

УДК 556.5:550.4

## **ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД КАРЕЛИИ И ИХ КЛАССИФИКАЦИЯ ПО ХИМИЧЕСКИМ ПОКАЗАТЕЛЯМ**

**П. А. ЛОЗОВИК, О. Ф. ШКИПЕРОВА, М. Б. ЗОБКОВ, А. В. ПЛАТОНОВ**

*Институт водных проблем Севера Карельского научного центра РАН*

На основе данных многолетних наблюдений более чем по 800 объектам Карелии произведена оценка химического состава поверхностных вод региона и установлена взаимосвязь между химическими показателями. Представлена геохимическая классификация поверхностных вод гумидной зоны и ее теоретическое обоснование, базирующиеся на выявленных химических взаимосвязях. В качестве главных параметров при классификации водных объектов использованы щелочность, рН и гумусность воды. В переходных областях шкалы гумусности в качестве альтернативного параметра учитывается содержание общего железа. На основе данных по Карельскому гидрографическому району получено распределение вод по классам щелочности и гумусности с выделением 14 основных геохимических классов. Также представлено распределение химических показателей ( $Fe_{\text{общ}}$ ,  $P_{\text{общ}}$ ,  $CO_2$ , рН) по полученным геохимическим классам вод и теоретическое обоснование причин его возникновения.

**P. A. LOZOVIK, O. F. SHKIPEROVA, M. B. ZOBKOV, A. V. PLATONOV.**  
**GEOCHEMICAL PROPERTIES OF KARELIAN SURFACE WATER AND THEIR CLASSIFICATION BY CHEMICAL PARAMETERS**

The Chemical compound assessment based on hydrochemical data of more than 800 water Karelian objects and the surface waters basic chemical parameters correlations is presented. The surface water geochemical classification with its theoretical ground based on the basic chemical transactions was obtained during research and is given here. Alkalinity pH and huminity were chosen as the main classification parameters. The water objects distribution by huminity and alkalinity classes was obtained and 14 basic geochemical classes were picked out. The distributions of total Fe, total P,  $CO_2$ , and pH by evolved geochemical classes and their theoretical grounds are also presented in the paper.

**Ключевые слова:** поверхностные воды Карелии, химический состав, классификация, распределение химических показателей.

---

Поверхностные воды Карельского гидрографического района отличаются высокой изменчивостью содержания минеральных и органических веществ, железа, биогенных элементов, газового состава и рН воды. В общей сложности концентрации химических веществ в поверхностных водах Карелии отражают всю спе-

цифику вод гумидной зоны и могут использоваться для их надежной характеристики. Важно, что низкая освоенность территории Карелии и незначительное хозяйственное использование ее водных ресурсов позволяют характеризовать именно природные особенности вод гумидной зоны.

Вопросам классификации природных вод различных климатических зон уделяется большое внимание. В последние годы странами ЕС ведется разработка рамочной директивы по этой проблеме (Turology., 2002). В свое время отечественными гидрохимиками были предложены различные варианты классификации природных вод. Широко известны классификации по ионному составу О. А. Алекина (1970), М. Г. Валяшко (1966), К. Е. Питьевой (1978), по органическому веществу И. В. Баранова (1982), Н. С. Харкевич (1966), С. П. Китаева (1988), по фосфору общему Б. Л. Гусакова (1987), хлорофиллу В. В. Бульона (1983) и по совокупности химических показателей (Лозовик и др., 1991). Этот перечень можно было бы продолжить, но вся проблема в том, что многие авторы при классификации исходят из чисто экспертных оценок без теоретического обоснования устанавливаемых ими параметров для различных классов вод.

Прежде чем приступить к рассмотрению классификации вод, необходимо выяснить геохимические особенности поверхностных вод Карелии и установить основные параметры, по которым наиболее удобно будет их классифицировать. Для гидрохимической характеристики и классификации вод использованы данные по химическому составу поверхностных вод Карелии, полученные в 1980–2000 гг. на единой методологической основе (Поверхностные воды..., 1991; Современное состояние..., 1998; Поверхностные воды Калевальского района..., 2001; Мартынова, Лозовик, 2003), а также данные более ранних исследований Н. С. Харкевич по озерам восточного Заонежья (Харкевич, 1975), А. В. Сабылиной и М. И. Басова по бассейну р. Кеми, р. Ковды и некоторым притокам Белого моря (Сабылина, Селиванова, 1989).

Всего в гидрохимической базе насчитывалось более 800 объектов. Каждый из объектов представлен единственной строкой. Если по объекту имелись многолетние данные, то рассчитывалось среднее многолетнее значение как среднеарифметическое. По сезонным наблюдениям рассчитывались для озер среднегодовые (в виде среднеарифметических для четырех сезонов наблюдений), для рек – в виде средневзвешенного по стоку. Если сезонные или годовые отличия были существенны, что наблюда-

лось редко и главным образом для рек, то внеслись в базу все данные, имеющие явные отличительные признаки. Пробы, которые отбирались в истоке из озер, были отнесены к озерным. Таким образом, в базе представлены данные по 547 озерам и 255 рекам Карельского гидрографического района. Большинство озер имели площадь >1 км<sup>2</sup>, а реки – длину >10 км. С учетом того, что водные объекты расположены по всей территории Карелии и сопредельным областям и представлены значительной выборкой данных, включенная в базу информация достаточно подробно характеризует район исследований и отражает общие черты поверхностных вод гумидной зоны.

### Химический состав поверхностных вод

По минерализации (сумме ионов) поверхностные воды Карелии относятся к ультрапресным. Большинство водных объектов (85%) имеют сумму неорганических ионов <50 мг/л, в редких случаях она >100 мг/л (табл. 1).

Распределение щелочности по накопленным процентам выглядит так, что 90% водных объектов имеют Alk < 30 мг НСО<sub>3</sub>/л. Данное распределение можно считать лог-нормальным ( $\chi^2 = 6,5$ ,  $p = 0,17$ ), достоверно отличающимся от нормального ( $\chi^2 = 292$ ,  $p = 0,00$ ) (Налимов, 1960). Если рассмотреть зависимость минерализации от ионного состава, то прежде всего обращает на себя внимание высокая степень корреляции весовых и эквивалентных величин  $\Sigma_{и}$  и содержания Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> и НСО<sub>3</sub><sup>-</sup>:

Весовые, мг/л

$$\Sigma_{и} = 6,0 [Ca^{2+}] + 4,4, \quad r = 0,97, \quad n = 605;$$

$$\Sigma_{и} = 14,7 [Mg^{2+}] + 3,6, \quad r = 0,96, \quad n = 605;$$

$$\Sigma_{и} = 1,5 [Alk] + 6,2, \quad r = 0,98, \quad n = 605;$$

Эквивалентные, ммоль-экв/л

$$\Sigma_{и} = 1,77 [Ca^{2+}] + 0,08, \quad r = 0,98, \quad n = 684;$$

$$\Sigma_{и} = 2,64 [Mg^{2+}] + 0,06, \quad r = 0,97, \quad n = 684;$$

$$\Sigma_{и} = 1,33 [Alk] + 0,13, \quad r = 0,95, \quad n = 684.$$

Вторым основным компонентом поверхностных вод гумидной зоны является органическое вещество (ОВ), которое не только в значительной степени определяет их специфику по своему содержанию, но и сказывается на количестве и миграции других компонентов (биогенные элементы, Fe, Mn), а также влияет на газовый режим и pH воды. На примере поверхностных

Таблица 1. Минерализация и ионный состав поверхностных вод Карелии, мг/л

Статистические показатели	$\chi$ , мкСм/см (при 18 °С)	$\Sigma_{и}$		Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Alk, мг НСО <sub>3</sub> <sup>-</sup> /л	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	A <sub>орг</sub> , ммоль-экв/л
		мг/л	ммоль-экв/л								
Мин	6,7	2,0	0,04	0,1	0,1	0,1	0,04	0,0	0,2	0,3	0,01
Макс	586	464,0	7,16	80,8	32,0	40,0	8,6	271,0	86,6	72	1,24
Среднеарифм.	47	30,9	0,45	4,0	1,7	1,8	0,6	14,3	3,5	1,7	0,089
Среднегеометр.	34	21,1	0,33	2,7	1,2	1,4	0,5	7,7	2,5	1,2	0,091
Медиана	26	19,4	0,28	2,4	1,1	1,3	0,5	7,6	2,5	1,2	0,082
Ст. откл.	56	40,4	0,56	5,8	2,3	2,1	0,7	23,0	3,8	2,7	0,100
1-й квартиль	19,2	11,6	0,20	1,6	0,7	1,0	0,3	3,6	1,7	0,7	0,038
3-й квартиль	52,4	34,7	0,52	4,2	1,9	2,1	0,7	15,9	3,8	1,8	0,133
n	482	605	684	800	800	686	687	801	475	792	440

Таблица 2. Показатели содержания ОВ в поверхностных водах Карелии

Статистические показатели	ПО, мгО/л	Цветность, град.	Hum	ХПК, мг О/л	БПК <sub>5</sub> , мг О <sub>2</sub> /л	С <sub>орг</sub> , мг/л	N <sub>орг</sub> , мг/л
Мин	1,7	3	3	3,6	0,02	1,5	0,12
Макс	81,8	460	155	70,3	4,4	33,4	1,77
Среднеарифм.	14,3	90	35,2	26,4	1,2	10,6	0,51
Медиана	12,0	66	28,1	23,6	1,0	9,3	0,44
Среднегеометр.	12,0	73	29,6	24,0	1,2	9,2	0,45
Ст. откл.	9,3	68	24,4	12,3	0,7	5,6	0,28
1-й квартиль	8,4	42	19,1	17,6	0,8	6,9	0,31
3-й квартиль	17,2	120	45,5	33,6	1,6	12,8	0,62
n	751	747	745	288	236	432	761

вод Карелии рассмотрены основные закономерности содержания и распределения ОВ в водах гумидной зоны. Для ОВ характерна очень высокая вариабельность как косвенных характеристик (ПО, ХПК, ЦВ), так и концентрации С<sub>орг</sub> при незначительной изменчивости N<sub>орг</sub> (табл. 2).

Поскольку все без исключения косвенные характеристики отражают содержание ОВ в воде, наблюдается высокая степень корреляции между ними и содержанием С<sub>орг</sub>:

$$\begin{aligned} \text{ЦВ} &= 6,39 \text{ ПО} - 1,6, \quad n = 766, \quad r = 0,96; \\ \text{ЦВ} &= 3,1 \text{ ХПК} + 2,0, \quad n = 288, \quad r = 0,73; \\ \text{ХПК} &= 1,52 \text{ ПО} + 7,4, \quad n = 288, \quad r = 0,87; \\ \text{С}_{\text{орг}} &= 0,7 \text{ ПО} + 1,65, \quad n = 432, \quad r = 0,88; \\ \text{С}_{\text{орг}} &= 0,394 \text{ ХПК} + 0,65, \quad n = 288, \quad r = 0,82. \end{aligned}$$

Различия коэффициентов корреляции обусловлены тем, что ОВ природных вод имеет два источника происхождения – это аллохтонное ОВ, приносимое с водосбора, и автохтонное ОВ, синтезируемое в самом водоеме. Первое, как известно, более окрашенное и легко окисляется перманганатом, второе – почти бесцветное и трудно окисляется KMnO<sub>4</sub>. По этой причине и наблюдается тесная корреляция ПО и ЦВ (r = 0,96) и меньшая – ХПК и ЦВ (r = 0,73). Поскольку ЦВ и ПО в большей степени отражают содержание аллохтонного ОВ, имеющего гумусную природу, введено понятие гумусности воды. Математически оно выражается как среднее геометрическое значение показателей ЦВ и ПО:  $\text{Hum} = \sqrt{\text{ЦВ} \times \text{ПО}}$ , ед. гумусности. Удобство этого показателя в том, что две косвенные характеристики, отражающие одно и то же свойство природных вод (наличие гумусовых веществ), объединены в одну. Немаловажно и то, что для ПО и ЦВ воды, в связи с простотой их определения, имеется наибольший массив данных. Исходя из критерия  $\chi^2$ , распределение гумусности ближе к лог-нормальному ( $\chi^2 = 22,4$ , p = 0,013), чем к нормальному ( $\chi^2 = 229$ , p = 0,00).

Анализ распределения Fe<sub>общ</sub> и Mn<sub>общ</sub> по региону показывает, что их концентрация в незагрязненных водах колеблется в весьма широких пределах от «аналитического» нуля до 4,7 мг/л (Fe) и до 2,2 мг/л (Mn) (табл. 3). В 80% объектов их содержание изменяется до 1,0 мг/л и 0,1 мг/л соответственно.

Наибольшие концентрации Fe и Mn отмечены зимой в озерах в придонных слоях воды с

существенным дефицитом или даже с полным отсутствием кислорода, а также в реках со значительной долей подземного питания. Наиболее низкие концентрации как Mn, так и Fe наблюдаются в кислороднасыщенных озерах с низким содержанием ОВ. При переходе от речных вод к озерным среднее содержание Fe уменьшается в 1,8, а Mn – в 1,4 раза, что связано с седиментацией элементов и их захоронением в донных отложениях. Причем в озерных водах преобладают растворенные формы Fe(II) и Fe(III), а в речных – растворенная Fe(III) и взвешенная. Это позволяет отметить основной путь миграции Fe в озерах: осаждение взвешенных форм, а также гидролиз гумусовых солей Fe(III), переход его во взвешенную форму и поступление в донные отложения. Высокое содержание Fe(III) в речных водах, возможно, связано с наличием не только растворенных комплексных солей Fe(III), но и коллоидно-дисперсных форм гидроксида Fe(III). Соли Fe(II) менее подвержены гидролизу, и даже при наличии кислорода в воде Fe(II) достаточно устойчиво в составе комплексных гумусовых соединений, и не происходит его окисления до Fe(III). Этим обусловлена высокая доля Fe(II) в озерных (42%) и речных (21%) водах. На миграцию и устойчивость в водных растворах соединений Fe по сравнению с Mn в большей степени влияет ОВ, о чем свидетельствует высокая степень корреляции концентрации Fe<sub>общ</sub> и гумусности воды:  $\text{Fe}_{\text{общ}} = 0,0143 \text{ Hum} + 0,08$ , r = 0,63, n = 756, тогда как для Mn<sub>общ</sub> такой зависимости не отмечается (r = 0,35, n = 616). Для обоих элементов имеют значение окислительно-

Таблица 3. Статистические характеристики содержания Fe<sub>общ</sub>, Mn<sub>общ</sub>, Si, Al, F в поверхностных водах Карелии

Статистические показатели	Железо			Марганец		
	Реки	Озера	Все объекты	Реки	Озера	Все объекты
Мин	0,02	0,003	0,003	0,01	0,001	0,001
Макс	4,6	3,2	4,6	2,11	0,86	2,11
Среднеарифм.	0,78	0,48	0,58	0,12	0,08	0,09
Среднегеометр.	0,52	0,28	0,34	0,07	0,05	0,05
Медиана	0,62	0,35	0,43	0,07	0,05	0,05
Ст. откл.	0,69	0,46	0,56	0,27	0,10	0,16
1-й квартиль	0,29	0,12	0,17	0,04	0,03	0,03
2-й квартиль	1,08	0,72	0,83	0,12	0,10	0,10
n	256	545	801	163	453	616

восстановительные условия в водоеме и прежде всего на границе раздела «вода – дно». Сопоставление концентраций Fe и Mn с концентрацией  $O_2$  показывает, что поступление Mn из донных отложений в воду наблюдается уже при 40%-м насыщении воды кислородом, а Fe – при более низком (<10%). Вследствие того что  $Mn^{2+}$  труднее окисляется кислородом, чем  $Fe^{2+}$ , весной отмечается более высокое содержание Mn, чем летом. Фактически весной удается фиксировать остаточное зимнее накопление  $Mn^{2+}$  в водном объекте. Поэтому в отношении Fe и Mn следует учитывать и их внутриводоемный круговорот. Распределение концентраций железа и марганца в поверхностных водах Карелии достоверно отличается от нормального и из известных распределений ближе всего к лог-нормальному (по критерию  $\chi^2$ ).

Содержание углекислого газа в поверхностных водах Карелии колеблется в очень широких пределах: от «аналитического» нуля до 46 мг/л. Летом, особенно в евтрофных озерах, может наблюдаться полное отсутствие  $CO_2$  в поверхностном слое воды в связи с его потреблением фитопланктоном. В то же время в придонных слоях в результате разложения органических остатков накапливается большое количество  $CO_2$ . В речных водах его содержание в среднем в 2 раза выше, чем в озерных. Общей закономерностью в распределении  $CO_2$  по вертикали является увеличение его концентрации ко дну, что особенно наглядно наблюдается во всех озерах в зимний период. Это указывает на то, что основным источником  $CO_2$  в поверхностных водах является углекислый газ, выделяемый из

недр земли и в результате разложения ОВ в воде и донных отложениях, а не из атмосферы, в отличие от кислорода. В целом режим углекислого газа в водных объектах противоположен кислородному, в связи с тем что кислород расходуется на окисление ОВ, а углекислый газ при этом выделяется.

По величине pH поверхностные воды гумидной зоны характеризуются весьма значительной изменчивостью – от 4 до 8 и более ед. pH. И в этом плане они являются наиболее яркими представителями природных вод с высокой вариабельностью pH. Из числа обследованных объектов в 1,7% случаев изменение pH составляло от 4 до 5, в 12,5% – от 5 до 6, в 61% – от 6 до 7 и в 25% – от 7 до 8, и в большинстве водных объектов (86%) величина pH изменяется в циркумнейтральной области от 6 до 8 ед. pH. Наиболее низкие величины pH характерны для высокогумусных речных систем с сильнозаболоченным водосбором. Низкие величины pH (4,8–5,5) отмечены также в светловодных озерах, находящихся на водоразделе рек, поскольку для этих озер высока доля атмосферного питания. Наиболее высокие значения pH чаще всего наблюдаются в низкоцветных, но нередко и в высокогумусных водах, и общей закономерностью для поверхностных вод гумидной зоны является увеличение pH с ростом щелочности воды (рис. 1).

Таким образом, в качестве основополагающих параметров для классификации вод Карелии, как и в целом гумидной зоны, целесообразнее применять показатели гумусности и щелочности воды, как отражающие в наибольшей

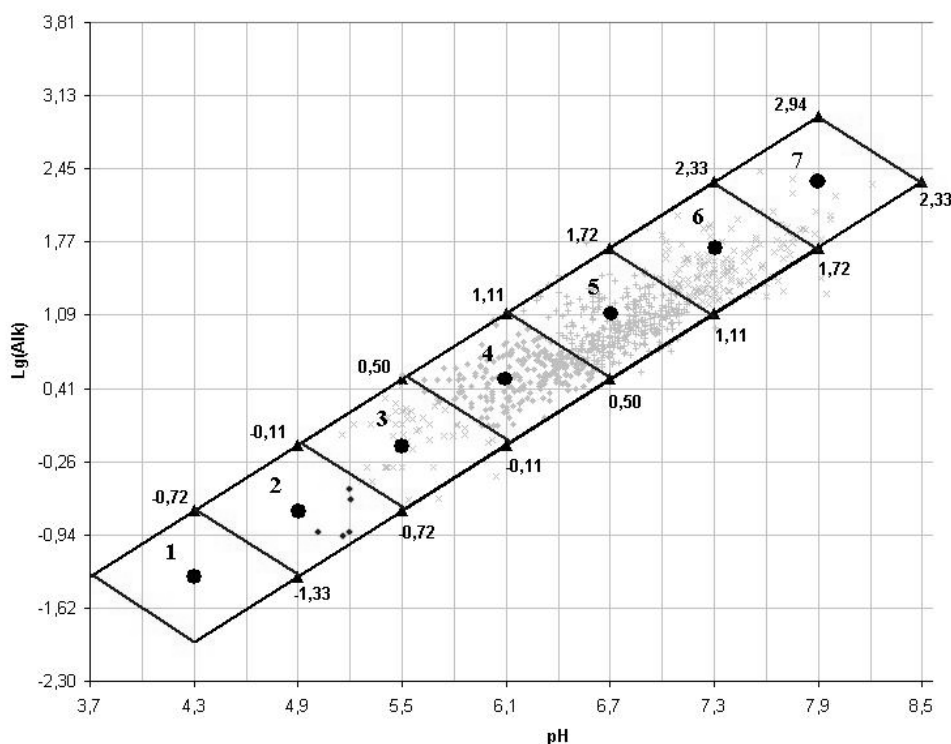


Рис. 1. Диаграмма  $lg(Alk) - pH$  для поверхностных вод Карелии ( $Alk$ , мг  $HCO_3^-/л$ ):

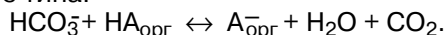
1 – бесщелочностные кислоты, 2 – низкощелочностные кислоты слабокислые, 3 – низкощелочностные слабокислые, 4 – слабощелочностные слабокислые, 5 – среднещелочностные слабокислые циркумнейтральные, 6 – среднещелочностные слабощелочные циркумнейтральные, 7 – высокощелочностные слабощелочные

степени их специфику. При этом необходимо учитывать лог-нормальный характер распределения этих показателей и использовать принцип геометрической, а не арифметической прогрессии.

### Теоретические основы классификации

Связующим звеном между классами вод по содержанию органических и минеральных веществ может служить кислотно-основное равновесие вод гумидной зоны. Поскольку действие факторов органической и неорганической природы рассматривается отдельно, то в качестве критерия перехода от одного класса к другому по содержанию органических веществ или по содержанию минеральных веществ может быть изменение рН на одну и ту же величину.

Кислотно-основное равновесие в гумусных водах обусловлено двумя системами: карбонатной ( $\text{CO}_2 - \text{HCO}_3^-$ ) и гумусовой ( $\text{HA}_{\text{орг}} - \text{A}_{\text{орг}}^-$ ), и рН таких вод определяется содержанием их равновесных компонентов. Поскольку гумусовые кислоты более сильные, чем угольная, то в их присутствии устанавливается равновесие типа:



Константа равновесия будет определяться равновесными концентрациями всех компонентов:

$$K = \frac{[\text{CO}_2] [\text{A}_{\text{орг}}^-]}{[\text{HA}_{\text{орг}}] [\text{HCO}_3^-]}.$$

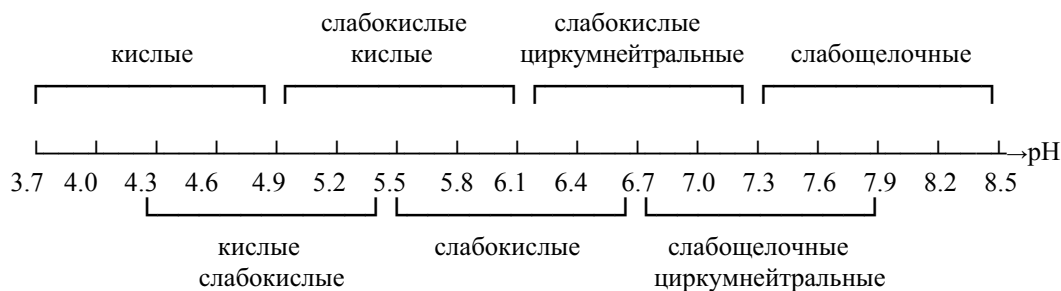
Численное ее значение будет равно отношению константы диссоциации гумусовых кислот к угольной по первой ступени ( $K = K_r/K_1$ ).

В общем виде рН гумусных вод можно выразить по формуле:

$$\text{pH} = \text{p}\tilde{K} + \lg \frac{a}{m}, \quad (1)$$

где  $a$  – сумма анионов слабых кислот, установленная по ионному балансу воды,  $m$  – сумма слабых кислот, определяемая по кислотности воды с учетом ее рН. Величина  $\text{p}\tilde{K}$  имеет переменное значение, приближаясь то к  $\text{p}K$  угольной кислоты, то к  $\text{p}K$  гумусовых, в зависимости от вклада каждой из систем в кислотно-основное равновесие. Общий вид формулы (1) соответствует простым буферным системам, содержащим соль и кислоту. Единственное отличие – это переменное значение  $\text{p}\tilde{K}$ . Удобство формулы (1) в том, что по ней легко вычислить  $\text{p}\tilde{K}$  и сразу установить, какой системой определяется кислотно-основное равновесие: если  $\text{p}\tilde{K} \geq 5,8$ , то в основном карбонатной системой, если  $\text{p}\tilde{K} \leq 4,6$ , то гумусовой. В переходной области  $4,6 < \text{p}\tilde{K} < 5,2$  доминирует гумусово-карбонатная система, при  $5,2 \leq \text{p}\tilde{K} < 5,8$  – карбонатно-гумусовая.

Согласно указанному уравнению при  $a = m$  можно ранжировать шкалу рН (4,0–8,2) с шагом 0,6 ед. и установить реперные значения рН: 4,0 – 4,6 – 5,2 – 5,8 – 6,4 – 7,0 – 7,6 – 8,2, благодаря чему удастся охватить всю область рН, наблюдаемую в водных объектах гумидной зоны. С учетом возможной двукратной сезонной изменчивости отношения  $a/m$ , диапазоны будут шире и пограничные области будут перекрываться в пределах 0,6 ед. рН:



При этом выделяются две крупные области кислых – слабокислых (рН 4,3–6,1) и циркумнейтральных (6,1–7,9) и три малые – кислых (рН 3,7–4,9), слабокислых (5,5–6,7) и слабощелочных (7,3–8,5) вод.

Если рассмотреть гумусную систему кислотно-основного равновесия и рН выразить

по формуле  $\text{pH} = \text{p}K_{\text{гум}} + \lg \frac{[\text{A}_{\text{орг}}^-]}{[\text{HA}_{\text{орг}}]}$ , то можно

найти, какой кратности будет отвечать изменение общего показателя гумусности вод ( $\sqrt{\text{ЦВ} \cdot \text{ПО}}$ ) при переходе от одного класса к другому, которое эквивалентно изменению рН на

0,6 ед. Для удобства рассмотрения допустим, что  $\text{pH} = \text{p}K_{\text{гум}}$ , тогда  $[\text{A}_{\text{орг}}^-] = [\text{HA}_{\text{орг}}] = A$ , а  $(\sqrt{\text{ЦВ} \cdot \text{ПО}}) = 2bA$ , где  $b$  – некоторый коэффициент пропорциональности при переходе от молярных единиц размерности к единицам гумусности. Для того чтобы изменить рН на 0,6 ед., необходимо или увеличить  $[\text{A}_{\text{орг}}^-]$  в 4 раза, не изменяя концентрации  $[\text{HA}_{\text{орг}}]$ , или уменьшить в 4 раза  $[\text{HA}_{\text{орг}}]$ , не изменяя  $[\text{A}_{\text{орг}}^-]$ . В таком случае  $(\sqrt{\text{ЦВ} \cdot \text{ПО}})_2$  будет равно  $4 \cdot bA + bA = 5bA$ , а

отношение  $\frac{(\sqrt{\text{ЦВ} \cdot \text{ПО}})_2}{(\sqrt{\text{ЦВ} \cdot \text{ПО}})_1} = \frac{5bA}{2bA} = 2,5$ . Т. е., для того

чтобы изменить рН на 0,6 ед. кислых гумусных

вод, мы должны уменьшить или увеличить показатель гумусности в 2,5 раза, который будет адекватен изменению содержания ОВ в такое же количество раз. Аналогичный расчет показывает, что при двукратном отличии  $[A_{орг}^-]$  и  $[HA_{орг}^-]$  для изменения рН на 0,6 ед. необходимо повысить или понизить содержание ОВ гумусной природы в 2 или 3 раза. Двукратное изменение показателей содержания ОВ часто используется многими исследователями (Баранов, 1962; Китаев, 1988) при переходе от одного класса вод к другому, но эта кратность установлена формально без каких-либо обоснований.

Анализируя максимальные значения гумусности и минимальные величины рН в кислых гумусных водах (табл. 4), получим, что при

Таблица 4. Наибольшее значение гумусности поверхностных вод с кислой реакцией

Водный объект	рН	Гумусность
Р. Котийоки	4,07	155
Р. Сонкуйюки	4,27	140
Р. Сикапуро	4,40	130
Р. Маткайоки	4,45	145
Ручей из оз. Хаукилампи	4,55	138
Р. Волгайоки	4,58	135
Среднее	4,39	140,5

рН = 4,0 гумусность должна составлять 180 ед. Приняв ее за крайнюю величину для поверхностных вод с учетом среднего коэффициента, можно установить ряд гумусности в сопоставлении со шкалой ОВ:



Фактически при такой разбивке охвачен весь диапазон изменения содержания ОВ, наблюдаемого в поверхностных водах гумидной зоны, который соответствует изменению рН от 4,0 до 7,0.

По содержанию ОВ поверхностные воды гумидной зоны можно разбить на три основных класса гумусности:

- высокогумусные (гумусность 180–30);
- среднегумусные (гумусность 30–12);
- низкогумусные (гумусность <12).

В свою очередь, высокогумусные воды можно подразделить на два класса:

- полигумусные (180–73);
- мезополигумусные (73–30),

а низкогумусные – на олигогумусные (12–5) и ультраолигогумусные (<5).

Среднегумусный класс является переходным, и его можно именовать как мезогумусный (12–30).

Поскольку для деления на классы гумусности использовался средний коэффициент (2,5) и его значение изменяется в пределах 2–3, не может существовать строгой границы между классами вод. На шкале гумусности показано ее среднее значение между различными классами.

Если исходить из фиксированного значения верхней границы гумусности (180), то, поделив его на 2 и 3, можно получить наиболее вероятный интервал перехода от полигумусных к мезополигумусным водам: 60–90. Поделив значе-

ние 73 на коэффициенты 2 и 3, установим наиболее вероятный интервал перехода от мезополигумусных к мезогумусным водам – 24–37. Аналогично получим интервал перехода от мезогумусных к олигогумусным водам – 10–15 и от олигогумусных к ультраолигогумусным – 4–6.

При отнесении вод к тому или иному классу гумусности возникает неопределенность в трактовке их гумусности в переходной области. Для исключения этого используем вторую особенность вод гумидной зоны – высокую вариабельность содержания железа. Между содержанием железа и гумусностью вод наблюдается тесная корреляция. Такая закономерность вполне объяснима, поскольку железо образует устойчивые комплексы с гумусовыми кислотами (Варшал и др., 1993). В то же время она является строгой для водных объектов с близким водообменом, но разной гумусностью. В озерах происходит уменьшение концентрации железа и ОВ за счет внутриводоемных процессов седиментации и деструкции. Причем количество железа убывает в большей степени, чем органических веществ. Поэтому воды с одной и той же гумусностью могут иметь достаточно разное содержание железа.

В качестве граничной величины содержания железа примем 0,3 мг/л, до которой наблюдается его изменение в низкогумусных водах. Используя коэффициенты перехода между классами гумусности, получим следующий ряд содержания железа по классам гумусности:



Принцип классификации достаточно простой – меньшей гумусности и меньшему содержанию железа соответствует и более низкий класс гумусности, а большему содержанию железа и гумусовых веществ – и более высокий класс гумусности. Если же меньшему содержанию железа отвечает большая гумусность или, наоборот, меньшей гумусности – большая концентрация железа, то водам может быть присвоен любой смежный класс гумусности (табл. 5).

Таблица 5. Классификация поверхностных вод по гумусности в переходных областях

Переходная область	Гумусность	Класс вод	
Поли- и мезополигумусные	60–90	Полигумусные Fe > 1,8 мг/л	Мезополигумусные Fe < 0,75 мг/л
		Fe 1,2–1,8 гумусность 73–90	Fe 0,75–1,2 гумусность 60–72
Мезополи- и мезогумусные	24–37	Мезополигумусные Fe > 0,75 мг/л Fe 0,5–0,75 гумусность 24–30	Мезогумусные Fe < 0,3 мг/л Fe 0,3–0,5 гумусность 30–37
Мезо- и олигогумусные	10–15	Мезогумусные Fe > 0,30 мг/л	Олигогумусные Fe < 0,12 мг/л
		Fe 0,20–0,30 гумусность 12–15	Fe 0,12–0,20 гумусность 10–12
Олиго- и ультраолигогумусные	4–6	Олигогумусные Fe > 0,12 мг/л	Ультраолигогумусные Fe < 0,05 мг/л
		Fe 0,08–0,12 гумусность 5–6	Fe 0,05–0,08 гумусность 4–5

Для того чтобы выбрать интервал изменения щелочности воды, воспользуемся, как и в случае классификации по гумусности, изменением pH на постоянную величину (0,6 ед. pH). Для изменения pH на 0,6 ед. при одном и том же содержании [CO<sub>2</sub>] необходимо увеличить

количество [HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>] в 4 раза. В принципе этот коэффициент может быть использован для классификации вод по их щелочности. В то же время неучет количества [CO<sub>2</sub>] может привести к существенному расхождению между наблюдаемой величиной pH и предполагаемой по содержанию [HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>].

Кроме того, необходимо знать истинное содержание гидрокарбонатов или хотя бы уточнить их концентрацию с учетом вклада анионов органических кислот в щелочность воды (Лозовик, 2005). Поэтому для простоты и надежности лучше отдать предпочтение классификации именно по щелочности воды – легко определяемому параметру, по которому имеется больший массив данных. Для этого более подробно рассмотрим зависимость pH от lg(Alk) (рис. 1).

Как уже отмечалось, эта зависимость имеет линейный характер с высоким коэффициентом корреляции (для всей выборки данных r = 0,87). Еще более тесная связь (r = 0,95) наблюдается для озер бассейнов рек Шуи, Суны и Выга, пробы из которых отбирались в осенний период, когда температура воды была близка к 6 °C:

$pH = 7,67 + 0,97 \lg [Alk]$ , где [Alk] выражена в ммоль-экв/л.

В период осенней гомотермии содержание CO<sub>2</sub> в большей степени определяется его растворимостью в воде, чем в другие сезоны, в связи с активным перемешиванием водных масс. Поэтому и наблюдается такая тесная связь pH и lg[Alk] для осеннего периода. Используя диаграмму pH – lg(Alk), можно легко найти значения щелочности, соответствующие реперным точкам pH, установленным для поверхностных вод, исходя из их кислотно-основного равновесия.

В результате удается получить шкалу щелочности в сопоставлении со шкалой pH и минерализацией воды:



На шкале выделяются две крупные (средне- и низкощелочностных вод) и три малые (бесщелочностных, слабо- и высокощелочностных) области. В средне- и высокощелочностных классах кислотно-основное равновесие обусловлено сугубо карбонатной системой. В слабощелочностном классе сказывается слабое влияние гумусовой системы. В кислом классе основное действие оказывает гумусовая система кислотно-основного равновесия. Область низкощелочностных вод является переходной между карбонатной системой кислотно-основного равновесия и гумусовой. При отсутствии гумусовых веществ кислая, слабокислая реакция среды может быть обусловлена существенным преобладанием  $[\text{CO}_2]$  над  $[\text{HCO}_3^-]$  или наличием сильных кислот в растворе. Верхняя граница высокощелочностных вод соответствует величине  $\text{pH} = 8,5$ , которая наблюдается в растворах гидрокарбонатов при отсутствии  $\text{CO}_2$ , а по щелочности она отвечает пределу растворимости гидрокарбонатов  $\text{Ca}$  в воде (Карякин, Ангелов, 1974). В пограничной области между бесщелочностными и низкощелочностными водами величина  $\text{pH}$  соответствует растворам, в которых отсутствуют гидрокарбонаты. Нижний предел  $\text{pH}$  (4,3) соответствует минимальной величине  $\text{pH}$ , наблюдаемой в поверхностных водах. Более низкие значения ( $\text{pH} < 4,3$ ) характерны для чисто болотных вод и атмосферных осадков. Следует отметить, что граничные значения  $\text{pH}$  для средне- и высокощелочностных классов с учетом сезонной изменчивости  $\text{pH}$  отвечают и его биологическому оптимуму (6,5–8,5). Таким образом, представленная градация щелочности и  $\text{pH}$  согласуется с теоретическими представлениями о кислотно-основном равновесии поверхностных вод гумидной зоны и с биологическим оптимумом  $\text{pH}$ .

С учетом сезонной изменчивости содержания  $\text{CO}_2$  в поверхностных водах при переходе от лета к осени и от осени к зиме, которое в среднем соответствует двукратному, отличие  $\text{pH}$  летнего и зимнего сезонов от осеннего может достигать 0,3 ед. при неизменной щелочности воды. Поэтому с учетом сезонной изменчивости содержания  $\text{CO}_2$  области  $\text{pH}$  для различных классов щелочности выглядят по сезонам года следующим образом:

- слабокислые 5,5–6,7:
  - осень 5,8–6,4,
  - зима 5,5–6,1,
  - лето 6,1–6,7;
- циркумнейтральные 6,1–7,9:
  - осень 6,4–7,6,
  - зима 6,1–7,3,
  - лето 6,7–7,9;
- слабощелочные 7,3–8,5:
  - осень 7,6–8,2,
  - зима 7,3–7,9,
  - лето 7,9–8,5.

Данное обстоятельство необходимо иметь в виду при классификации щелочностных вод по степени кислотности. В весенний период в связи с поступлением талых кислых вод с водосбора щелочность воды может существенно измениться, и классы гумусности и щелочности вообще не будут соответствовать данным классам в другие сезоны года. Если параметры щелочности весной не меняются существенно, как это наблюдается в малопроточных водоемах, то, исходя из температурных и гидродинамических условий, области  $\text{pH}$  будут близки к таковым в осенний период. Приведенная сезонная градация классов кислотности относится к достаточно выраженным щелочностным водам, т. е. с  $\text{pH} \geq 5,5$ . В водах с более низкой величиной  $\text{pH}$  их кислый характер в большей степени связан с гумусовыми или сильными кислотами (последнее наблюдается при закислении вод), а не с углекислым газом. В этих водах сезонное изменение содержания  $\text{CO}_2$  меньше сказывается на величине  $\text{pH}$ .

### Распределение водных объектов по гумусности и щелочности воды

В соответствии с принятой системой классификации распределение водных объектов Карельского гидрографического района по степени гумусности выглядит следующим образом:

полигумусные	– 47 объектов (5,8%)
мезополигумусные	– 268 объектов (33,4%)
мезогумусные	– 324 объекта (40,4%)
олигогумусные	– 124 объекта (15,4%)
ультраолигогумусные	– 40 объектов (5,0%)

-----  
802 объекта (100%)

В целом в Карелии преобладают среднегумусные (40,4%) и высокогумусные (39,2%), а на низкогумусные приходится всего 20,4%. Картина распределения водных объектов по гумусности вод отражает одну из особенностей гумидной зоны – высокую заболоченность территории, которая для Карелии составляет 30% (Лифшиц и др., 1992), следствием чего и является высокое поступление гумусовых веществ с поверхностным стоком.

Из общего числа полигумусных объектов (47) реками представлено 38, а озерами – всего 9 водоемов, большинство из которых являются высокопроточными или они расположены полностью на заболоченной территории. Это свидетельствует о том, что полигумусные воды по своему генезису соответствуют болотным водам.

К мезополигумусному классу вод в близкой степени относятся как реки, так и озера, соответственно 100 и 168 водных объектов (при отнесении водных объектов по степени гумусности к речным или озерным системам учитывалось, что число обследованных озер было почти в два раза больше, чем рек).



В мезогумусном классе вод начинают преобладать озерные системы, а в олигогумусном, а тем более в ультраолигогумусном озера существенно преобладают над реками. Это свидетельствует о том, что светлые низкогумусные поверхностные воды в большей степени являются прерогативой озер, чем рек. Водотоки, которые берут начало из озер, по своим характеристикам в истоке близки к озерным водам, а к устью они изменяют свои показатели и гумусность их вод увеличивается. Например, р. Свирь в истоке из Онежского озера является типичным олигогумусным объектом, к устью она становится мезогумусным, а в некоторые периоды близка к мезополигумусным водам (Лозовик, 1998).

Надежной характеристикой минерального состава поверхностных вод является щелочность, и в целом распределение водных объектов Карелии по щелочности воды выглядит следующим образом:

- 1) бесщелочностные кислые – 19 объектов (2,3%)
- 2) низкощелочностные кислые слабокислые – 6 объектов (0,8%)
- 3) низкощелочностные слабокислые кислые – 52 объекта (6,4%)
- 4) слабощелочностные слабокислые – 226 объектов (28,2%)
- 5) среднещелочностные слабокислые циркумнейтральные – 354 объекта (44,1%)
- 6) среднещелочностные слабощелочные циркумнейтральные – 132 объекта (16,5%)
- 7) высокощелочностные слабощелочные – 13 объектов (1,6%)

-----  
 Всего: 802 объекта (100%)

Более 80% водных объектов относится к слабощелочностным и среднещелочностным классам вод, причем большинство объектов (>60%) имеют невысокую щелочность (<12 мг  $\text{HCO}_3^-$ /л) и величину рН < 7. В то же время имеются воды с достаточно высокой щелочностью (>100 мг  $\text{HCO}_3^-$ /л).

При переходе от одного класса щелочности к другому средние значения щелочности меняются в 3,6–5,0 раза, а величина рН – на 0,4–0,6 единицы. В пределах одного класса щелочности изменчивость рН составляет 0,6–1,4 ед., что связано с сезонными колебаниями содержания  $\text{CO}_2$  и разными его концентрациями в водах различной гумусности при одинаковой щелочности (данное обстоятельство будет рассмотрено ниже).

По укрупненным классам гумусности и щелочности может быть выделено 14 геохимических классов вод гумидной зоны:

1. Высокогумусные бесщелочностные – 13 объектов (1,6%)
2. Высокогумусные низкощелочностные – 47 объектов (5,8%)
3. Высокогумусные слабощелочностные – 108 объектов (13,5%)

4. Высокогумусные среднещелочностные – 144 объекта (18,0%)

5. Высокогумусные высокощелочностные – 2 объекта (0,3%)

6. Среднегумусные низкощелочностные – 3 объекта (0,4%)

7. Среднегумусные слабощелочностные – 213 объектов (26,5%)

8. Среднегумусные среднещелочностные – 100 объектов (12,5%)

9. Среднегумусные высокощелочностные – 8 объектов (1,0%)

10. Низкогумусные бесщелочностные – 5 объектов (0,6%)

11. Низкогумусные низкощелочностные – 3 объекта (0,4%)

12. Низкогумусные слабощелочностные – 19 объектов (2,3%)

13. Низкогумусные среднещелочностные – 129 объектов (16,1%)

14. Низкогумусные высокощелочностные – 8 объектов (1,0%)

-----  
 Всего 802 объекта

Большинство классов представлено значительным количеством водных объектов. Исключение составляют бесщелочностные и низкощелочностные как среднегумусные, так и низкогумусные. Связано это с тем, что большинство названных объектов имеют малые размеры, и их крупномасштабное обследование не проводили. В действительности небольших кислых ламб, как высокогумусных, так и светлогумусных, на территории Карелии имеется очень много, в то время как среднегумусные бесщелочностные воды вообще отсутствуют. И причина не в том, что они не попали в поле зрения, а скорее всего в том, что невозможно сформировать такой класс вод, чтобы он одновременно был кислым бесщелочностным и мезогумусным. Фактически кислые воды могут быть либо высокогумусные (т. е. формирующиеся на болотах), либо низкогумусные, формирование водного режима которых происходит за счет атмосферных осадков. Промежуточного звена между ними не существует.

Более подробная классификация вод с учетом подклассов по гумусности и щелочности включает 28 геохимических классов вод (рис. 2). В этом случае получилось на шесть классов меньше из-за отсутствия ряда классов вод. Из рисунка видно, что среди мезополигумусных вод преобладают среднещелочностные (35, 36) и слабощелочностные (34) классы. Мезогумусные воды представлены главным образом слабокислыми циркумнейтральными (45) и в меньшей степени слабощелочными циркумнейтральными (46) и слабокислыми (47), а в олигогумусных, наоборот, на первом месте – среднещелочностные слабощелочные циркумнейтральные (56), а на втором – слабокислые циркумнейтральные (55). Ультраолигогумусные воды имеют аналогичное

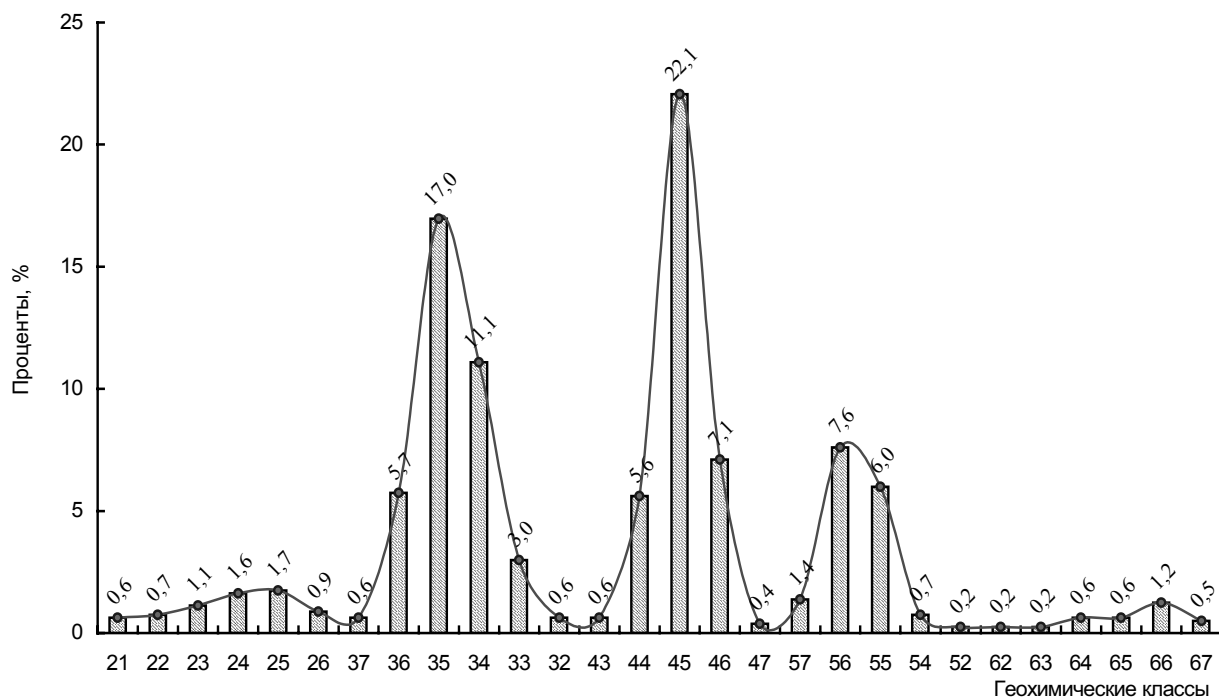


Рис. 2. Распределение водных объектов Карелии по геохимическим классам:

- 21\* – полигумусные бесщелочностные кислые
- 22 – полигумусные низкощелочностные кислые слабокислые
- 23 – полигумусные низкощелочностные слабокислые кислые
- 24 – полигумусные слабощелочностные слабокислые
- 25 – полигумусные среднещелочностные слабокислые циркумнейтральные
- 26 – полигумусные среднещелочностные слабощелочные циркумнейтральные
- 37 – мезополигумусные высокощелочностные слабощелочные
- 36 – мезополигумусные среднещелочностные слабощелочные циркумнейтральные
- 35 – мезополигумусные среднещелочностные слабокислые циркумнейтральные
- 34 – мезополигумусные слабощелочностные слабокислые
- 33 – мезополигумусные низкощелочностные слабокислые кислые
- 32 – мезополигумусные низкощелочностные кислые слабокислые
- 43 – мезогумусные низкощелочностные слабокислые кислые
- 44 – мезогумусные слабощелочностные слабокислые
- 45 – мезогумусные среднещелочностные слабокислые циркумнейтральные
- 46 – мезогумусные среднещелочностные слабощелочные циркумнейтральные
- 47 – мезогумусные высокощелочностные слабощелочные
- 57 – олигогумусные высокощелочностные слабощелочные
- 56 – олигогумусные среднещелочностные слабощелочные циркумнейтральные
- 55 – олигогумусные среднещелочностные слабокислые циркумнейтральные
- 54 – олигогумусные слабощелочностные слабокислые
- 52 – олигогумусные низкощелочностные кислые слабокислые
- 62 – ультраолигогумусные низкощелочностные кислые слабокислые
- 63 – ультраолигогумусные низкощелочностные слабокислые кислые
- 64 – ультраолигогумусные слабощелочностные слабокислые
- 65 – ультраолигогумусные среднещелочностные слабокислые циркумнейтральные
- 66 – ультраолигогумусные среднещелочностные слабощелочные циркумнейтральные
- 67 – ультраолигогумусные высокощелочностные слабощелочные

\* Здесь и далее используется единая нумерация классов: первая цифра соответствует классу гумусности, вторая – щелочности.

распределение, что и олигогумусные. Количество объектов этих классов вод (35, 34, 33, 44, 45, 55, 54) в общей сложности составляют 82,2% от числа обследованных.

Ультраолигогумусный и полигумусный классы воды достаточно малопредставительны, в то же время в обоих этих классах имеются водные объекты с высокой щелочностью. Данное обстоятельство, казалось бы, противоречит традиционным представлениям о том, что высокогумусные воды должны быть низкощелоч-

ностными. Бесспорно, таких высокогумусных высокощелочностных объектов мало, однако их количество находится наравне с другими малочисленными классами. Ультраолигогумусные классы вод для гумидной зоны являются малопредставительными, но в них имеются воды всех типов щелочности. Незначительным числом объектов представлены и высокощелочностные воды, что связано с геологическими особенностями территории Карелии, малым наличием карбонатных пород.

Существование большинства геохимических классов вод как по щелочности, так и по гумусности указывает на то, что выщелачивание органических и минеральных веществ происходит на водосборе одновременно и эти процессы являются основополагающими в формировании химического состава вод.

Присутствие высокогумусных высокощелочных вод показывает, что гумусовые кислоты, так же как и углекислый газ, выщелачивают карбонаты кальция и магния. В этом их роль подобна роли углекислому газу. В то же время полигумусные воды формируются на болотных водосборах и при дренировании территории, содержащей карбонатные породы, происходит разрушение последних под действием гумусовых кислот, и, таким образом, повышается жесткость и щелочность воды.

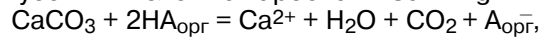
В этом, собственно, и заключается двойственная природа поверхностных вод гумидной зоны: с одной стороны, они имеют широкий спектр изменчивости содержания гумусовых веществ, а с другой – минеральных, представленных, главным образом, гидрокарбонатами кальция и магния.

### Распределение химических показателей ( $Fe_{общ}$ , $P_{общ}$ , $CO_2$ , pH) по геохимическим классам вод

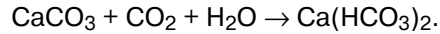
Анализируя распределение различных компонентов ( $CO_2$ ,  $Fe_{общ}$ ,  $P_{общ}$ ) и величины pH по классам гумусности и щелочности, можно отметить следующие закономерности. Так, распределение углекислого газа различается для вод различной гумусности при одинаковой их щелочности (рис. 3).

Чем выше гумусность вод, тем больше содержание в них  $CO_2$ , чем больше щелочность

воды, тем меньше его содержание. Повышенное содержание  $CO_2$  в высокогумусных водах по сравнению с низкогумусными связано с выщелачивающим действием, в первую очередь, гумусовых кислот на карбонаты Ca и Mg:



а не углекислого газа. В низкогумусных водах выщелачивание происходит под действием  $CO_2$  и в меньшей степени – под влиянием гумусовых кислот:



Получается, что высокогумусные воды больше насыщены углекислым газом, чем низкогумусные. По указанной причине с увеличением гумусности вод несколько уменьшается величина pH. Так, полигумусные воды более кислые, чем мезополигумусные, а мезогумусные – чем олиго- и ультраолигогумусные. Данное обстоятельство наглядно иллюстрирует рис. 4.

Весьма интересным и необычным оказалось распределение железа по классам гумусности и щелочности вод (рис. 5).

По содержанию Fe четко выделяются четыре группы вод: это олиго- и ультраолигогумусные с низким содержанием Fe, мезополигумусные и полигумусные – с высоким и мезогумусные – с средним содержанием, но последние ближе к низкогумусным водам, чем к высокогумусным. Необычным оказалось то, что количество железа в пределах одного класса гумусности практически не уменьшается, а даже слегка растет с увеличением щелочности воды. Казалось бы, что с увеличением pH среды должен усиливаться гидролиз соединений железа и его содержание должно быть меньше, тогда как в кислых водах – наоборот, больше. Данное обстоятельство следует объяснить с точки зрения ионообменных свойств гумусовых веществ, которые, как известно, являются слабыми высокомолекулярными

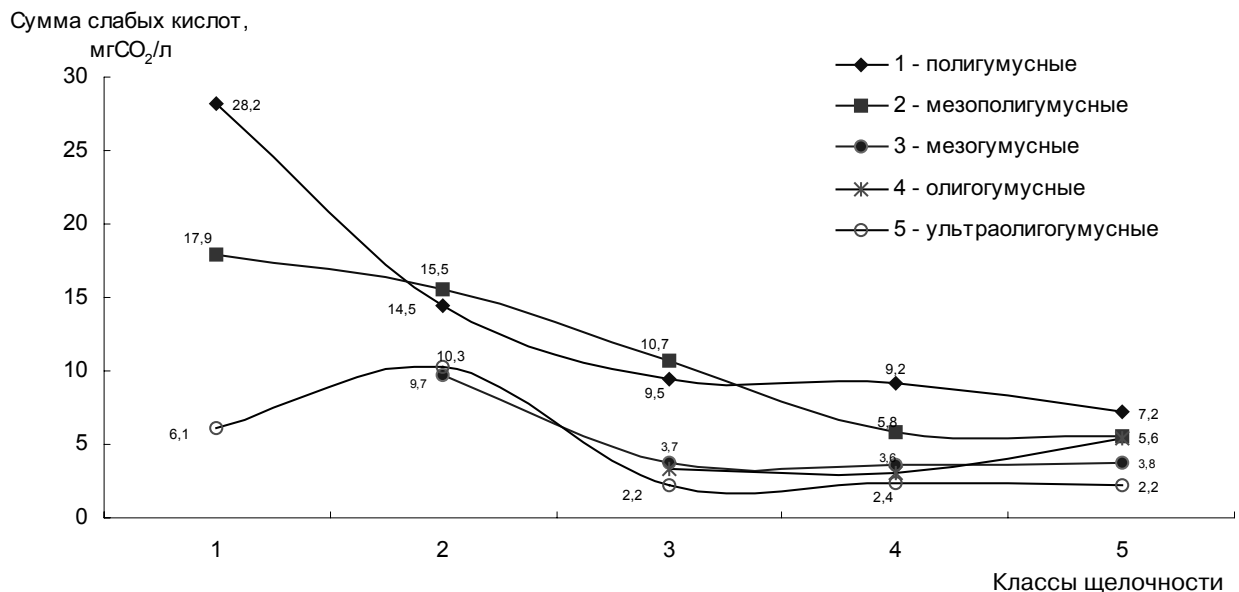


Рис. 3. Распределение средних значений содержания слабых кислот по классам гумусности и щелочности. Классы щелочности: 1 – кислые, 2 – кислые – слабокислые, 3 – слабокислые, 4 – циркумнейтральные, 5 – слабощелочные

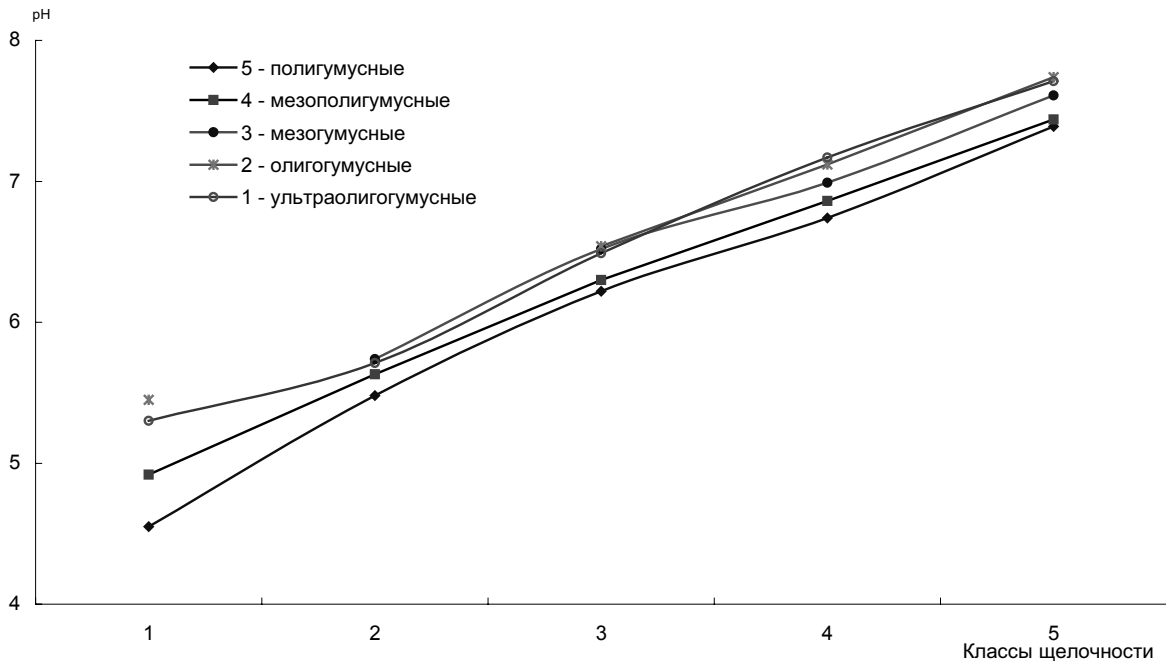


Рис. 4. Распределение средних значений величин рН по классам гумусности и щелочности

Классы щелочности: 1 – кислые, 2 – кислые – слабокислые, 3 – слабокислые, 4 – циркумнейтральные, 5 – слабощелочные

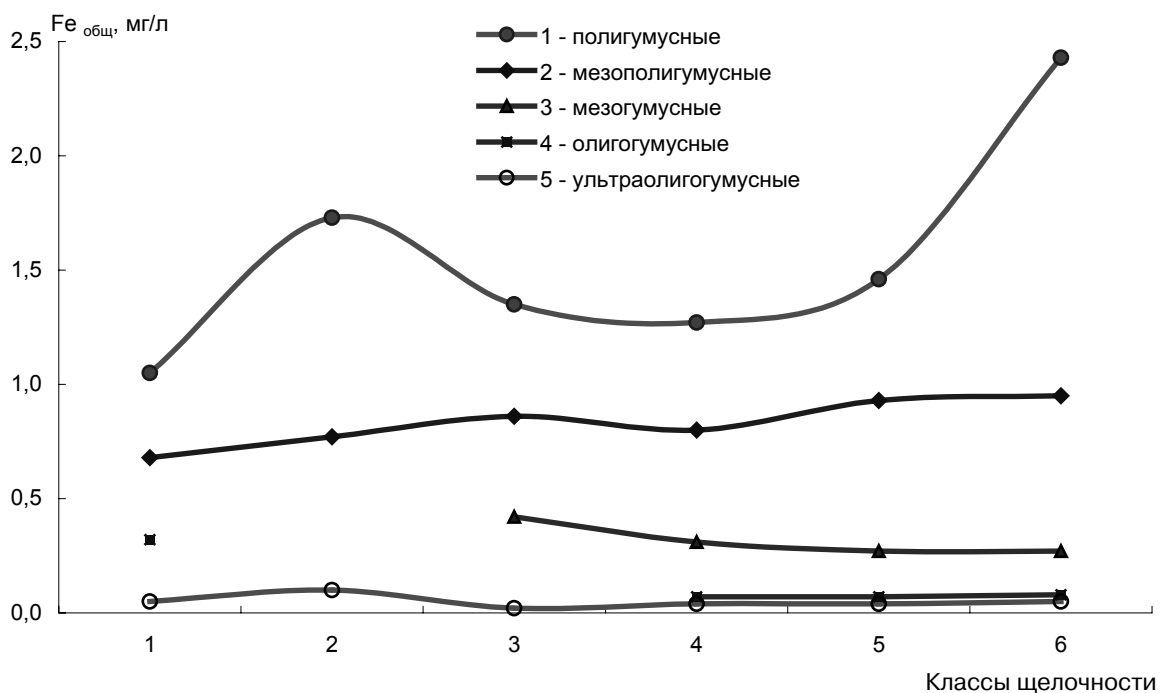


Рис. 5. Распределение средних значений содержания  $Fe_{общ}$  по классам гумусности и щелочности

Классы щелочности: 1 – бесщелочные кислые, 2 – низкощелочные кислые слабокислые, 3 – низкощелочные слабокислые кислые, 4 – слабощелочные слабокислые, 5 – среднещелочные слабокислые циркумнейтральные, 6 – среднещелочные слабощелочные циркумнейтральные

ионообменниками. Ограниченная диссоциация карбоксильных групп гумусовых кислот приводит к тому, что ионы  $H^+$  удерживаются на них лучше, чем катионы металлов, в том числе и Fe. Поэтому при меньших значениях рН на гумусовых веществах меньше адсорбировано ионов Fe. По этой причине не наблюдается уменьше-

ние содержания Fe в поверхностных водах с ростом щелочности воды. Именно гумусовые вещества и обуславливают поступление Fe в поверхностные воды с водосбора.

Еще более контрастным оказалось распределение  $P_{общ}$  по классам гумусности и щелочности воды (рис. 6).

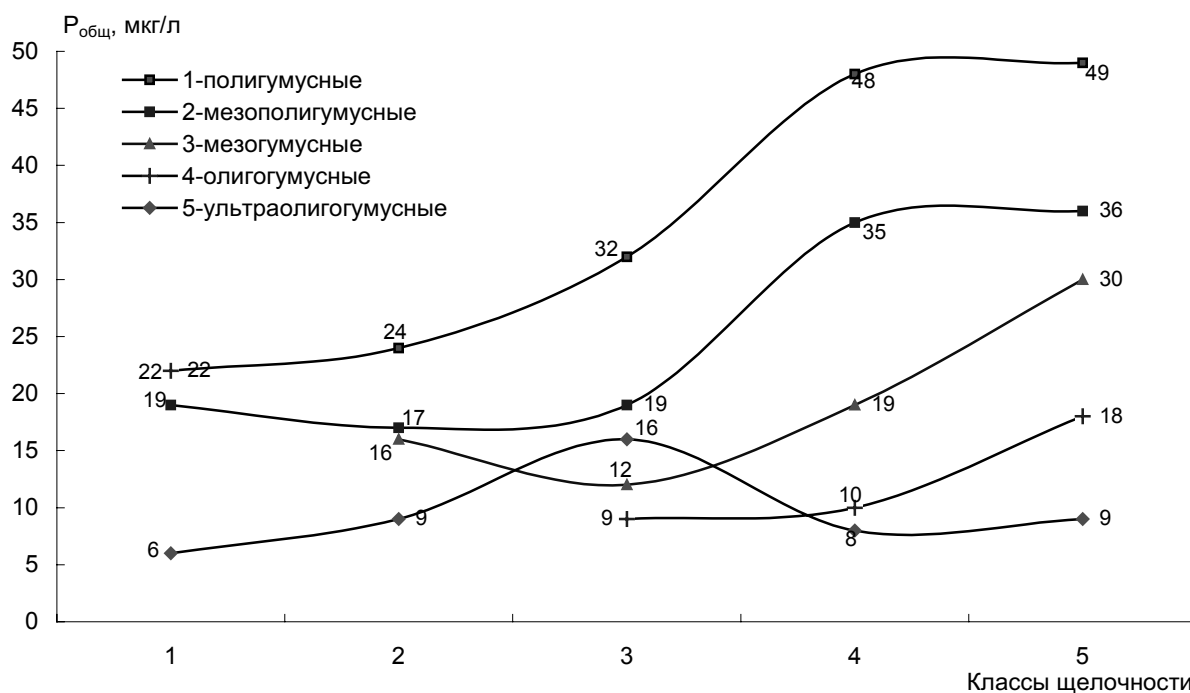
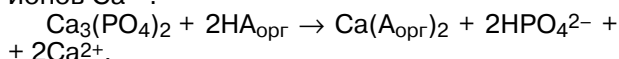


Рис. 6. Распределение средних значений содержания  $P_{\text{общ}}$  по классам гумусности и щелочности  
Классы щелочности: 1 – кислые, 2 – кислые – слабокислые, 3 – слабокислые, 4 – циркумнейтральные, 5 – слабощелочные

В ультраолигогумусных водах, т.е. фактически при отсутствии гумусовых веществ, его концентрации наименьшие во всех классах щелочности (6–9 мкг/л). Незначительное количество  $P_{\text{общ}}$  отмечается также в слабокислых низкощелочностных водах различной гумусности (9–24 мкг/л). От этой границы наблюдается рост  $P_{\text{общ}}$  в слабощелочную область, и максимальные его количества отмечены в высокощелочностных водах. В то же время с ростом гумусности воды увеличивается содержание  $P_{\text{общ}}$ , достигая максимальных значений в высокогумусных водах (36–49 мкг/л). Данные по распределению  $P_{\text{общ}}$  позволяют констатировать, что выщелачивание фосфора происходит из минеральных пород и оно существенно усиливается в присутствии гумусовых веществ.

Известно, что фосфаты Ca присутствуют в карбонатных породах, поэтому именно выщелачивание карбонатов Ca и Mg и параллельно с ними фосфатов Ca приводит к поступлению фосфора в поверхностные воды. Последний процесс усиливается за счет гумусовых кислот в результате их кислых свойств и связывания ионов  $Ca^{2+}$ :



Наличие Fe в гумусовых веществах приводит к сорбции фосфатов и образованию железосвязанного фосфора. Данное распределение  $P_{\text{общ}}$  в зависимости от гумусности и щелочности указывает на то, что фосфор поступает в поверхностные воды в основном не в виде органических форм в составе гумусовых веществ,

а в виде неорганического железосвязанного с гумусовыми веществами. В этом, собственно, и заключается роль гумусовых кислот в переводе апатитного труднорастворимого фосфора, связанного с кальцием, в более легкоподвижный Fe-связанный.

Таким образом, анализ данных по распределению  $Fe_{\text{общ}}$ ,  $P_{\text{общ}}$ ,  $CO_2$ , pH в поверхностных водах различной гумусности и щелочности показывает, что все параметры взаимосвязаны и именно содержание органических веществ гумусовой природы и щелочность воды обуславливают геохимический облик поверхностных вод гумидной зоны. Поэтому классификация вод по гумусности и щелочности является основополагающей для поверхностных вод гумидной зоны.

## Литература

- Алекин О. А., 1970. Основы гидрохимии. Л.: Гидрометеиздат. 442 с.
- Атлас Карельской АССР, 1989. М.: ГУГК СССР. 40 с.
- Баранов И. В., 1982. Основы биопродукционной гидрохимии. М.: Легкая и пищевая промышленность. 110 с.
- Бульон В. В., 1983. Первичная продукция планктона внутренних водоемов. Л.: Наука. 199 с.
- Валяшко М. Г., 1966. Единство природных вод и некоторые вопросы их геохимии // Вестник МГУ. № 5. С. 34–52.
- Варшал Г. М., Велиханова Т. К., Кащева И. Я., 1993. Геохимическая роль гумусовых кислот в миграции элементов // Гуминовые вещества в биосфере. М.: Наука. С. 97–117.
- Гусаков Б. Л., 1987. Критическая концентрация фосфора в озерном притоке и ее связь с трофичес-

- ким уровнем водоема // Элементы круговорота фосфора в водоеме. М.: Наука. С. 7–17.
- Карякин Ю. В., Ангелов И. И., 1974. Чистые химические вещества. М.: Химия. 407 с.
- Китаев С. П., 1988. Экологические основы биопродуктивности озер разных природных зон. Л.: Наука. 207 с.
- Лифшиц В. Х., Лозовик П. А., Филатов Н. Н., Сорокина Н. В., 1992. Водно-экологические проблемы Карелии // Состояние водного бассейна и охрана атмосферы в Восточной Финляндии и Республике Карелия. Йоэнсуу. С. 34–41.
- Лозовик П. А., 1998. Северный район Ладожского озера и его притоки. Химический состав воды притоков // Современное состояние водных объектов Республики Карелия. По результатам мониторинга 1992–1997 гг. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН. С. 71–76.
- Лозовик П. А., 2005. Оценка вклада анионов органических кислот в щелочность природных гумусных вод // Журн. аналит. химии. Т. 60, № 11. С. 1126–1130.
- Лозовик П. А., Сабылина А. В., Коваленко В. Н. и др., 1991. Гидрохимическая характеристика малых озер Карелии // Антропогенные изменения экосистем малых озер. СПб.: Гидрометеоздат. С. 34–37.
- Мартынова Н. Н., Лозовик П. А., 2003. Большие и малые озера Пудожского района // Водная среда Карелии: исследование, использование и охрана. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН. С. 9–16.
- Налимов В. В., 1960. Применение математической статистики при анализе вещества. М.: Физико-математическая литература. 431 с.
- Питьева К. Е., 1978. Гидрогеохимия. М.: МГУ. 325 с.
- Поверхностные воды Калевальского района и территории Костомукши в условиях антропогенного воздействия, 2001 / П. А. Лозовик, С.-Л. Маркканен, А. К. Морозов и др. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН. 168 с.
- Поверхностные воды озерно-речной системы Шуи в условиях антропогенного воздействия, 1991. Петрозаводск: Карелия. 211 с.
- Сабылина А. В., Селиванова Е. А., 1989. Химический состав и качество вод р. Кеми // Современный режим природных вод бассейна р. Кеми. Петрозаводск: Карельский филиал АН СССР. С. 165–180.
- Современное состояние водных объектов Республики Карелия. По результатам мониторинга 1992–1997 гг., 1998. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН. 188 с.
- Харкевич Н. С., 1966. Типологические различия в гидрохимии озер верхнего и нижнего участков бассейна р. Шуи // Тр. Карельского отделения ГОСНИОРХ. Т. 4, вып. 2. Петрозаводск. С. 3–9.
- Харкевич Н. С., 1975. Гидрохимическая характеристика и систематизация северной группы озер Восточного Прионежья // Водные ресурсы Карелии и их использование. Петрозаводск: Карельский филиал АН СССР. С. 5–56.
- Typology and ecological classification of lakes and rivers. Helsinki: TemaNord 2002: 256. 136 p.