значения составляют 1,78-4,04 мг О/л. Сравнительно высоким значением величины ПО характеризуются воды рек Очхамури и Чоги, что объясняется большой долей поступления в данные реки органических веществ антропогенного происхождения. Однако величины ПО, за некоторым её исключением, не превышают значений его ПДК, установленных для питьевых вод (5 мг О/л [33]). Значения индекса ПО по течениям рек, также как и значения общей  $\Sigma_i$ , в основном, закономерно возрастают, так как растёт антропогенная нагрузка (табл. 3.23). Скачок значения ПО в пункте 4 реки Хоби объясняется также мощным антропогенным источником поступления на этом участке органических веществ с сточными водами. Максимальные величины ПО наблюдаются в паводковые периоды, при повышенной мутности рек (табл. 3.23; 4,1). Это логично, так как для природных вод характерна миграция в виде взвеси,

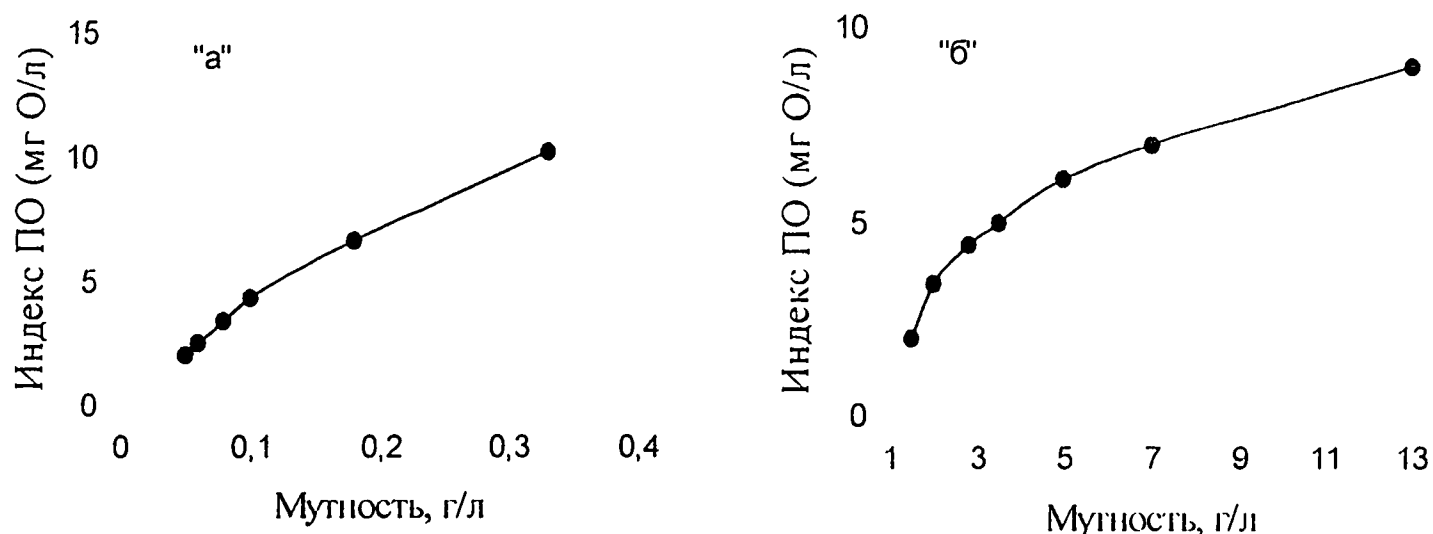
Таблица 3.23. Динамика перманганантной окисляемости рек Хоби и её притоков (мг О/л)

Пункт №	С е р и я												средн.
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	
1	1,56	1,12	1,60	1,70	3,41	2,43	1,92	1,76	1,98	2,37	3,07	1,40	2,03
2	1,64	1,47	1,63	1,86	3,24	1,92	1,79	2,02	2,20	2,33	3,42	1,78	2,11
3	1,94	1,40	1,82	2,18	2,97	2,62	1,38	1,89	2,20	2,12	3,52	1,84	2,16
4	2,40	1,20	1,86	2,34	11,6	3,07	2,24	2,85	2,24	2,70	4,38	2,33	3,27
5	1,55	1,90	2,85	3,04	6,42	2,64	1,66	2,20	2,43	2,55	3,90	1,88	2,75
6	1,68	1,43	1,42	2,76	3,76	3,00	1,70	2,82	3,00	2,45	3,26	2,53	2,49
7	1,70	1,52	3,30	2,21	4,06	2,28	3,23	2,53	2,30	2,39	4,19	2,24	2,66
8	2,00	1,80	2,25	2,86	11,1	3,68	3,14	2,85	2,30	2,89	5,47	2,50	3,57
9	1,80	1,25	1,18	1,31	2,80	2,68	2,85	1,92	2,08	1,75	3,65	1,18	2,04
10	1,56	1,32	2,21	1,50	3,20	3,90	2,52	2,46	2,34	2,43	3,97	1,53	2,31
11	1,86	2,36	2,78	1,87	3,17	2,18	4,03	1,95	2,36	1,86	2,90	2,07	2,63
12	1,66	1,34	2,11	1,79	10	1,79	2,47	2,56	2,30	2,60	4,54	1,84	2,71
13	1,40	0,70	0,90	1,22	2,10	2,60	2,37	2,37	2,30	1,23	2,88	1,80	1,78

Таблица 3.23 (продолжение)

Пункт №	С е р и я												средн.
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	
14	1,36	1,07	1,86	1,47	4,78	2,60	5,57	4,54	2,21	2,61	5,47	2,24	1,98
15	1,37	1,10	1,57	1,48	4,92	4,26	7,68	2,69	2,22	2,37	5,22	2,87	3,15
16	1,88	1,60	1,54	2,37	7,83	3,26	12,1	4,54	2,27	2,45	6,34	2,26	4,04
17	2,00	1,22	1,86	2,34	3,55	4,48	4,54	2,05	3,07	3,06	8,40	2,15	3,23
18	2,18	1,57	2,30	2,30	3,79	3,78	5,06	3,81	2,27	2,55	8,16	2,42	3,35
19	1,86	1,50	2,46	2,27	4,03	3,65	6,14	4,19	2,72	2,61	7,29	2,66	3,43
20	2,02	1,82	2,83	3,48	4,13	4,84	7,52	4,54	2,63	2,83	7,26	2,88	3,90

генетически связанной с почвами. При мутности вод, превышающей 10 мг/л между величиной ПО и мутностью наблюдается тесная корреляционная связь ( $r = +0,95$ , рис. 3.4<sup>"а"</sup>).



**Рис. 3.4. Зависимость перманганатного индекса от мутности воды**

При высокой мутности вод ( $>500$  мг/л) тесная связь между этими параметрами сохраняется ( $r = +0.96$ ), однако характер связи меняется: рост величин ПО отстаёт от роста значений мутности (рис. 3.4. <sup>"б"</sup>), что объясняется увеличением во взвеси доли грубой, бедной органическими веществами (ОВ) фракции – продуктов эрозии пород. Грубые фракции взвеси и донных отложений бассейна р. Хоби содержат в 2,5-3 раза меньше  $C_{орг}$ , чем тонкие фракции (размер частиц  $>0,01$  и  $<0,001$  мм), что было доказано определением величины перманганатного индекса в фракционированных седиментационным методом донных отложений реки Чоги.

Количественной характеристикой органических веществ, в частности, фульвокислот и некоторых форм гуминовых кислот в речных водах кроме величины ПО может служить и цветность воды. Цветность вод рек Хобского бассейна меняется в пределах 10-105 градусов. Между ПО и цветностью вод наблюдается умеренно-тесная корреляционная связь ( $r = 0,51-0,69$ ).

Определить в водах речного бассейна Хоби содержание используемых в последнее время пестицидов (из фунгицидов байлетона и курзата, из инсектицидов – фастака, из гербицидов – симазина и 2,4 диметиламинна), несмотря на их предварительное концентрирование, не удалось из-за крайне низких их концентраций, вследствие их ограниченного применения (несколько десятков килограмм). Содержание гексахлорциклогексана в пробах вод, определенное косвенным методом – по концентрации органического хлора не превышает 0.01 мг/л, что значительно ниже значения его ПДК (0.05 мг/л [33]). Данный пестицид не вносился в рассматриваемый регион уже 10-12 лет.

Необходимо отметить, что концентрации гексахлорана и ДДТ в водах реки Хоби и её притоках и в период их интенсивного использования (в 80-х годах) не превышали 0,05-0,1 мг/л [21]. Низкая концентрация меди (2,0-4,0 мкг/л) в водах – косвенный показатель малого содержания медьсодержащих пестицидов.

Значительно ниже значений ПДК (<0,1 мг/л [33]) и содержание в водах бассейна Хоби нефтепродуктов, что объясняется отсутствием в данном регионе мощных источников их поступления (промышленные объекты, бензозаправочные станции и т.д.). Концентрации нефтепродуктов в верхних частях течения составляют 0,000-0,025 мг/л, в устьях – 0,000-0,055 мг/л, а среднее их содержание составляет 0,010 и 0,021 мг/л соответственно.

Основным органическим лигандом, определяющим формы содержания тяжелых металлов в водах являются фульвокислоты, концентрации которых в основных реках Грузии варьируют в пределах 0,08-4,3 мг/л [57]. По полученным нами данным их содержание в водах рек бассейна Хоби ниже и составляет 0,39-0,57 мг/л.

### 3.5. Биогенные и органические вещества в навозных сточных водах

К мощным локальным источникам загрязнения окружающей среды относятся животноводческие фермы [28, 62, 63]. Несмотря на это, исследования в области оценки экохимических параметров сточных вод и отходов фермерских хозяйств в Грузии вообще не проводились. Основной целью нашей работы являлось изучение влияния трех небольших животноводческих ферм на воды рек Чоги, Чанисцкали и Хоби до и после утилизации отходов путем их переработки в биогаз. По содержанию главных ионов сточные навозные воды фермерских хозяйств и речные воды мало отличаются друг от друга (табл. 3.24). Пробы сточных вод, взятые в непосредственной близости от животноводческих ферм (№ пунктов 21, 24, 27, рис. 2.2) отличаются повышенным содержанием органических и биогенных веществ, высокой цветностью, мутностью и запахом (табл. 3.25), причем размах варьирования этих параметров достаточно широк, что можно объяснить различной степенью прения навоза и метеорологическими параметрами. Концентрации органических и биогенных веществ, величины мутности и цветности вод резко падают по течению в результате их разбавления (табл. 3.25, рис. 3.5).

Общий антропогенный источник органических и биогенных веществ обуславливает тесную корреляционную связь между двумя этими параметрами (табл. 3.26). Логичными являются и достаточно высокие значения коэффициентов корреляции между биогенными веществами в сточных водах (табл. 3.27).

Нами была количественно оценена экологическая эффективность утилизации отходов животноводческих ферм. Для этого были определены экстремальные и средние концентрации биогенных веществ в сточных водах до и после начала действия установок утилизации отходов в биогаз (табл. 3.28). Результаты однозначно указывают на эффективность биогазификации, выражающуюся в уменьшении эмиссии биогенных и органических веществ в окружающую среду. После утилизации отходов путем их переработки в биогаз, средние

концентрации ионов  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  и  $\text{K}^+$  уменьшаются на 64, 51, 79 и 78% содержание органического углерода на 12-17% [64], однако, биогазификация повлияла на цветность, мутность и запах сточных вод (табл. 3.25).

**Таблица 3.24. Химический состав навозных сточных вод (IX серия)**

№	рН	Жесткость, мг -эquiv/л		$\text{K}^+$ , мг/л
		общая	карбонатная	
21	7,15	2,95	2,80	1,3
22	7,20	2,68	2,40	1,2
23	7,32	1,88	1,68	0,4
24	7,05	2,02	1,80	1,0
25	7,35	1,90	1,68	0,3
26	7,25	1,86	1,72	0,2
27	7,28	1,42	1,28	3,2
28	7,90	1,50	1,36	0,4
29	7,80	1,50	1,36	0,3

**Таблица 3.25. Органические и биогенные вещества в навозных сточных водах**

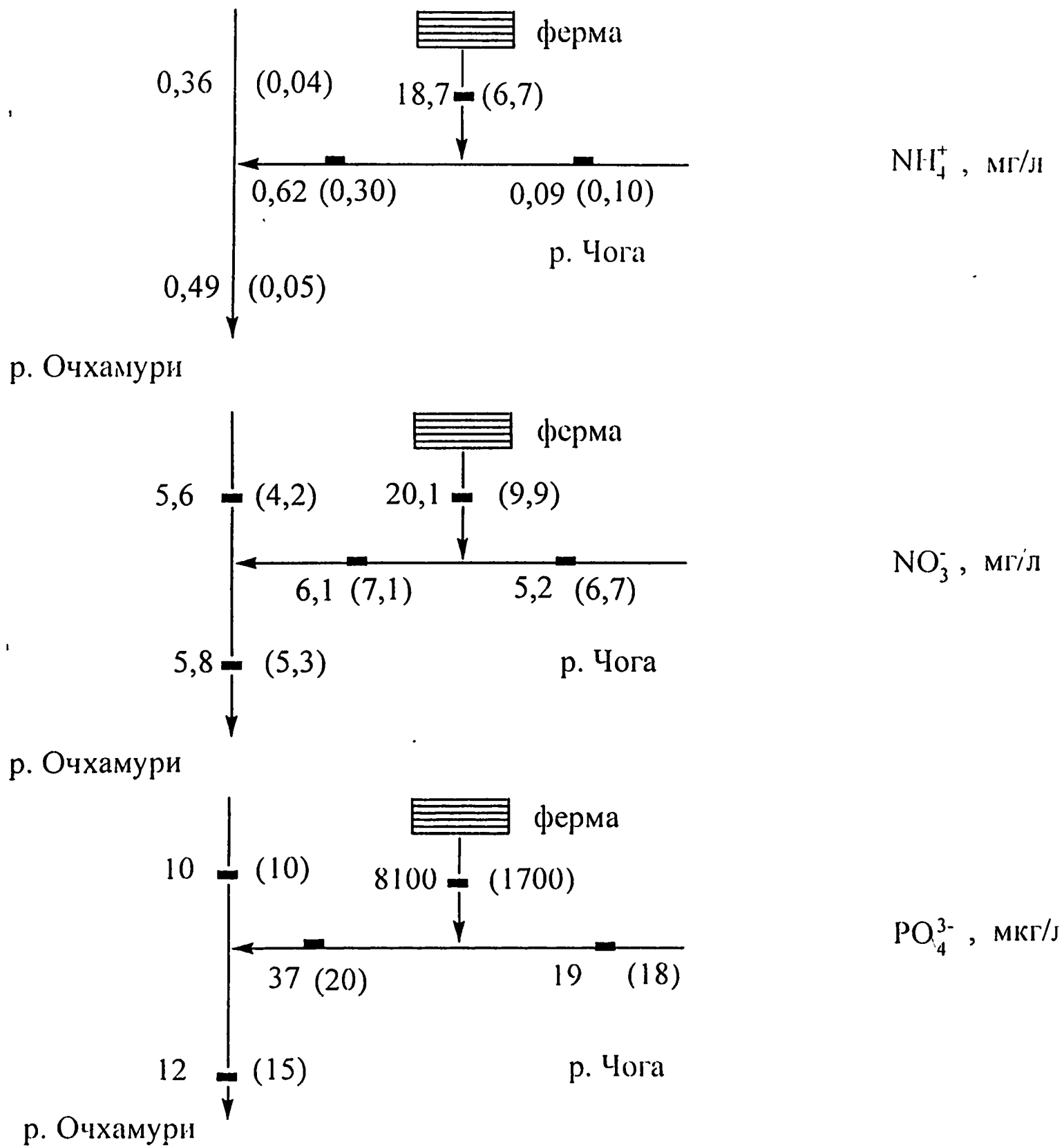
Серия	Пункт №	Цвет градус	мг/л					Запах градус	Мутность, ЕМФ
			ПО	K <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>		
II	21	110	120	3,6	14,2	22,6	10,8	4	370
III	21	100	104	3,8	12	18,6	8,1	3	250
IV	21	820	112	19,8	6,8	27,3	4,4	3	967
IX	21	380	55	1,3	2,4	8,9	1,2	3	920
X	21	270	60	0,5	7,0	5,3	0,5	3	200
XI	21	260	56	1,2	6,8	5,2	0,4	4	180
XII	21	910	43	0,8	4,0	12,5	0,5	4	280
II	24	880	680	1,8	32	22,8	4,6	6	5800
III	24	800	625	1,0	28	20	3,6	6	5200
IV	24	720	376	14,6	4,6	13,6	6,7	6	1404
IX	24	1760	57	1,0	16,2	7,4	2,9	6	590
X	24	2000	742	0,6	9,3	6,8	3,1	6	2100
XI	24	950	824	0,8	22,5	14,3	0,8	6	2000
XII	24	1620	230	1,2	9,9	8,9	2,9	5	1300
II	27	520	340	3,0	36	22,8	12,8	6	2230
III	27	480	330	2,4	32	18,6	12	6	2000
IV	27	250	224	6,8	2,8	14,3	9,4	6	1111
IX	27	3500	835	3,2	2,5	12,0	6,0	6	1060
X	27	255	36	0,4	5,5	8,5	0,3	3	800
XI	27	240	34	0,3	4,7	12,3	0,2	3	830
XII	27	2400	130	1,4	4,0	13,0	0,3	5	2200

Таблица 3.26. Корреляционная связь биогенных веществ в навозных сточных водах от их перманганатной окисляемости (ПО)

Серия	№ пробы	Корреляционная пара		
		ПО- $\text{NH}_4^+$	ПО- $\text{NO}_3^-$	ПО- $\text{PO}_4^{3-}$
III-IV	21-23	0,774	0,846	0,887
	24-26	0,919	0,771	0,767
	27-29	0,403	0,136	0,511
	21-29	0,547	0,605	0,380
X-XII	21-23	0,553	0,864	0,941
	24-26	0,649	0,856	0,387
	27-29	0,883	0,631	0,794
	21-29	0,815	0,672	0,538

Таблица 3.27. Корреляционная связь между гидрохимическими параметрами навозных сточных вод

Корреляционная пара	№ пункта		
	21	24	21
Окисляемость-цвет	0,806	0,811	0,253
Окисляемость-ЕМФ	0,614	0,353	0,610
$\text{NH}_4^+$ - $\text{NO}_3^-$	0,599	0,772	0,904
$\text{NH}_4^+$ - $\text{PO}_4^{3-}$	0,887	0,073	0,772
$\text{NO}_3^-$ - $\text{PO}_4^{3-}$	0,758	0,293	0,850



**Рис. 3.5. Влияние сточных вод фермерских хозяйств на концентрации  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{PO}_4^{3-}$  в водах рек Чоги и Очхамури до и после (данные в скобках) утилизации отходов**

Таблица 3.28. Биогенные вещества в навозных сточных водах

(мг/л)

Пункт, №	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>		K*	
	мин.- макс	ср.	мин.- макс	ср.	мин.- макс	ср.	мин.- макс	ср.
<b>До утилизации отходов (C<sub>1</sub>)</b>								
21	6,8-14,2	11,0	18,6-27,3	22,8	4,4-10,6	7,8	3,6-19,8	9,1
24	4,6-32,2	21,5	13,6-22,8	18,8	3,6-6,7	5,0	1,0-14,6	5,8
27	2,8-36,0	23,6	14,3-22,8	18,6	9,4-12,8	11,4	2,4-6,8	4,1
—	2,8-36,0	18,7	13,6-27,3	20,1	3,6-12,8	8,1	1,0-19,8	6,3
<b>После утилизации отходов (C<sub>2</sub>)</b>								
21	4,0-7,1	6,3	5,2-12,5	8,0	0,4-1,2	0,7	1,2-2,2	1,5
24	9,3-22,5	10,1	6,8-14,3	9,4	0,8-3,1	1,9	0,5-1,0	0,9
27	2,5-4,7	3,7	12,0-12,3	12,2	0,2-6,0	2,4	0,3-3,2	1,7
—	2,5-22,5	6,7	5,2-14,3	9,9	0,2-6,0	1,7	0,3-3,2	1,4
ΔC%		-64,2		-50,8		-79,0		-77,8

$$* \quad \Delta C\% = \frac{(C_2 - C_1)}{C_1} \cdot 100$$

Интересные результаты были получены при анализе оставшейся после газификации массы навоза. Было установлено, что доля минеральных веществ в остатке возросла почти в три раза (9,0 и 26% соответственно), а массовая доля органического углерода уменьшилась в 1,3 раза (50,1 и 37,8% соответственно). Полученные результаты показывают, что утилизация навоза значительно уменьшит отрицательное влияние на окружающую среду животноводческих ферм.

### 3.6. Влияние фермерских хозяйств на распределение биогенных и органических веществ в поверхностных водах

Содержание биогенных и органических веществ в сточных водах в десятки и сотни раз выше их концентраций в речных водах, что обуславливает заметное влияние сточных вод на экохимические параметры речных вод. А степень их влияния можно определить соотношением концентраций нормированных элементов  $\left( \frac{C_{\text{сточн.}}}{C_{\text{речн.}}} \right)$ . Естественно, что чем больше это соотношение, тем больше

будет их влияние. При этом необходимо учитывать расходы речных и сточных вод. Вычисленные из средних величин значения  $\frac{C_{\text{сточн.}}}{C_{\text{речн.}}}$  для  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{PO}_4^{3-}$

составляют 69, 5 и 640 соответственно. Сток сточных вод в реки должен привести к более резкому увеличению содержания фосфатов в речных водах ввиду высокого значения величины  $\frac{C_{\text{сточн.}}}{C_{\text{речн.}}}$ . Основной причиной "дефицита" фосфатов являются сорбционные процессы. В роли сорбента выступает карбонат кальция. Проведенные на модельных суспензиях исследования показали, что в благоприятных условиях сорбируется до 50-96% от общего количества вносимых фосфатов. Достаточно высокие концентрации "мобильных" форм фосфатов (18-20% от их общего содержания) в обогащенных карбонатными фракциями донных осадках (№13-15) должны быть объяснены поверхностными процессами. Для оценки влияния степени снижения эмиссии биогенных и органических веществ на качество поверхностных вод было определено изменение их относительных концентраций или ПО по течению, а антропогенное влияние было оценено по данным, полученным в пунктах, расположенных выше ( $C_1$ ) и

ниже ( $C_2$ ) сброса в реки сточных вод по формуле  $\Delta C = \frac{C_2 - C_1}{C_1} \cdot 100\%$ , ПО и общей  $\Sigma i$  (рис.1.2). Фоновые изменения концентраций были рассчитаны для пунктов, мало подвергавшихся влиянию сточных вод по аналогичной методике (табл.3.29).

Результаты показывают, что после утилизации отходов в биогаз содержание биогенных веществ в контрольных пунктах сточных и речных вод значительно уменьшается (табл. 3.29 и 3. 30), а величины ПО и  $\Sigma i$  меняются незначительно, что объясняется преобладанием природных источников органического углерода над его антропогенным источником.

Влияние сточных вод на реки Хобского бассейна однозначно (рис. 3.5. табл. 3.29 и 3.30). В пробах вод, взятых до биогазификации, отмечается значительный рост нитратов и аммонийных ионов по сравнению с пробами вод, взятых после биогазификации.

**Таблица 3.29. Относительное изменение (%) гидрохимических параметров по течениям рек до биогазификации отходов**

№ пунктов	Изменение концентрации, %				
	$\Sigma i$	ПО	$\text{NH}_4^+$	$\text{NO}_3^-$	$\text{PO}_4^{3-}$
<b>р. Хоби</b>					
1 → 2	+39	-1	-26	+44	-6
2 → 3	+11	+5	0	+5	+14
3 → 4	+16	+173	+30	-1	+38
4 → 5	+13	-21	+12	+11	+10
5 → 6*	+1,5	-17	+14	+16	+55
6 → 7	+2,2	+16	+27	+4	-6
7 → 8	+2,9	+42	-3	+13	+16

Таблица 3.29 (продолжение)

№ пунктов	Изменение концентрации, %				
	$\Sigma i$	ПО	$\text{NH}_4^+$	$\text{NO}_3^-$	$\text{PO}_4^{3-}$
<b>р. Чанисцкали</b>					
9 → 10	+41	+10	+16	+56	+14
10 → 11*	+2,7	+31	+59	+14	+69
11 → 12	+17	-6	-9	-13	-19
<b>р. Очхамури</b>					
13 → 14	-2,8	+66	+4	+35	+11
14 → 15*	-2,9	+19	+54	+14	+29
15 → 16	-4,5	+36	-18	+8	-7
<b>р. Чога</b>					
17 → 18	+2,1	+5	+7	+17	+41
18 → 19	+2,0	+4	-12	-9	-42
19 → 20*	+5,9	+22	+83	+15	+82
Ср. фоновый прирост	+11,6	+14	+2,5	+14	+5
Ср. антропогенный прирост	+2	+14	+53	+32	+59

Пробы, загрязненные сточными водами животноводческих ферм

**Таблица 3.30. Относительное изменение (%) гидрохимических параметров по течениям рек после биогазификации отходов**

№ пунктов	Изменение концентрации, %				
	$\Sigma i$	ПО	$\text{NH}_4$	$\text{NO}_3$	$\text{PO}_4^{3-}$
<b>р. Хоби</b>					
1 → 2	+26	+6	+63	+38	+12
2 → 3	+14	-1	+21	+21	+9
3 → 4	+19	+6	+11	+11	+6
4 → 5	+24	-7	+55	+55	-9
5 → 6*		+11	-1	-1	00
6 → 7		-3	-13	-13	
7 → 8		+16	+8	+8	
<b>р. Чанисцкали</b>					
9 → 10	+39	+23	-7	+35	+40
10 → 11*	-1	+16	+16	+51	+16
11 → 12	+9	+11	-1	+50	+25
<b>р. Очхамури</b>					
13 → 14	-7	+57	+1	+4	+1
14 → 15*	-7	+2	+28	+4	+29
15 → 16	-4	-2	-34	+82	-2
<b>р. Чога</b>					
17 → 18	+3	-7	+27	-11	+5
18 → 19	+5	-1	-10	-8	+18
19 → 20*	+4	+4	+63	-6	+68
$\Delta C$ - фоновый прирост	+11	+9	+18	+23	+14
$\Delta C$ – антропогенный прирост	-3	+8	+22	+12	+38

\* Пробы, загрязненные сточными водами фермерских хозяйств

### 3.7. Микроэлементы в водах р. Хоби и её притоках

Микроэлементный состав бассейна вод р. Хоби. Нет данных. Поэтому в результате для основных рек Грузии [38].

и состав поверхностных вод бассейна р. Хоби. Нет данных. Поэтому в результате для основных рек Грузии [38].

кает литологический состав бассейна вод р. Хоби. Нет данных. Поэтому в результате для основных рек Грузии [38].

опогенного загрязнения бассейна вод р. Хоби. Нет данных. Поэтому в результате для основных рек Грузии [38].

определено впервые. Нет данных. Поэтому в результате для основных рек Грузии [38].

режья Черного моря. Нет данных. Поэтому в результате для основных рек Грузии [38].

ны ранее полученные результаты для основных рек Грузии [38].

По содержанию микроэлементов река Хоби и её притоки мало отличаются (табл. 3.31-3.33), что характерно для рек с небольшим, неурбанизированным бассейном и близкими физико-географическими параметрами. На примере р. Хоби прослеживается увеличение концентрации меди, цинка и ряда других микроэлементов по течению реки (рис. 3.6).

Средние содержания микроэлементов в водах р. Хоби (с притоками) и в других реках Грузии, близки (табл. 3.33 и 3.34). Исключение составляет фтор, содержание которого примерно в 3,5 раза меньше в поверхностных водах р. Хоби. Дефицит фтора, вероятно, обусловлен распространением карбонатных пород в бассейне р. Хоби [8,9], в присутствии которых значительно снижается подвижность фторидов [38]. По этой же причине низкие содержания фторидов наблюдаются в водах р. Риони.

Внутригодовое распределение растворенных форм микроэлементов подчиняется общей гидрохимической закономерности. Минимальные концентрации наблюдаются в весенне-летний период (дождевой сезон), максимальные – осенью или зимой (табл. 3.31 и 3.32), когда в водном балансе рек увеличивается доля подземных вод. В отличие от других микроэлементов, содержание йода в речных водах бассейна стабильное (табл. 3.33). Вероятно, это обусловлено повышенным содержанием йода в атмосферных осадках в прибрежной зоне Черного моря (среднее 7.6 мкг/л). Как было рассчитано, около 60% йода, транспортируемого реками Грузии, имеют атмосферное происхождение [38].

Таблица 3.31. Микроэлементы в водах р. Хоби и её притоках (мкг/л)

Река-пункт	F	I	As	Cu	Zn	Fe
Весна						
Хоби-исток	22	5,8	0,0	3,0	4,2	14
Хоби-устье	50	8,7	1,1	4,6	4,6	19
Чанисцкали-устье	16	7,2	0,5	2,8	4,8	18
Очхамури-устье	16	7,4	0,3	2,4	6,0	14
Чога-устье	33	6,4	–	4,0	5,0	20
Лето						
Хоби-исток	22	6,0	0,2	3,2	6,5	23
Хоби-устье	26	9,4	0,7	4,5	7,3	32
Чанисцкали-устье	25	7,7	0,3	2,3	4,3	22
Очхамури-устье	19	8,2	0,0	3,7	6,2	13
Чога-устье	29	7,4	0,9	3,2	5,0	30
Осень						
Хоби-исток	69	5,4	0,7	4,9	6,8	25
Хоби-устье	50	8,2	1,5	3,7	8,0	30
Чанисцкали-устье	13	7,0	1,3	3,2	6,8	28
Очхамури-устье	47	7,0	0,3	4,8	6,4	24
Чога-устье	25	–	1,0	4,0	5,5	34
Зима						
Хоби-исток	25	5,8	–	3,7	–	22
Хоби-устье	30	9,0	–	5,2	–	32
Чанисцкали-устье	33	8,2	–	4,9	–	42
Очхамури-устье	40	8,1	–	3,9	–	41
Чога-устье	33	7,0	–	5,2	–	30

**Таблица 3.32. Внутригодовое распределение микроэлементов в водах р. Хоби и её притоках (мкг/л)**

Сезон года	F	I	As	Cu	Zn	Fe
Весна	27	7,1	0,5	2,3	,49	17
Лето	24	7,7	0,4	3,9	5,9	24
Осень	41	6,9	1,0	4,4	6,7	28
Зима	32	7,6	–	4,6	–	33
<b>Среднее</b>	<b>31</b>	<b>7,3</b>	<b>0,6</b>	<b>3,8</b>	<b>5,8</b>	<b>26</b>

**Таблица 3.33. Средние содержания микроэлементов в водах р. Хоби и её притоках (мкг/л)**

Река	F	I	As	Cu	Zn	Pb	Mn	Fe	Ni
<b>Хоби-исток</b>	35	5,8	0,5	3,7	5,8	0,8	12	21	2,8
Хоби-устье	39	8,8	1,1	4,5	6,6	1,2	20	28	3,8
Чанисцкали-устье	22	7,5	0,6	3,3	5,3	1,0	12	28	3,2
Очхамури-устье	31	7,7	0,2	3,7	6,2	1,0	15	23	3,0
Чога-устье	30	6,9	1,0	3,8	5,2	0,8	15	29	2,8

Учитывая величины рН, содержание микроэлементов, а также концентрации неорганических и органических лигандов ( $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , фульвокислоты) образование гидрокарбонатных или сульфатных комплексов не реально.

Как было показано Г. Махарадзе для закомплексования меди или цинка при рН=8, необходимо наличие  $>0,5$  и  $>1,3$  моль/л  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  [57]. Путем соответствующих расчетов показано, что основная часть  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  в водах р. Хоби и её притоках мигрирует в виде гидроксо- или гидроксо-фульватных комплексов.

Таблица 3.34. Микроэлементы в водах рек Хобского бассейна и других регионах Грузии (мкг/л)

Элемент	Хобский бассейн				Другие реки Грузии [38]			
	п	мин.	макс.	ср.	п	мин.	макс.	ср.
F	55	13	69	31	81	10	330	110
I	16	3,2	9,8	7,3	404	3,8	15,7	9,8
As	19	0,0	2,2	0,9	224	0,6	4,1	2,5
Cu	80	1,2	14,0	3,8	520	1,6	7,5	5,0
Zn	45	2,4	8,8	5,8	189	3,0	16,1	11,4
Pb	15	0,0	1,8	1,2	445	0,0	7,0	0,9
Mn	12	10	20	15	176	6,0	21,9	16,8
Fe	56	10	110	26	—	—	—	—
Ni	15	7,0	20	116	230	6,6	6,6	3,9

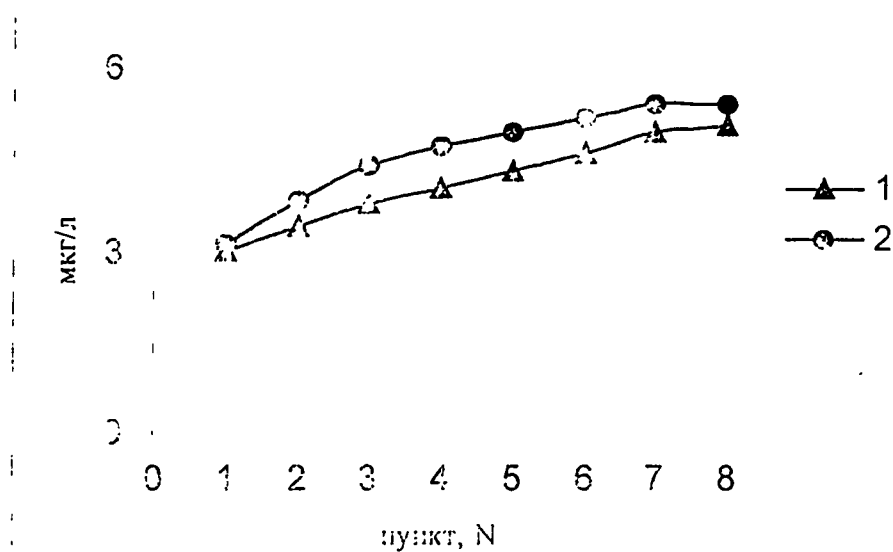


Рис.3.6. Изменение содержания меди (1) и цинка (2) по течению р. Хоби (лето 2003 г, серии XIII-XV)

В бассейне р. Хоби нет существенных источников техногенного загрязнения окружающей среды и полученные нами результаты по содержанию раство-

ренных форм тяжелых металлов в водах р. Хоби можно рассматривать как фоновые для восточного побережья Черного моря.

### 3.8. Влияние бассейна р. Хоби на антропогенное загрязнение прибрежной полосы Черного моря

Доля реки Хоби в балансе растворенных и взвешенных веществ Черного моря незначительна. Как известно, реки ежегодно вносят в Черное море 346 км<sup>3</sup> воды и 98,36 млн. т растворенных веществ. Учитывая расход реки Хоби (1414 млн м<sup>3</sup> [18]) и полученные нами результаты, был рассчитан сток растворенных веществ (табл. 3.35).

Таблица 3.35. Сток растворенных веществ реки Хоби в Черное море

Компонент	Средняя концентрация, мг/л	Ежегодный сток	
		т	т/км <sup>2</sup>
Σi	154	2,17·10 <sup>5</sup>	163
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,29	410	0,31
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	3,04	4300	3,2
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0,033	47	0,04
C <sub>орг.</sub>	2,0	2830	2,1
Cu <sup>2+</sup>	0,004	6	0,004

Концентрации биогенных веществ в Черном море во времени и пространстве очень изменчивы. По данным О. Алекина [48], в верхнем слое воды обычно содержится 0,040-0,043 мг/л фосфора и 0,04-0,05 мг/л аммонийного азота. Следовательно, транспортируемый рекой фосфор даже в прибрежной полосе не сможет изменить его баланса в водах Черного моря. Влияние же аммония нивелируется после 5-10 кратного разбавления речной воды. И другие компоненты

реки из-за малого расхода реки и низких концентраций их растворенных форм не оказывают заметного влияния на антропогенное загрязнение прибрежной зоны Черного моря.

## ГЛАВА 4. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ВЗВЕСИ И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ РЕКИ ХОБИ И ЕЁ ПРИТОКОВ

### 4.1. Взвеси в водах рек Хобского бассейна

Речные воды – гетерогенные системы сложного состава [48]. Содержание веществ во взвеси часто превышает их содержание в растворенном и коллоидном состояниях. Средняя глобальная мутность вод рек составляет 500-600 мг/л. Примерно такое же количество взвеси содержится в основных реках Грузии [38].

Наряду с другими гидрохимическими параметрами в пробах вод рек Хобского бассейна, взятых в 2002-2003 гг была определена величина относительной мутности [33]. Вместе со стандартом мутности – формазинном, для количественной оценки использовали суспензию взвеси реки Хоби, титр которой был установлен гравиметрическим методом. Отказались от использования суспензии каолина, так как степени дисперсности каолина и речной взвеси сильно отличаются друг от друга, а оптические свойства суспензии, как известно, зависят от степени дисперсности твердой фазы [38].

Мутность речных вод зависит от многих факторов (интенсивность эрозии почв и пород, природа продуктов эрозии, турбулентность водного потока и т.д.), поэтому является сильно вариабельной величиной (табл. 4.1 и 4.1<sup>а</sup>). Несмотря на это, в 87%-ах проб вод реки Хоби и её притоков мутность не превышает 200 мг/л и лишь в 5%-ах случаев мутность выше 400 мг/л (табл. 4.2).

По течениям рассматриваемых рек, за некоторым исключением, значения мутности вод возрастают (табл. 4.1 и 4.1<sup>а</sup>). Слабо выражено и внутригодовое изменение величины мутности. Минимальные значения мутности характеризуют воды в меженный период, абсолютные максимумы зафиксированы во время паводков (V и XVIII серии, табл. 4.1 и 4.1<sup>а</sup>).

Таблица 4.1. Мутность вод реки Хоби и её притоков (мг/л, 2002 г)

Пункт №	С е р и я											
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
1	24	40	40	56	2,24	8,4	25	29	2,4	11	5,6	2,8
2	18	40	20	37	7,56	5,6	17	25	0,0	11	3,2	3,2
3	29	40	17	27	7,84	22	17	23	5,6	8,4	4,0	4,0
4	34	40	28	216	42,0	11	28	19	0,0	22	8,0	8,0
5	19	40	33	164	12,88	25	25	22	1,2	8,4	11	11
6	20	40	31	164	12,0	22	35	36	0,0	5,6	12	12
7	72	60	20	175	16,8	31	80	36	5,6	10	6,4	6,4
8	40	88	22	148	18,9	31	128	88	10	20	4,0	4,0
9	24	60	12	72	3,1	17	56	48	11	17	2,0	2,0
10	20	48	15	20	4,62	11	44	29	2,8	5,6	2,0	2,0

Таблица 4.1 (продолжение)

Пункт №	С е р и я											
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
11	25	80	14	16	5,6	28	56	17	0,0	0,0	9,2	9,2
12	29	40	0,0	30	53,2	17	72	38	3,2	48	14	14
13	4,0	25	10	0,0	1,12	2,8	68	7,2	0,0	2,8	2,0	2,0
14	4,0	24	52	4,0	14,0	68	312	17	0,0	0,0	140	2,8
15	36	40	40	8,4	11,2	34	248	20	0,0	2,4	144	7,2
16	24	22	20	11	25,2	84	1360	52	0,0	2,4	212	3,3
17	22	25	18	0,0	4,20	25	144	29	20	4,0	416	4,0
18	18	25	14	0,0	3,70	24	116	26	0,0	4,0	416	4,0
19	22	30	16	10	5,88	25	264	39	0,0	6,8	264	8,8
20	24	35	48	20	5,46	25	348	34	0,0	5,6	168	11

**Таблица 4.1<sup>а</sup>. Динамика мутности (мг/л) вод реки Хоби и её притоков  
(2003 г)**

Пункт №	Серия						
	XIII	XIV	XV	XVI	XVII	XVIII	XIX
1	2,00	2,40	2,80	14,0	0,00	200	8,4
2	0,80	2,40	2,80	134	0,00	228	36,4
3	4,80	2,60	2,80	219	1,68	256	48,0
4	2,40	0,00	2,08	314	2,24	279	80,0
5	4,80	1,60	3,92	504	1,68	280	157
8	16,4	3,64	1,68	392	1,12	258	190
9	2,80	1,40	1,44	170	2,24	170	70,0
12	4,80	1,04	1,68	520	2,24	200	151
13	1,40	0,00	0,80	128	0,00	72,0	44,0
14	1,60	0,00	1,20	174	0,00	56,0	53,0
15	0,96	0,00	0,00	162	0,00	36,4	64,0
16	0,96	0,00	0,00	241	0,00	68,0	81,0
17	3,84	2,40	1,68	146	0,00	33,6	62,4
20	4,80	1,80	0,00	47,6	5,60	39,2	76,2

**Таблица 4.2. Распределение мутности в водах рек Хобского бассейна (мг/л)**

Мутность	n	%	Мутность	n	%	Мутность	n	%
0	30	9,4	30 <50	17	5,3	500 <1000	3	0,9
0 <5	122	38,1	50 <100	19	5,9	1000 <3000	8	2,5
5 <10	69	21,6	100 <300	4	1,3	3000 <5000	5	1,6
10 <30	40	12,5	300 <500	1	0,3	>5000	3	0,9

Гранулометрический состав взвеси более-менее однороден. Ведущими фракциями являются алевриты и пелиты ( $D=0,01-0,001$  мм). В горных реках Грузии на крупные фракции ( $D>0,008$  мм) приходится 85-86% взвеси. В равнинных реках их доля составляет 60-65% [65]. В макрохимическом составе взвеси рек Хобского бассейна преобладает  $\text{SiO}_2$  (табл. 4.3).

Таблица 4.3. Химический состав донных осадков и взвеси р. Хоби (%)

Серия, проба	ППП*	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$
<b>Донные осадки</b>								
1-1	8,12	63,44	10,88	6,57	4,60	2,44	2,12	1,80
1-2	9,20	59,00	11,27	5,22	6,40	3,24	2,82	2,35
4-1	11,42	59,20	12,88	5,90	5,68	2,50	2,32	2,00
4-2	11,65	56,04	12,72	5,40	6,68	3,42	2,85	2,30
7-1	11,24	55,75	13,04	4,78	7,12	3,10	3,08	2,14
7-2	12,60	52,32	14,54	5,40	6,72	3,08	2,75	1,85
<b>Взвеси р. Хоби</b>								
Исток	12,22	55,12	13,18	5,08	8,24	2,48	1,60	1,94
Устье	13,04	52,20	16,07	6,07	7,10	2,30	1,48	1,60

\* - ППП – потери при прокаливании

Как известно, взвеси поверхностных вод определяют физико-химические процессы, протекающие в водах, а также их химический состав [65]. Высокодисперсные частицы, являются одним из основных поставщиков главных ионов в речные воды. Результаты измерений удельной электропроводности ( $\chi$ ) свежеприготовленных суспензий взвеси указывают на то, что их роль в макрохимическом балансе вод существенна. Значения удельной электропроводности

водных вытяжек, взвеси и донных отложений приведены в табл. 4.4. Значения минерализации водных вытяжек, исходя из данных таблицы 4.4, составляют 25-30 мг/л или 12-38 % от  $\Sigma i$  вод рек Хобского бассейна.

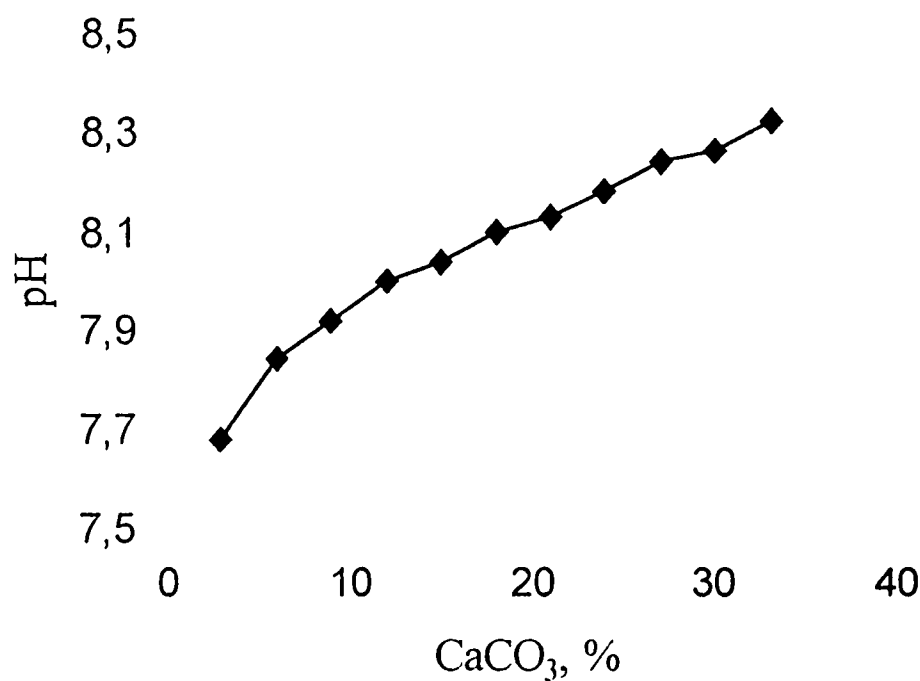
**Таблица 4.4. Удельная электропроводность водных вытяжек взвеси и донных отложений реки Хоби ( $\text{ом}\cdot\text{см}^{-1}\cdot 10^{-2}$ , тв. фаза 200 мг/л,  $t - 18-20^{\circ}\text{C}$ )**

Проба	Длительность контакта (час)					
	1	3	8	24	48	72
Взвесь - исток	1,4	1,6	1,8	2,0	2,1	2,1
Взвесь - устье	1,7	1,8	2,1	2,1	2,2	2,2
Осадок - исток	1,1	1,3	1,5	1,5	1,7	1,7
Осадок - устье	1,3	1,4	1,9	2,0	2,0	2,1

#### 4.2. Донные отложения реки Хоби и её притоков

Пробы донных отложений реки Хоби и её притоков были взяты весной и осенью 2002 г. (табл. 4.5 и 4.6). По сравнению со взвесью, они сравнительно крупнодисперсны, выделяются высоким содержанием кварца ( $\text{SiO}_2 - 52,3-63,4\%$ , табл. 4.3) и низким содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (10,88-14,54%). По содержанию  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и других компонентов донные отложения речного бассейна Хоби близки к песчаникам, следовательно их роль в фазовом перераспределении тяжелых металлов и других компонентов будет невелика. Растворимость донных отложений, исходя из значений удельной электропроводности их суспензий, меньше растворимости взвеси и их доля в макрохимическом балансе вод реки Хоби мала (табл. 4.4). рН донных отложений колеблется в пределах 7.65-8.32 (табл. 4.5). Из-за низких концентраций в донных осадках реки Хоби и

сё притоков гуминовых кислот основным регулятором концентрации водородных ионов является  $\text{CaCO}_3$ , поэтому тесная связь между рН и содержанием в донных осадках карбонатов логична (рис. 4.1).



**Рис.4.1. Зависимость рН водных вытяжек донных отложений от содержания в них  $\text{CaCO}_3$**

Несмотря на немногочисленность анализируемых проб, в донных отложениях рек бассейна Хоби по течению рек наблюдается уменьшение содержания  $\text{SiO}_2$  и увеличение массовой доли  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (табл. 4.3). Также по течению рек в осадках возрастает и доля  $\text{CaO}$ . Высоким содержанием карбонатов выделяются пробы донных отложений реки Очхамури, взятые осенью (табл. 4.6).

В отличие от донных отложений больших рек, донные осадки малых горных рек являются неустойчивыми системами и каждый раз после наводнений обновляются, поэтому наблюдается сезонное изменение их гранулометрического, минералогического и химического составов.

Так, пробы, взятые осенью по сравнению с весенними пробами более микродисперсны и в меньших количествах содержат  $\text{SiO}_2$ . Соответственно в них повышено содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{CaO}$  (табл. 4.3).

Таблица 4.5. Гидрогеохимические параметры донных отложений  
(26-28. 05.2002, IV серия)

Пункт, №	Тип	pH*	%			
			Влажность	ППП	CaCO <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
1	псефит	7,78	2,10	8,29	3,28	0,02
2	псефит	7,70	2,22	8,03	2,23	0,02
3	псамит	7,80	2,80	11,41	4,92	0,03
4	псамит	7,82	3,08	9,00	4,59	0,03
5	алеврит	7,82	3,18	6,34	4,98	0,06
6	алеврит	7,77	3,10	7,81	4,68	0,05
7	целит	7,75	2,80	6,39	4,68	0,08
8	целит	7,88	2,57	5,64	4,85	0,08
9	псефит	7,80	2,20	11,84	4,56	0,02
10	псамит	7,86	2,32	11,34	5,50	0,03
11	алеврит	7,72	2,68	9,04	4,81	0,05
12	алеврит	7,82	3,71	8,68	4,63	0,08
13	псамит	8,12	4,22	31,50	12,53	0,13
14	псамит	8,04	3,78	11,80	9,73	0,12
15	алеврит	7,94	3,08	18,57	5,87	0,08
16	алеврит	7,75	2,84	12,40	4,37	0,07
17	псефит	7,72	2,80	8,34	4,10	0,04
18	псамит	7,70	2,72	7,36	3,14	0,04
19	псамит	7,65	3,22	7,66	2,41	0,06
20	алеврит	7,70	4,29	7,29	3,84	0,07

- pH водных вытяжек почв

Таблица 4.6. Гидрогеохимические параметры донных отложений (30.10-1.11.2002, XI серия)

Пункт, №	Тип	Цвет	%				
			Влаж- ность	ППП	CO <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
1	псефит	песочный	2,22	5,63	3,1	7,1	0,04
2	псефит	песочный	2,10	5,78	3,3	7,5	0,04
3	псамит	песочный	2,27	5,60	3,1	7,0	0,05
4	псамит	коричневатый	2,25	6,82	4,0	9,0	0,04
5	алеврит	коричневатый	2,70	7,17	4,2	9,5	0,05
6	алеврит	коричневатый	2,88	7,02	3,3	7,4	0,10
7	пелит	бурый	3,62	8,00	3,7	8,5	0,08
8	пелит	бурый	4,64	9,00	3,4	7,8	0,12
9	псефит	красноватый	3,00	11,29	8,0	18,2	0,03
10	псамит	красноватый	4,10	11,00	6,2	14,2	0,04
11	алеврит	песочный	1,79	7,24	4,8	11,0	0,08
12	алеврит	бурый	2,28	7,24	4,0	9,0	0,08
13	псамит	песочный	2,12	22,3	19,6	44,4	0,04
14	псамит	песочный	2,35	15,60	12,6	28,7	0,04
15	алеврит	бурый	3,00	13,54	10,1	23,0	0,08
16	алеврит	бурый	2,95	11,31	7,3	16,5	0,05
17	псефит	коричневатый	2,55	6,88	3,3	7,5	0,03
18	псамит	коричневатый	2,10	6,20	3,2	7,3	0,05
19	псамит	коричневатый	2,37	6,37	3,2	7,2	0,05
20	алеврит	бурый	2,15	7,25	4,5	10,2	0,11

**Таблица 4.7. Органические и биогенные вещества в  
донных отложениях рек (IV серия)**

Пункт, №	БО мгО/г	%					ВОДНАЯ ВЫТЯЖКА, мг/л		
		С <sub>орг.</sub>	Гу- мус	ФК	ГК	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (сорб*.)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
1	12,1	0,48	0,85	0,10	0,26	0,18	0,00	0,00	0,00
2	9,5	0,38	0,67	0,14	0,26	0,30	0,00	0,00	0,00
3	30,5	1,14	1,97	0,29	0,77	1,20	0,12	0,00	0,00
4	20,0	0,82	1,41	0,14	0,35	0,40	0,00	0,00	0,00
5	19,1	0,78	1,34	—	—	0,30	0,06	0,00	0,00
6	26,7	1,08	1,87	0,48	0,74	0,46	0,06	0,00	0,00
7	20,9	0,85	1,46	—	—	0,26	0,06	0,00	0,00
8	24,1	0,98	1,68	—	—	0,32	0,08	0,00	0,00
9	4,0	0,16	0,27	0,16	0,27	0,20	0,00	0,00	0,00
10	9,1	0,37	0,64	—	—	0,18	0,00	0,00	0,00
11	37,3	1,40	2,50	—	—	0,19	0,00	0,00	0,00
12	33,8	1,27	2,26	0,86	0,16	0,32	0,00	0,00	0,00
13	15,8	0,60	0,52	—	—	0,18	0,00	0,00	0,00
14	39,9	1,62	2,79	—	—	0,54	0,00	0,00	0,00
15	88,7	3,60	6,22	—	—	2,04	0,00	0,00	0,00
16	27,6	1,12	1,94	0,34	0,57	0,30	0,00	0,00	0,00
17	7,2	0,30	0,51	—	—	0,12	0,00	0,00	0,00
18	6,2	0,26	0,44	—	—	0,18	0,00	0,00	0,00
19	18,6	0,76	1,31	—	—	0,20	0,00	0,00	0,00
20	24,0	0,98	1,68	—	—	0,46	0,00	0,00	0,00

идкая фаза 0,1 М КСl - соотношение твердой и жидкой фаз 1:10

**Таблица 4.8. Органические и биогенные вещества в  
донных осадках рек (XI серия)**

Пункт, №	БО мгО/г	%			водная вытяжка, мг/л		
		С <sub>орг.</sub>	Гумус	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (сорб <sup>*</sup> .)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
1	4,5	0,18	0,31	0,21	0,00	0,00	0,00
2	4,9	0,20	0,34	0,14	0,00	0,00	0,00
3	3,5	0,14	0,24	0,12	0,00	0,00	0,00
4	4,6	0,18	0,31	0,18	0,04	0,00	0,00
5	8,4	0,33	0,56	0,10	0,00	0,00	0,00
6	5,8	0,23	0,40	0,20	0,04	0,00	0,00
7	7,8	0,31	0,53	0,20	0,06	0,00	0,00
8	8,4	0,33	0,56	0,24	0,08	0,00	0,00
9	2,2	0,09	0,15	0,14	0,00	0,00	0,00
10	5,2	0,21	0,36	0,12	0,00	0,00	0,00
11	5,6	0,22	0,37	0,14	0,00	0,00	0,00
12	6,8	0,27	0,46	0,30	0,10	0,00	0,00
13	4,1	0,16	0,27	0,10	0,00	0,00	0,00
14	8,4	0,34	0,58	0,22	0,04	0,00	0,00
15	5,8	0,23	0,39	0,48	0,12	0,00	0,00
16	8,7	0,35	0,60	0,36	0,10	0,00	0,00
17	9,2	0,37	0,63	0,18	0,04	0,00	0,00
18	8,1	0,32	0,54	0,24	0,04	0,00	0,00
19	8,6	0,34	0,58	0,42	0,10	0,00	0,00
20	5,0	0,20	0,34	0,48	0,14	0,00	0,00

### 4.3. Органические и биогенные вещества в донных отложениях

Содержание органических веществ в донных отложениях поверхностных вод колеблется в пределах 0,67-3,84% [38]. В отложениях основных рек Грузии их доля сравнительно мала (0,09-2,13%, среднее 0,89%). Особенно бедны органическими веществами горные и высокогорные реки.

Изучение распределения органических и биогенных веществ в донных осадках реки Хоби и её притоков особенно интересно, так как основными источниками загрязнения данной речной системы являются сточные воды фермерских хозяйств.

Массовая доля органического углерода в донных отложениях меняется в пределах 0,09-3,6% (в среднем 0,60%, табл. 4.7 и 4.8), что в пересчёте на гумус составляет 0,27-6,2% (среднее 1,24%). Практически такую же концентрацию органических веществ получаем и расчетным путем (по разнице между потерей при прокаливании и суммой влаги и  $\text{CO}_2$ ).

Содержание гуминовых кислот в донных отложениях рек бассейна Хоби составляет 0,16-0,77% (в среднем 0,55%), а массовая доля фульвокислот меняется в пределах 0,10-0,86% и в среднем составляет 0,31% (табл. 4.7 и 4.8). Логично, что их содержание находится в достаточно тесной связи с массовой долей  $C_{\text{орг}}$  в донных осадках, определенного методом Тюрина (коэффициенты корреляции  $r=0,59-0,68$ ).

Алогичными являются сравнительно высокие концентрации органических веществ в пробах, взятых в весенний период (средние значения  $C_{\text{орг}}$  составляют 0,95 и 0,25%, табл. 4.7 и 4.8), которые выделяются крупнодисперсностью. Как было показано выше, с увеличением степени дисперсности взвеси и донных отложений возрастает и доля  $C_{\text{орг}}$ , т.к. в период весеннего половодья атмосферными осадками вымываются и попадают в реки продукты эрозии почв, богатых органическими соединениями. Этим же объясняется и повышенное содержание

в речных водах Хоби нитратов (§3.3.2), а также наблюдаемая обратная связь между минерализацией реки Лухуни и концентрацией мышьяка [66].

Низкие концентрации органических веществ в донных осадках рек Хобского бассейна объясняются как преобладанием в них бедных органическим углеродом грубых фракций (карбонаты, кварц, обломки пород, полевой шпат и т.д.), так и отсутствием антропогенного источника их обогащения из-за превалирования растворенной формы органического углерода над взвешенной в сточных водах и потоках.

Взвеси и донные отложения не загрязнены нефтепродуктами, так как их грубые фракции плохо сорбируют на своей поверхности неполярные соединения.

В донных осадках не встречаются растворимые в воде формы биогенных веществ (табл. 4.7 и 4.8). В водных вытяжках донных осадков в небольших количествах (0,00-0,34; в среднем 0,05 мкг/л) содержится аммоний-ион (экстрактор 1N KCl [46]). Содержание фосфора в донных отложениях рек Хобского бассейна близко к кларковому (0,01-0,12).

С целью сравнения укажем, что в донных осадках Грузии содержание  $P_2O_5$  колеблется в пределах 0,13-0,28 (в среднем 0,21 мг/кг) [65]. Осенние пробы в среднем в 1,5 раз больше содержат  $P_2O_5$ , чем осадки, образованные после весеннего половодья, что объясняется различными кларковыми величинами фосфора в песчаниках (0,017%) с одной стороны и в карбонатных породах и глинистых минералах (10,04-0,07%) с другой [65].

В нескольких пробах XVIII серии была определена и взвешенная форма фосфатов (табл. 4.9).  $P_2O_5$  во взвеси содержится больше 0,15-1,45 мг/кг; в среднем 0,37 мг/кг, чем в донных отложениях (табл. 4.6; 4.9).

Низкие содержания  $P_2O_5$  в донных осадках и частично во взвеси объясняются преобладанием в них бедных фосфором фракций псамита и алевролита. Обогащение тонких фракций (глины, карбонаты) возможно в результате процессов сорбции – осаждения. Из данных табл.4.9 следует, что с

ростом мутности вод во взвеси рек падает содержание  $P_2O_5$ , что объясняется увеличением доли крупных фракций во взвеси с ростом величины мутности. Высоким содержанием фосфора выделяется проба №20 (табл. 4.9), что, очевидно, объясняется влиянием антропогенных факторов.

**Таблица 4.9. Содержание фосфора во взвеси р. Хоби и её притоков (XVIII серия)**

№ пробы	Мутность, мг/л	$PO_4^{3-}$ , мг/л		Соотношение раств : взв.	$P_2O_5$ во взвеси, мг/кг
		раств.	взв.		
1	202	0,06	0,03	2,0	0,15
3	258	0,06	0,04	1,5	0,16
4	274	0,10	0,05	2,0	0,18
8	258	0,12	0,05	2,4	0,19
12	202	0,07	0,04	1,8	0,20
16	67	0,06	0,03	2,0	0,45
20	40	0,07	0,05	1,4	1,45

#### 4.4. Микроэлементы во взвеси и донных отложениях

Микроэлементный состав взвеси и донных отложений реки Хоби и её притоков не был изучен. Только в одной пробе донных осадков было определено содержание хрома и ванадия [67]. Получение полноценной информации связано с техническими трудностями сбора необходимого количества взвеси вследствие низкого значения мутности рек. Поэтому содержание микроэлементов во взвеси определено в четырех пробах эмиссионно-спектральным методом (табл. 4.10).

Таблица 4.10. Микроэлементный состав взвеси р. Хоби (мг/кг, n=4)

Элемент	Кларк [2]		Реки Грузии [1]			Река Хоби	
	породы	почвы	мин.	макс.	сред.	мин.	макс.
Cu	47	20	41	166	97	30	60
Ag	0,07	0,1	0,2	3,4	0,9	<0,5	1
Zn	85	50	82	246	150	10	30
Ga	19	28	—	—	—	10	60
Pb	16	10	7	308	66	<10	30
V	90	100	30	300	110	60	100
As	2	5	6	29	15	<10	12
Cr	83	—	53	86	68	30	60
Ni	58	40	32	81	55	30	50
Ti*	4,50	4,60	2,00	12,4	4,90	1,00	2,50
Mn*	1,00	0,85	0,12	44,8	9,70	1,00	6,00

\* — г/кг

Как известно, основной причиной обогащения взвеси микроэлементами является накопление, обогащение микроэлементами в результате седиментационного фракционирования глинистых минералов, а также сорбционные процессы. Взвеси реки Хоби формируются в основном в горной зоне в результате эрозии пород, представляют собой крупнодисперсный материал, обедненный глинистыми минералами (доля  $d < 0,001$  мм-ой фракции составляет 2-3%), что выражается в микроэлементном составе взвеси. Реально, из компонентов, входящих в состав взвеси и донных отложений, активным природным сорбентом остается  $\text{CaCO}_3$ , массовая доля которого в некоторых случаях достигает 44% (табл. 4.6). Логично, что в осадках, обогащенных карбонатами повышена относительная доля (20-28%) подвижных форм меди и других тяжелых

металлов по сравнению с осадками некарбонатной природы (10-12%). Для выяснения роли взвеси и донных осадков в фазовом перераспределении микроэлементов нами были изучены закономерности распределения тяжелых металлов на примере меди в системе  $\text{Cu}^{2+} - \text{CaCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  (§4.5).

Содержание радионуклидов в донных осадках реки Хоби было определено в лабораториях низкой радиоактивности ядерных исследований ТГУ [47]. Для измерений был использован полупроводниковый гама-спектрометр. Полученные данные приведены в таблице 4.11 (n=4). Донные осадки содержат космогенный ( $^7\text{Be}$ ), терригенные ( $^{40}\text{K}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{214}\text{Pb}$ ,  $^{214}\text{Bi}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ) и техногенный ( $^{137}\text{Cs}$ ) радионуклиды. Отмечается уменьшение концентрации  $^{137}\text{Cs}$  по течению реки.

**Таблица 4.11. Результаты гама-спектрометрического анализа (бк/кг)**

Радионуклид	мин.	макс.	ср.	Радионуклид	мин.	макс.	ср.
$^7\text{Be}$	10	31	19	$^{214}\text{Pb}$	11	20	17
$^{40}\text{K}$	341	445	390	$^{214}\text{Bi}$	10	22	18
$^{137}\text{Cs}$	10	26	15	$^{226}\text{Ra}$	24	56	36
$^{210}\text{Pb}$	19	33	26	$^{228}\text{Ac}$	13	23	19
$^{212}\text{Pb}$	11	18	16				

Считается, что основным источником радиоактивного цезия является чернобыльская авария и что по сей день продолжается его вымывание с высокогорной зоны. Аналогичное предположение было высказано ранее Кавиладзе [60]. По содержанию радионуклидов бассейн реки Хоби не отличается от других регионов Западной Грузии [68].

#### 4.5. Фазовое распределение меди в системе $\text{Cu}^{2+}$ - взвеси (осадки) – вода

Речные воды – сложные гетерогенные системы. Как правило, взвеси рек имеют полидисперсный, полиминеральный состав и содержат активные природные сорбенты (глинистые минералы, гидроксиды металлов, органоминеральные частицы, карбонаты и др.). Поэтому они являются мощным геохимическим барьером для тяжелых металлов и во многом определяют их содержание в речных водах.

Нами с целью оценки сорбционной способности взвешенных веществ и донных осадков р. Хоби на модельных системах было изучено фазовое перераспределение меди. Для приготовления суспензии в 250 мл колбу с притертой пробкой вносили 100 мг взвеси (осадков), 200 мл бидистиллированной воды и 50-100 мкг  $\text{Cu}^{2+}$  (стандартный раствор меди перед внесением в систему нейтрализовали раствором  $\text{NaHCO}_3$ ). В течении эксперимента колбу периодически встряхивали и в центрифуге определяли содержание меди. С целью сравнения фазовое распределение меди было изучено и в суспензиях, взвеси или осадков р. Риони и Куры.

Полученные результаты показывают, что основная часть меди переходит в твердую фазу в течении 2-3 часов (таблица 4.12, рис. 4.2). Сорбционная способность взвеси и осадков зависит от степени их дисперсности и содержания тонкой, глинистой и карбонатной фракции. Поэтому она увеличивается в ряду Хоби (исток), Хоби (устье), Риони (Гумати). По этой же причине сорбционная способность взвеси больше, чем донных осадков (табл. 4.12). Исключение составляет донный осадок реки Очхамури (проба №13), содержащий 44,4%  $\text{CaCO}_3$  (рис. 4.2).

Кроме природы сорбента распределение меди в речных водах зависит от мутности рек. С увеличением соотношения сорбтив:сорбент доля  $\text{Cu}_{\text{сорб.}}$  (% от  $\text{Cu}_{\text{нач}}$ ) уменьшается, но увеличивается количество меди в сорбенте ( $\text{Cu}$  мг/г; табл. 4.13). С учетом мутности и содержания  $\text{Cu}_{\text{расств}}$ , соотношение медь:взвеси

в водах р. Хоби  $< 0,001$ , а доля  $Cu_{сорб}$  будет составлять 60-70% от её начальной концентрации.

Особый интерес с точки зрения загрязнения Черного моря представляют результаты изучения поверхностных процессов, протекающих в зоне смешивания речных и морских вод. В результате резкого увеличения ионной силы жидкой фазы и концентрации конкурентных катионов сорбированные формы тяжелых металлов переходят в раствор [69]. Как показали наши исследования, в результате процессов десорбции взвеси и осадки р. Хоби теряют лишь 8-10%  $Cu_{сорб}$  (табл. 4.14), что не представляет экологической опасности для морских вод. Неполая десорбция  $Cu_{сорб}$  из взвеси 0,1-1,0 Н раствором HCl (табл. 4.14) указывает на частично хемогенный механизм фазового перераспределения меди.

Из-за разнообразия форм существования меди в речных водах и полуминерального состава взвеси о механизме фазового перераспределения меди в системе медь-взвеси-вода трудно судить. Очевидно, что одновременно с сорбционными процессами протекает и гидролитическое осаждение меди. Образование перенасыщенных растворов гидроксида меди маловероятно, т.к. в качестве центров кристаллизации выступают взвешенные вещества [70]. В присутствии в системе диспергированных частиц известняка переход  $Cu^{2+}$  в твердую фазу возможен и в результате ионного обмена. Ввиду низкой скорости хемогенного осаждения  $CaCO_3$  в естественных условиях, его природные образования (сталактиты, сталагмиты) характеризуются низким содержанием меди ( $0,03 \cdot 10^{-3}$ - $0,27 \cdot 10^{-3}$  %) [71].

Таким образом, фазовое перераспределение ионов меди в водных суспензиях взвеси и осадков речных вод, карбонатов и др. природных сорбентов – результат сложных, взаимосвязанных факторов (сорбция, гидролитическое осаждение, ионный обмен и др.). Поэтому под термином “сорбция” подразумеваем комплекс факторов, способствующих переходу ионов меди в твердую фазу.

Таблица 4.12. Кинетика сорбции меди (II) на взвеси и осадках речных вод  
(рН=8,1±0,1; % от  $Cu_{нач.}$ )

Время контакта	Риони Гумати		Хоби-исток		Хоби-устье		
	взвеси	осадки	взвеси	осадки	взвеси	осадки	осадки*
5 мин	52	47	32	28	36	34	42
20 мин	60	55	35	30	38	37	48
30 мин	64	60	35	38	42	40	52
60 мин	68	65	38	42	46	42	57
120 мин	72	67	41	42	49	42	60
24 ч	75	70	45	44	55	46	64
72 ч	80	74	50	44	58	50	66

\* - тонкая фракция ( $d < 0,005$  мм)

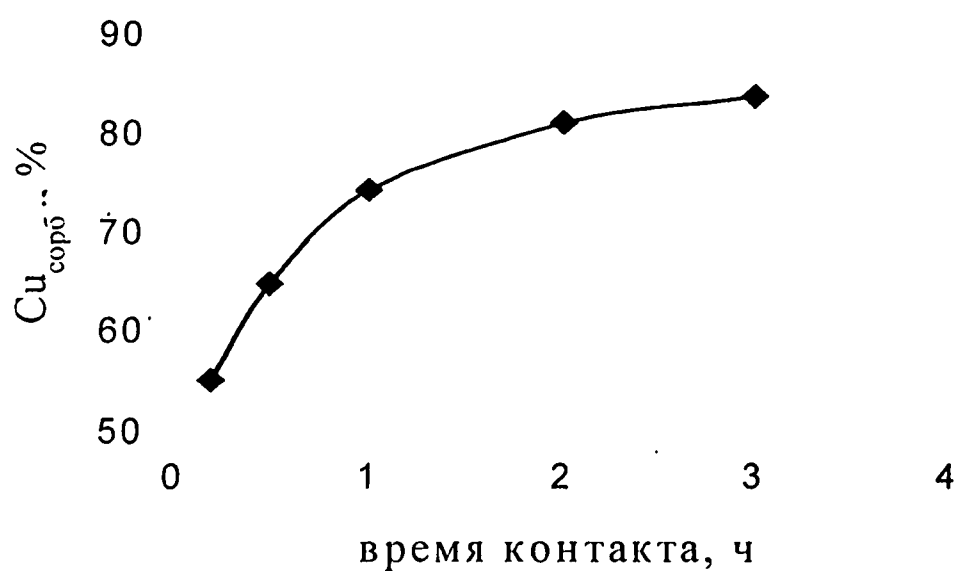


Рис. 4.2. Сорбция меди на донном осадке р. Очхамури (проба №13).

**Таблица 4.13. Зависимость сорбции меди от соотношения сорбтив:сорбент  
(сорбент 50 мг, вода 100 мл, время контакта – 72 ч)**

<b>Сорбтив Сорбент</b>	<b>Сu, мкг</b>	<b>Кура-Мцхета, взвеси</b>		<b>Хоби-устье, взвеси</b>		<b>Хоби-устье, взвеси</b>	
		<b>%</b>	<b>мг/г</b>	<b>%</b>	<b>мг/г</b>	<b>%</b>	<b>мг/г</b>
0,0002	10	95	0,19	70	0,14	64	0,13
0,0004	20	94	0,37	67	0,27	58	0,23
0,0010	50	87	0,87	62	0,62	50	0,50
0,0020	100	82	1,64	58	1,16	46	0,92
0,0040	200	70	2,77	48	1,92	41	1,62

**Таблица 4.14. Десорбция меди из взвеси (% от  $Cu_{\text{сорб.}}$ )**

<b>Десорбент</b>	<b>Кура-Мцхета, осадки</b>	<b>Хоби-устье, взвеси</b>	<b>Хоби-устье, осадки</b>
Дистиллят	0,5	0,8	1,4
Водопроводная вода	1,2	1,8	2,2
Черноморская вода	7,8	8,0	10,0
0,1 N HCl	80	82	85,0
1,0 N HCl	85	88	90,0

#### **4.6. Фазовое распределение меди в системе $Cu^{2+}$ - $MeCO_3$ – $H_2O$**

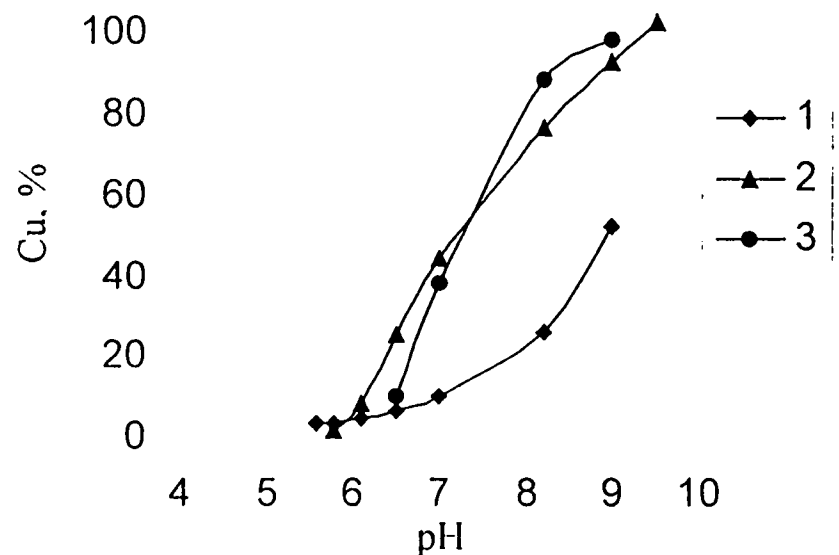
Существенную роль в межфазном распределении тяжелых металлов, в том числе и меди, играют высокодисперсные, полиминеральные речные взвеси и донные осадки, в состав которых наряду с другими компонентами входит такой активный сорбент, как карбонат кальция. Именно карбонат кальция определяет

pH водных суспензий (рис. 4.1; pH насыщенного раствора  $\text{CaCO}_3$  равен 9,30). Карбонат кальция в состав твердой фазы природных вод может попасть как в результате эрозии осадочных пород, так и в результате хемогенного осаждения. Массовая доля карбонатов во взвеси рек Хобского бассейна составляет 10-12%, а в осадках может достигать 44% (табл. 4.3, 4,5, 4.6). Целью наших исследований являлось изучение влияния различных факторов на межфазное распределение меди в системе  $\text{MeCO}_3 - \text{Cu(II)} - \text{H}_2\text{O}$ , где  $\text{MeCO}_3$  – карбонатные образования (известняки, сталактиты, доломиты, травертины, кораллы и химически чистый  $\text{CaCO}_3$ ). Некоторые данные [71] по их составу приведены в табл.4.15.

Таблица 4.15. Химический состав карбонатных образований

Сорбент	%			Сорбент	%		
	$\text{CaCO}_3$	$\text{MgCO}_3$	при- меси		$\text{CaCO}_3$	$\text{MgCO}_3$	при- меси
Сталактит	98,93	0,21	0,86	Известняк	72,67	9,71	17,6
Травертин	92,65	6,69	0,66	Доломит	45,54	41,58	12,9
Коралл	98,21	0,17	1,96	$\text{CaCO}_{\text{x.r.}}$	99,60	0,20	0,10

Ионы меди, попадая в поверхностные воды гидролизуются и согласно данным Штумма и Путилиной, на поверхности твердой фазы адсорбируются уже гидролизованные формы меди и других тяжелых металлов [72]. Теоретическая зависимость  $\text{Cu}_{\text{сорб}}^{2+}$  от pH раствора показана на рис. 4.3. Кривая зависимости степени гидролитического осаждения от pH в отсутствие твердой фазы значительно отстает от кривой степени гидролитической сорбции на кристаллах твердой фазы  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ , которая, в свою очередь, близка к теоретической. С ростом pH степень поглощения меди закономерно увеличивается за счет адсорбции гидролизованных форм. Зависимость форм содержания меди от pH в насыщенном растворе  $\text{CaCO}_3$  приведена в табл 4.16.



**Рис. 4.3. Зависимость степени гидролитического осаждения меди от pH.**

**1 - в отсутствие твердой фазы; 2- в присутствии твердой фазы; 3 – теоретическая кривая.**

Это подтверждает положение Джеймса и Хили [73] о том, что гидролизованные ионы металлов имеют активные центры для предпочтительной адсорбции поверхностями осадков, благодаря низкому заряду их ионов и сопутствующему уменьшению ион-жидкостного взаимодействия в адсорбционном слое.

Изучение сорбции ионов меди на карбонатных образованиях показало, что фазовое равновесие устанавливается в течении 24-72 часов (табл.4.17) и количество сорбированной меди составляет 70-97% от её исходной концентрации. С увеличением соотношения сорбтив:сорбент относительная величина  $Cu_{сорб}$  % уменьшается, а абсолютная – увеличивается (табл. 4.13 и 4.17 ).

В благоприятных условиях количество поглощенной карбонатами меди достигает 0,2-0,4 мг  $Cu^{2+}$  в пересчете на 1 г сорбента. Уменьшение размеров зерен сорбентов от 0,56 до 0,24 мм приводит к повышению относительной величины сорбции от 30 до 50%. Именно этим объясняется то, что взвеси рек Хобского бассейна в 1,2-1,5 раз более обогащены медью, чем донные осадки.

**Таблица 4.16. Формы содержания меди в зависимости от pH  
насыщенного раствора CaCO<sub>3</sub>**

pH	% от общей меди					
	Cu <sup>2+</sup>	CuHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	CuCO <sub>3</sub> <sup>0</sup>	CuOH <sup>+</sup>	Cu(OH) <sub>2</sub> <sup>0</sup>	CuSO <sub>4</sub> <sup>0*</sup>
6,00	23,07	68,96	0,0	7,17	0,76	0,04
6,50	21,64	51,64	0,0	21,08	5,64	0,03
7,00	12,30	19,29	0,0	37,31	31,10	0,00
7,50	2,7	2,6	0,0	26,2	68,5	0,0
8,00	0,3	0,2	3,4	10,4	85,7	0,0
8,50	0,04	0,01	0,7	3,7	95,6	0,0
9,00	0,00	0,00	0,1	1,2	98,7	0,0

\* В качестве стандарта использован раствор CuSO<sub>4</sub>

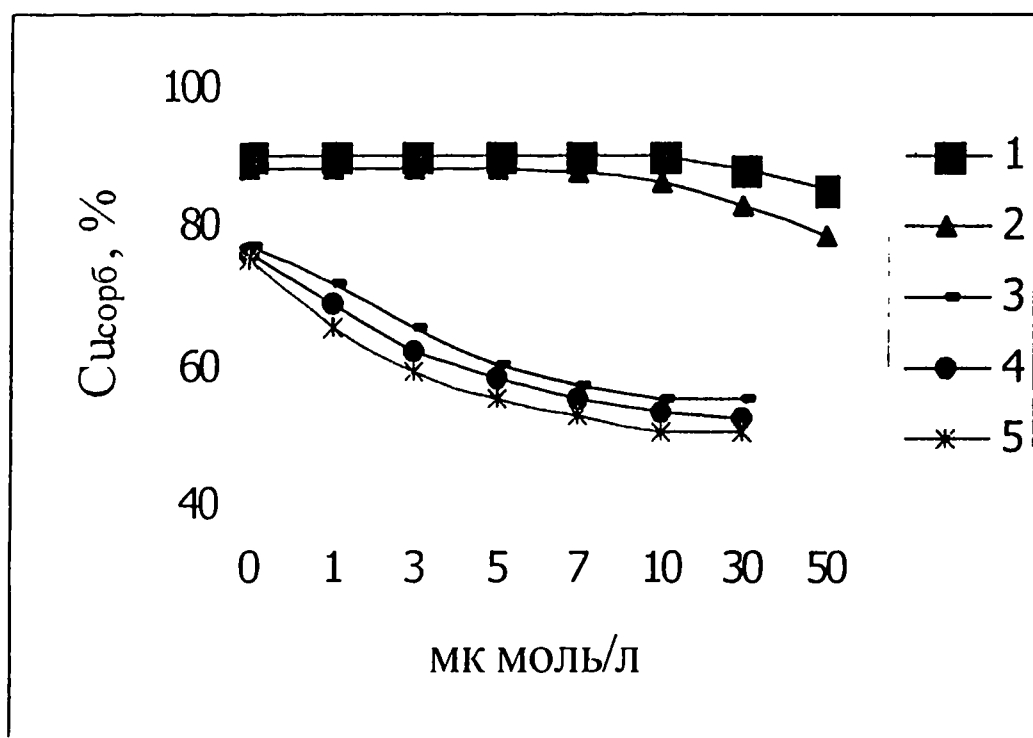
Было изучено влияние ионной силы на фазовое перераспределение меди [74]. В качестве посторонних электролитов были выбраны NaCl, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub> (рис. 4.4). В присутствии солей NaCl и NaNO<sub>3</sub> сорбция ионов Cu на сталактите уменьшается незначительно. Более существенное влияние на сорбционное равновесие оказывают ионы Mg<sup>2+</sup> и Ca<sup>2+</sup> (рис.4.4), что объясняется конкуренцией и возможностью ионнообменных процессов. Влияние Na<sup>+</sup> и Mg<sup>+</sup> на сорбцию меди доломитом выражено менее отчетливо, наверное ввиду высокой активности сорбента.

Как видим, миграционная способность меди и других тяжелых металлов зависит от сложной совокупности реакций взаимодействия различных компонентов природных вод, механического и минералогического составов взвеси. В водах рассматриваемого нами региона Хоби созданы благоприятные условия для сорбции и осаждения меди: низкая ионная сила и малая концентрация

фульвокислот (0,39-0,57 мг/л), величины рН и соотношения сорбтив:сорбент, длительность контакта близки к оптимальным. Этим объясняются низкие концентрации растворенной формы меди и значительная её доля во взвеси.

**Таблица 4.17. Зависимость  $C_{i\text{ сорб.}}$  от соотношения сорбтив:сорбент (200 мг сорбент, 50 мл вода, рН 7,9-8,2)**

Cu, мкг	сорбтив:сорбент	Сталактит		Травертин		Коралл		Доломит	
		%	мг/г	%	мг/г	%	мг/г	%	мг/г
10	$0,05 \cdot 10^{-3}$	83	0,04	100	0,05	84	0,04	100	0,05
20	$0,10 \cdot 10^{-3}$	80	0,08	92	0,13	82	0,08	100	0,09
30	$0,15 \cdot 10^{-3}$	77	0,11	91	0,15	75	0,09	100	0,15
50	$0,25 \cdot 10^{-3}$	74	0,20	90	0,19	74	0,16	98	0,19
100	$0,50 \cdot 10^{-3}$	70	0,28	90	0,38	74	0,36	97	0,39



**Рис.4.4. Влияние катионов на сорбцию меди**

1.  $\text{Na}^+$  - доломит; 2.  $\text{Na}^{2+}$  - сталактит; 3.  $\text{Mg}^{2+}$  - доломит;  
4.  $\text{Ca}^{2+}$  - сталактит; 5.  $\text{Mg}^{2+}$  - сталактит

## ВЫВОДЫ

1. Разработан новый вариант турбидиметрического определения в водах сульфат-ионов. Дефицитный этиленгликоль заменён раствором сахарозы. Относительная погрешность определения 10-300 мкг  $\text{SO}_4^{2-}$  не превышает 3%;
2. Анализом более 400 проб вод, взятых в 20 пунктах бассейна реки Хоби в 2002-2003 гг. установлены закономерности распределения pH,  $\Sigma\text{i}$  и других гидрохимических параметров во времени и пространстве. Оценена доля атмосферных осадков и минеральных вод в солевом балансе рек;
3. Установлены экстремальные и средние концентрации как тяжелых металлов (Cu, Zn, Hg, Pb, Ni), так и As, F и I в речных водах; изменение их содержаний по сезонам и по течениям рек;
4. Изучены распределение и динамика биогенных веществ ( $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SiO}_3^{2-}$ ) под влиянием природных и антропогенных факторов;
5. Концентрации  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{PO}_4^{3-}$  в сточных навозных водах контрольных животноводческих хозяйств достигают 36, 27 и 13 мг/л соответственно. Антропогенный “прирост” азотсодержащих биогенных веществ в реке Хоби и её притоках по сравнению с фоновым составляет 18-54%. Сравнительно низкий “прирост” фосфатов по сравнению с теоретическим объяснен процессами сорбции-осаждения на карбонатных фракциях взвеси и донных осадков;
6. После утилизации отходов фермерских хозяйств (биогазификации), содержание  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  и  $\text{K}^+$  в сточных водах уменьшилось на 51-78%, что положительно сказалось на экохимических параметрах рек;
7. Установлен характер связи перманганатной окисляемости с мутностью вод. В водах и донных осадках определено содержание гумуса, фульво- и гуминовых кислот, нефтепродуктов, некоторых пестицидов;

8. Мутность вод реки Хоби и её притоков обычно  $<200$  мг/л. В донных отложениях рек преобладают фракции псамита и алеврита. Установлен макро- и микрохимический состав взвеси и донных отложений, присутствие в них космогенных, терригенных и техногенных радионуклидов;
9. Изучением различных факторов, влияющих на сорбцию меди взвесями и донными осадками показано, что в водах реки Хоби и её притоков созданы благоприятные условия для перехода  $\text{Cu}^+$  в твёрдую фазу. В зоне смешивания речной и морской вод со взвешенных веществ десорбируется 8-10%  $\text{Cu}_{\text{сорб}}$ .
10. Содержание нормированных веществ в водах реки Хоби и её притоков за редким исключением, ниже значений ПДК для питьевых вод. Влияние транспортируемых рекой веществ не должно сказаться на экохимических параметрах Чёрного моря.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Экология и водные отношения Грузии. Колесников В.И. Тбилиси. “Мецნიერება”. 1999;
2. სამეგრელო. ბუნება, მოსახლეობა, მეურნეობა. ჰავა. ე. ელიშბარაშვილი, ჯ. ვახნაძე. თბილისი-ზუგდიდი. მეცნიერებათა აკადემიის გამოცემა. 1999;
3. Ледники Грузии. Гобеджишвили Р.Г. Тбилиси. “Мецნიერება”. 1989;
4. სამეგრელო. ბუნება, მოსახლეობა, მეურნეობა. ჰიდროლოგია. მ. სვანიძე, ვ. ცომაია, რ. მესხია. თბილისი-ზუგდიდი. მეცნიერებათა აკადემიის გამოცემა. 1999;
5. ატმოსფერული ნალექები საქართველოს ტერიტორიაზე. შ. ჯავახიშვილი. თსუ. 1981;
6. Водный баланс Кавказа и его географические закономерности. Владимиров Л.А. и др. Тбилиси. “Мецნიერება”. 1991;
7. Курс колоидной химии. Воюцкий С.С. М., “Химия”. 1975;
8. Ресурсы поверхностных вод СССР. Закавказье и Дагестан. Т. 9. Гидрометиздат. Л. 1974;
9. სამეგრელო. ბუნება, მოსახლეობა, მეურნეობა. გეოლოგიური აგებულება და განვითარების ისტორია. ვ. ალფაიძე, ჯ. ვახნაძე, თბილისი-ზუგდიდი. მეცნიერებათა აკადემიის გამოცემა. 1999;
10. სამეგრელო. ბუნება, მოსახლეობა, მეურნეობა. კარსტები. დ. ტაბიძე. თბილისი-ზუგდიდი. მეცნიერებათა აკადემიის გამოცემა. 1999;
11. სამეგრელო. ბუნება, მოსახლეობა, მეურნეობა. ნიადაგები. ლ. მაჭავარიანი, ც. ფიფია, მ. შვეარდნაძე. თბილისი-ზუგდიდი. მეცნიერებათა აკადემიის გამოცემა. 1999;

12. სამეგრელო. ბუნება, მოსახლეობა, მეურნეობა. მოსახლეობა. ვ. ნეიძე. თბილისი-ზუგდიდი. მეცნიერებათა აკადემიის გამოცემა. 1999;
13. სამეგრელო. ბუნება, მოსახლეობა, მეურნეობა. თბილისი-ზუგდიდი. მეცნიერებათა აკადემიის გამოცემა. 1999;
14. სამეგრელო. ბუნება, მოსახლეობა, მეურნეობა. მრეწველობა. ვ. ნეიძე. თბილისი-ზუგდიდი. მეცნიერებათა აკადემიის გამოცემა. 1999;
15. Природные ресурсы Грузинской ССР. Минеральные воды. Чихелидзе С.С. АИ СССР. 1961;
16. Водный баланс Грузии. Владимиров Л.А., Шакаршвили Д.И., Габричидзе Г.И. Тб. “Мецნიერება”. 1974;
17. Гидрогеология СССР. Грузинская ССР. Под ред. Буачидзе И.М., “Недра”. 1970;
18. Выносы наносов реками Черноморского побережья Кавказа. Хмаладзе Г.Н. Гидрометиздат. 1978;
19. Энергетика гидрохимических процессов современного седиментогенеза. Зверев В.П. М. “Наука”. 1983;
20. Природопользование. Реймерс Н.Ф. “Мысль”. 1990;
21. Загрязненность природных вод и почв Грузинской ССР в результате химизации сельского хозяйства. Чапугладзе З.И., Шавлиашвили Л.У., Л. Гидрометиздат. 1982;
22. Бюллетени Закавказ. н.и. ГМИ. 1977-1988;
23. Мухурская минеральная вода и перспективы её использования. Хухия В. ТГУ. 1945;
24. გარემო და ადამიანი. გ. სუპატაშვილი, გ. ქაჯაია. თბილისის უნივერსიტეტის გამომცემლობა. 2001;
25. ეკოლოგიის ქიმიური საფუძვლები. მ. გორდუზიანი, გ. კვესიტაძე. თბილისი. 2000;

26. Смирнов М.П. и др. Антропогенная составляющая речного стока органических веществ с территории СССР. Гидрохимические материалы. 1990. Т. 108. С. 65-81;
27. Посохов Е.В. О распространении и происхождении нитратов в природных водах. Гидрохимические материалы. 1982. Т. 80. С. 3-9;
28. Демченко Ф.С. и др. Характеристика сточных вод животноводческих комплексов и их роль в загрязнении природных вод. Гидрохимические материалы. 1984. Т. 9. С. 100-119;
29. Lauzanne R. La valorisation des effluents d'élevage d'une meilleure protection de l'environnement. Eau. ind. nuisances. 1988. №124. P. 55-59;
30. Химическая экология. Богдановский Г.А. МГУ. 1994;
31. Агрехимия. Прянишников А.Н. М. 1940;
32. Использование стоков животноводческих комплексов. Дмитриева В.И. Сельхозиздат. М. 1987;
33. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. Фомин Г.С. М. 2002;
34. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Mary Ana H. Franson Managing Editor. American Public Health Association. 1990;
35. Гидрологические аспекты химической денудации в горных регионах. Гаччиладзе Г.А. Гидрометиздат. Л. 1989;
36. Аксенов С.М., Банкин М.П. и др. Экологическое последствие применения стоков животноводческих комплексов в качестве удобрения. Вопросы экологии и охраны природы. Л. 1989. №3. С. 25-39;
37. Sal Yan. The influence of irrigation with cattle dung water on the quality of surface waters. Knizn. adbor a ved spisu vut Vrne. 1988. 120B. P. 239-249;
38. Химическое исследование пресных вод Грузии. Супаташвили Г.Д. Диссертационный вестник на соискание ученой степени доктора химических наук. ТГУ. 1993;

39. Мальцева А.В. и др. Сток органических веществ с территории СССР. Гидрохимические материалы. 1987. Т. 102. С. 3-118;
40. Агрономическая химия. Под ред. Шестакова А.Г. М. 1954;
41. Martzopoulos G.G. Volatile Emiss. Livestock. Farm and Senage Oper Proc. Workshop. Uppsala. New York. 1988. P. 223-229;
42. Beck Y.A. Review of farm waste pollution. J. Inst. Water and Environ Manag. 1989. №5. P. 467-477;
43. Унифицированные методы анализа водю Под. ред. Лурье Ю.Ю. М. "Химия". 1971;
44. Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Сироткина И.С., Ярцева Р.Д. Фракционирование, количественное определение и изучение некоторых основных компонентов растворенных органических веществ в природных водах. Гидрохимические материалы. 1973. 59. С. 144-153;
45. F. Menzinger F, Ph. Schmitt-Kopplin Ph., Freitag D., Kettrup A. Analysis of agrochemicals by capillary electrophoresis. Journal of Chromatography A. 2000. 891. P. 45-67;
46. Почва. Контроль качества и экологической безопасности по международным стандартам. Фомин Г.С., Фомин А.Г. Москва. 2001;
47. შავი ზღვის ჩაქვი-სარფის სახაპირო ზოლის და მიმდებარე ეკვატორიის რადიაციული მდგომარეობის შესწავლა. სოროსის საგანმანათლებლო ჟურნალი. 2003. 1. გვ. 53-62;
48. Основы гидрохимии. Алекин О.А. Гидрометиздат. 1970;
49. Водный баланс Грузии. Владимиров Л.А., Шакарашвили Д.И., Габричидзе Т.И. Тбилиси. "Мецნიერება". 1974;
50. საქართველოს ნიადაგები. მ. საბაშვილი. "მეცნიერება". 1965;
51. Сунагашвили Г.Д. Гидрохимическая характеристика атмосферных осадков на территории Грузинской ССР. Тр. ТГУ. 1968. Т. 126. С. 171-181;
52. Сунагашвили Г.Д. Некоторые вопросы микрогидрохимического анализа. Тр. ТГУ. 1967. Т. 167. С. 5-11;

53. Сунаташвили Г.Д. О химическом составе ледниковых вод Верхней Рачи. Тр. ТГУ. 1979. Т. 199. С. 35-43;
54. Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении. Орлов Д.С., Садовникова Л.К., Лозановская И.Н., М. Высшая школа. 2002;
55. Ивлева И.Н., Дацко В.Г. О качественном составе органических веществ в природных водах на примере отдельных водоемов;
56. Nuwolak S. Denitryfikacji jej Znaczenie w gospodarstwie stawowej "Cospodrybna" 1970. 22. 3-5;
57. ბუნებრივი წყლებიდან გამოყოფილი ფულვომჟავების გამოკვლევა და მათი ნაერთები მძიმე ლითონებთან. გ. მახარაძე. ქიმ. მეცნ. დოქტორის სამეცნიერო ხარისხის მოსაპოვებლად წარმოდგენილი დისერტაციის ავტორეფერატი. თსუ. 2002;
58. მდ. ხობის აუზის ნიადაგის გრუნტის წყლებისა და მდინარეების დაბინძურების ხარისხის მონიტორინგი. ვ. გვახარია, ნ. სულამანიძე. სამეცნიერო-კვლევითი ფირმა "გამას" ანგარიში. 2002;
59. Микроэлементы в почвах и растениях. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. "Мир". 1989;
60. რა არის რადიაცია და როგორ გარემოში ეცხოვრობთ. მ. კავილაძე. "ნეკერი". 2002;
61. Краткий справочник по геохимии. Войткевич Г.В. и др. М. "Недра". С.19;
62. Hons Pavel. K metodice hobnocent vlinu staji a objektu zivocisne vyroby na biosferu. Inverst. Vyst. 1989. V.27. №12. 383-385;
63. Охрана окружающей среды на животноводческих предприятиях Московской области. Ворошилов Ю.И., Мальцман Т.С. М., 1988;
64. Гвахария В.Г., Давитая Т.Д., Суламанидзе Н.Д., Бутхузи Т.Г., Сунаташвили Т.Г. Органические и биогенные вещества в водах реки Хоби и её притоках. Georgian Engineering News. 2003. №3. С. 141-144;

65. Сунагашвили Г.Д., Голиадзе Н.С., Чихрадзе Г.А. О макрохимическом составе взвешенных веществ рек Грузии. Сообщ. АН ГССР. 1975. Т.73. №3. С. 649-652;
66. Labartkava N., Loria N., Supatashvili G. Chemical and Ecological Investigation of the River Lukhumi Gorge (Upper Racha). Bulletin of the Georgian Academy of Sciences. №3. 2003. P.168;
67. მძიმე ღიათბინის შემცველობა შავი ზღვის საქართველოს სექტორის წყალქვეშა ფერდის თანამედროვე ნაღებებში. ნ. მახიტაძე. ქიმიკ. მეცნ. კანდიდატის სამეცნიერო ხარისხის მოხაზოვებლად წარმოდგენილი დისერტაციის ავტორეზიუმე. თბილისი. 2002;
68. Махарадзе Г.Д., Сунагашвили Г.Д., Варшал Г.М. Исследование форм нахождения меди в поверхностных водах Грузии. Гидрохим. материалы. 1988. Т. 103. С. 3-16;
69. Сунагашвили Г.Д., Шарова И.А., Голиадзе Н.С. Роль сорбционных процессов в межфазном распределении меди в поверхностных водах. Литология и полезные ископаемые. М. 1977. №6. С.99-104;
70. Сунагашвили Г.Д. Влияние взвесей на хемогенное осадкообразование в природных водах. Изв. АН ГССР. Серия химическая. 1981. Т.7. №2. С.111-114;
71. Davitaya T., Supatashvili G., Tatashidze Z., Lezhava Z. Chemical Composition of Stalactite Concretions in some Karst Caves of Georgia. Bulletin of the Georgian Academy of Sciences. 1998. 158, №3, 466-469;
72. Stumm W., Kummert R., Sigg L. //Environ. chem. acta. 1980. V.53. P.29;
73. Путилина В.С., Варенцов И.М. О роли органического компонента в процессе поглощения Fe(II) двуокисью марганца из морской воды. Геохимия. 1984. Т.9. С.1352-1257;

74. Давитая Т.П., Сунаганвили Г.Д., Махарадзе Г.А. Сорбция и гидролитическое осаждение меди (II) на нерастворимых в воде карбонатах  
Изд. АИ Грузии. 1999, т. 25, №3-4, стр. 177-183.