

ЛИТЕРАТУРА

1. Афанасьева Э. Л. 1969. Общие запасы и закономерности распределения зоопланктона в Байкале. «2-е совещ. по вопр. кругов. вещ. и энерг. в озерн. вод.», ч. 2
2. Вотинцев К. К. 1961. Гидрохимия озера Байкал. «Тр. Байкал. лимнол. ст.», 20.
3. Егоров Е. 1965. Гидрохимические условия в глубинной области озера Байкал. Тр. ЛИН, 6 (26).
4. Климова В. А., Коршун М. О. 1951. Новый сухой поглотитель для улавливания окислов азота при определении углерода и водорода в азотсодержащих органических соединениях. ЖАХ, 6, 4.
5. Крылова Л. П. 1957. Определение углерода органического вещества природных вод. «Гидрохим. мат-лы», 26.
6. Поповская Г. И. 1969. Фитопланктон пелагиали Байкала. «2-е совещ. по вопр. кругов. вещ. и энерг. в озер. вод.», ч. 2.
7. Самарина А. В. 1964. О соотношении величин некоторых видов окисляемости воды озера Байкал. «Кр. сообщ. и докл. о н.-и. работах за 1962 г.» Ирк. гос. ун-т, Иркутск.
8. Скопинцев Б. А. 1947. О кислородном эквиваленте для органического вещества природных вод. ДАН СССР, 58, 9.
9. Егоров Е. 1950. Органическое вещество в природных водах (Водный гумус). «Тр. Гос. океанограф. ин-та», 17 (29).
10. Тарасова Е. Н., Вотинцев К. К. 1971. Динамика органических соединений азота и фосфора как показатель биотического круговорота веществ в Байкале. «Гидробиол. ж.», 7, 6.
11. Тарасова Е. Н. 1972. О соотношении органических и минеральных компонентов взвеси вод Юж. Байкала. «Гидробиол. ж.», 8, 1.

Поступила 15.III 1971 г.

УДК 551.482.214

О СОСТАВЕ ОБМЕННЫХ КАТИОНОВ В ГРУНТАХ ДНА ДНЕПРОВСКИХ ВОДОХРАНИЛИЩ

И. К. ПАЛАМАРЧУК

(Институт гидробиологии АН УССР, Киев)

Донные отложения речных водохранилищ, как известно, образуются в результате делювиального сноса и переотложения в воде разнообразного терригенного материала, остатков наземных и водных растительных и животных организмов, седиментации влекомых течением и взвешенных наносов, а также биологической и химической аккумуляции на дне части растворенных в воде веществ.

Со временем донные отложения изменяются под влиянием процессов диагенеза, большое участие в которых принимают обменные катионы как подвижная форма ионов в грунтах. Явления физико-химического обмена в системе «грунт—вода» приводят к вытеснению части ионов из грунта в воду или к закреплению их в кристаллической решетке глинистых минералов. Такие необменно-поглощенные катионы прочно фиксируются грунтом и становятся недоступными для гидробионтов. Процессы физико-химического обмена в водоемах представляют большой интерес как влияющие на гидрохимический режим, но все еще слабо изучены.

Из литературных данных о величинах емкости обмена донных отложений известно, что, например, в осадках дальневосточных морей в северозападной части Тихого океана этот показатель составляет от 6 до 30 мг-экв [6], в осадках Черного моря — 17—27 мг-экв [7]; в пресноводных водоемах — в донных отложениях Рыбинского водохранилища емкость обмена колеблется в пределах 17—48 мг-экв [8],

в Дубоссарском составляет — 28—38 мг-экв / 100 г грунта только по сумме кальция и магния [11]. Наивысшее значение емкости обмена, отмеченное в литературе, — 134 мг-экв / 100 г грунта — характерно для озерных иловых отложений [10].

Величина емкости обмена зависит от механического состава грунта и содержания в нем органического вещества, главным образом гуминовых кислот, катионная емкость которых может достигать 375 мг-экв / 100 г ГК [13]. Важным определяющим фактором этого показателя является также минералогический состав илистой фракции — глин. По Гриму [9], емкость обмена каолинита равна 3—5, гидрослюд — 10—40, группы монтмориллонита — 70—100 мг-экв / 100 г грунта при pH 7.

Нами проведено исследование состава обменных катионов в разных по механическому составу типах грунтов дна днепровских водохранилищ по состоянию на 1968 г. Физические и химические свойства грунтов описаны нами ранее.

Обменные катионы вытесняли по методу А. Пури [12] 0,25 н. нейтральным (pH 7) раствором ацетат-оксалат-карбонат аммония при температуре 10°C. Принцип метода основан на создании условий нерастворимости карбонатов кальция в грунтах и невозможности выделения обменного кальция в виде углекислого. В полученной вытяжке, не содержащей ионов кальция, магний определяли трилонометрически, натрий и калий — на пламенном фотометре. Количество обменного кальция рассчитывали по убыли эквивалентных ему ионов щавелевой кислоты в растворе Пури после взаимодействия с грунтом.

Раствор Пури не дает возможности определения обменного водорода и аммония, поэтому для их вытеснения применены другие реагенты. Для обменного аммония — раствор In KCl . Аммоний определяли колориметрически с применением реактива Несслера. Содержание обменного водорода, обуславливающего гидролитическую кислотность грунтов, исследовали по Каппену [3].

Полученные данные показали, что сумма обменных катионов в донных отложениях днепровских водохранилищ изменяется в широких пределах — от 6 до 60 мг-экв / 100 г грунта (см. рисунок). Донные отложения как полидисперсная система характеризуются определенной емкостью обмена, увеличивающейся по мере повышения тонкозернистости осадка. Так, в песках сумма обменных катионов составляет всего 6—10 мг-экв, в илстых песках — 12—20 мг-экв, в песчанистых илах повышается до 30—40 и, наконец, в илах и глинистых илах достигает 50—60 мг-экв / 100 г грунта. Низшие значения показателя характерны для грунтов Киевского водохранилища, высшие — для водохранилищ степной зоны. Разницу в емкости обмена донных отложений по водохранилищам Днепра можно объяснить, по-видимому, неодинаковым составом глинистых минералов, образующих илстую фракцию осадков. Отметим, что в почвах водосбора степной зоны наивысшие значения емкости обмена — примерно 50 мг-экв / 100 г почвы — присущи глинистым разностям распространенных здесь обыкновенных черноземов [4].

В таблице для примера приведен состав обменных катионов в отдельных пробах илстых отложений водохранилищ Днепра.

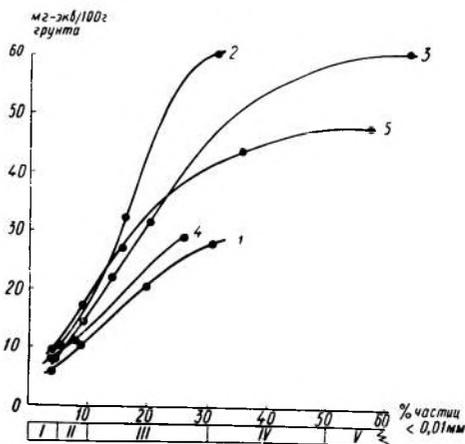
В поглощающем комплексе донных отложений водохранилищ Днепра, как и в почвах водосбора, преобладают двухвалентные катионы — кальций и магний, составляющие до 95% суммы всех ионов, причем кальций превалирует. Отношение $\text{Ca} : \text{Mg}$ в грунтах Киевского водохранилища колеблется в пределах 5—10, в других — от 6 до 14. В почвах водосборной площади каскада водохранилищ по мере продвижения к югу отношение $\text{Ca}^{2+} : \text{Mg}^{2+}$ увеличивается от 4—5 до 8—10 [4]. В воде днепровских водохранилищ оно составляет 4,5—5 [1]. По сравнению с днепровской водой и почвами водосбора в донных отложениях

наряду с повышением количества обменного кальция заметно снижается удельная доля магния. Такое обеднение осадков дна обменным магнием можно объяснить явлением необменного поглощения его осадками за счет вхождения ионов магния в кристаллическую решетку глинистых минералов. Известно, что магний как обладающий небольшим ионным радиусом относится к ионам, способным заполнять пустоты в кристаллической структуре минералов глин.

Одновалентные катионы в поглощающем комплексе донных отложений имеют подчиненное

Емкость катионного обмена донных отложений водохранилищ Днепра — Киевского (1), Кременчугского (2), Днепро-дзержинского (3), Днепроовского (4), Каховского (5). (Приведены средние данные.)

I — пески; II — илистые пески; III — песчаные илы; IV — илы; V — глинистые илы.



значение. Так, содержание ионов обменного аммония составляет 1—3% суммы катионов, или несколько долей процента от веса грунта. И в морских осадках количество обменного аммония невелико — порядка долей процента [5]. По-видимому, аммоний слабо поглощается грунтами, что, возможно, характерно и для других одновалентных катионов. Это тем более вероятно, что одновалентные катионы вызывают диспергацию органического вещества и способствуют удержанию его в виде коллоидальной взвеси или в истинно-растворенном состоянии [2]. Таким образом, одновалентные катионы должны накапливаться в грунтовом растворе (иловых водах) и диффундировать в водную толщу. В первую очередь грунты адсорбируют двухвалентные катионы — кальций и магний. В подтверждение сошлемся на работу Е. Д. Зайцевой [7], где показано, что по энергии вхождения в поглощающий комплекс донных осадков катионы располагаются в следующий ряд: $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^{2+} > \text{Na}^{+}$.

По нашим данным, в состав обменных катионов донных отложений водохранилищ Днепра калий и натрий также входят в относительно небольших количествах. Основным источником поступления их в поглощающий комплекс донных отложений являются глинистые минералы грунта, изменяющиеся в процессе диагенеза. Известно также,

Состав обменных катионов в илах днепровских водохранилищ (по состоянию на 1968 г.)

Водохранилище	Место отбора проб	Обменные катионы, мг-экв/100 г грунта						Сумма
		Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^{+}	Na^{+}	NH_4^{+}	H^{+}	
Киевское	Глебовский залив	21,2	2,3	0,3	0,1	0,9	0,6	26,4
	Тясминский залив	52,8	4,0	0,4	0,1	0,5	0,9	58,7
Каховское	Рогачинский залив, ст. 43	31,6	3,1	0,7	0,3	0,3	0,6	36,6
	Гавриловская балка	41,5	3,8	0,6	0,2	0,5	0,4	46,0
	Ст. 33	52,4	5,6	0,6	0,4	0,3	0,8	60,1
	Ст. 49	28,3	3,5	0,4	0,4	0,5	0,5	33,6

что, например, частичное замещение калия на кальций, магний или водород характерно для минералов группы гидрослюдов по месту межслоевых связей без разрушения кристаллической решетки минерала [9].

Обращает внимание относительно повышенное содержание обменного водорода в донных отложениях Киевского водохранилища. По-видимому, этот факт следует рассматривать как реликтовое явление, свойственное почвам поймы р. Днепра, затопленным Киевским водохранилищем и почвам водосбора, откуда сносится мелкозем. Отношение ионов $(Ca^{2+} + Mg^{2+}) : (Ca^{2+} + Mg^{2+} + H^+)$, характеризующее понятие «насыщенность основаниями», для грунтов дна Киевского водохранилища составляет 67—85%. Почвы же водосборной площади и поймы, по литературным данным [4], отличаются гораздо меньшей степенью насыщенности основаниями: дерново-подзолисто-глеевые — 27—60%, дерново-подзолистые — 56—63% (среднее по Киевской области). В оподзоленных черноземах Лесостепи и северной Степи этот показатель варьирует в пределах 85—93%. Донные же отложения Кременчугского водохранилища, расположенного в пределах этих зон, повсеместно на 98% насыщены основаниями, преимущественно за счет кальция. По-видимому, в условиях затопления почв днепровской водой и взаимодействия с нею водной взвеси водород поглощающего комплекса постепенно замещается кальцием. Это вызывает уменьшение кислотности грунтов, что благоприятно сказывается на жизнедеятельности донных организмов.

Выводы

1. Сумма обменных катионов в отложениях дна днепровских водохранилищ варьирует в широких пределах — от 6 до 60 мг-экв/100 г грунта. По мере утяжеления механического состава отложений емкость их обмена увеличивается.

2. Преобладающее положение в поглощающем комплексе донных отложений, как и в почвах водосбора, занимают двухвалентные катионы — кальций и магний. Отношение $Ca^{2+} : Mg^{2+}$ в отложениях гораздо выше, чем в днепровской воде и в почвах водосбора, и составляет 5—10 в Киевском и 6—14 в других водохранилищах Днепра.

3. Одновалентные катионы в донных отложениях имеют подчиненное значение. Содержание обменных калия, натрия и аммония не превышает нескольких процентов суммы катионов. Обменный водород не характерен для донных отложений и является реликтом терригенных почвенных частиц. Постепенно он замещается кальцием, что улучшает грунты как среду обитания бентосных организмов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алмазов А. М., Денисова А. И., Майстренко Ю. Г., Нахшина Е. П. 1967. Гидрохимия Днепра, его водохранилищ и притоков. Изд-во «Наукова думка», К.
2. Антипов-Каратаев И. Н., Кадер Г. М., Филиппова В. Н. 1947. О природе поглощения ионов глинами и почвами. III. Поглощение одновалентных и двухвалентных катионов черноземной почвой и гуминовой кислотой. «Коллоид. ж.», 9, 5.
3. Аринушкина Е. В. 1962. Руководство по химическому анализу почв. Изд. МГУ.
4. Вернандер Н. Б., Годлин М. М., Самбур Г. Н., Скорина С. А. 1951. Почвы УССР. Сельхозгиз.
5. Зайцева Е. Д. 1956. Обменный аммоний в осадках Тихого океана. ДАН СССР, 3, 1.
6. Ее же. 1959. Емкость обмена катионов осадков дальневосточных морей и северо-западной части Тихого океана. «Тр. Ин-та океанол.», 33.

7. Е е же. 1962. Обменные катионы осадков Черного моря. «Тр. Ин-та океанол.», 44.
8. Кудрявцев Д. Д. 1950. Физико-химические свойства донных (иловых) отложений волжского отрога Рыбинского водохранилища. «Тр. Биол. ст. «Борок», 1.
9. Мильнер Г. Б. 1968. Петрография осадочных пород (перев. с англ.), 2. Изд-во «Наука», М.
10. Фатчихина О. Е. 1939. Поглолительная способность иловых озерных отложений. «Тр. Лимнол. ст. в Косино», 22.
11. Ярошенко М. Ф., Бызгу С. Е. 1960. Накопление и физико-химические свойства донных отложений в Дубоссарском водохранилище. «Тр. Ин-та биол. Молд-фил. АН СССР», 2, 1.
12. Puri A. N. 1936. Estimating exchangeable calcium and other cations in Soils. «Soil Scie.», 42, 1.
13. Rashid M. A. 1969. Contribution of humic substances to the cation exchange capacity of different marine sediments. «Mar. Sedim.», 5, 2.

Поступила 19.IV 1971 г.

УДК 551.482.214

ИНТЕНСИВНОСТЬ ПРОЦЕССОВ СУЛЬФАТРЕДУКЦИИ В ГРУНТАХ ПРУДОВ РЫБХОЗА «КАРАМЕТ-НИЯЗ»

О. И. БОГДАНОВИЧ

(Институт гидробиологии АН УССР, Киев)

Известно, что присутствие сульфатов в воде пресных водоемов заметно сказывается на протекающих в них процессах [5, 21]. Сульфаты служат источником образования сероводорода — токсичного вещества и сильного восстановителя, связывающего растворенный в воде кислород. Редукция сульфатов до сероводорода происходит при участии сульфатредуцирующих бактерий. Они широко распространены в природе и встречаются в большом количестве в загрязненных органическими веществами водах и иловых отложениях. Присутствие сероводорода даже в небольших концентрациях заметно сказывается на биологической продуктивности водоемов. Сероводород определенным образом влияет на органическое вещество иловых отложений [13].

Процессы сульфатредукции в озерах и водохранилищах рассматривались многими исследователями [3—5, 9, 11, 12, 14—17, 20 и др.]. Выяснялось содержание сульфатредуцирующих бактерий в воде и грунтах: в грунтах Горьковского водохранилища, например, на некоторых станциях оно достигало 1,8 млн. кл/г [10]. Однако сама по себе численность бактерий еще не дает полной характеристики интенсивности процесса. Поэтому выяснялось накопление сероводорода в грунтах ряда водохранилищ. В Рыбинском, например, его содержание достигало 900 (в среднем 200) мг/л [15]. Доказано, что в иловых отложениях Рыбинского и Горьковского водохранилищ процесс восстановления сульфатов до сероводорода идет достаточно энергично даже при сравнительно низком содержании сульфатов в воде [11, 12]. В Куйбышевском, богатом сульфатами, сульфатредукция протекает еще более интенсивно (до 2000 мгS²⁻/л) и оказывает отрицательное влияние на формирование его биологического и химического режима [18].

Вопрос об образовании сульфидов в грунтах прудов изучен слабо. Особый интерес представляет выяснение мало освещенного в известной нам литературе вопроса о накоплении сульфидов в удобряемых прудах.

Для рыбоводных прудов при небольшой их площади микробные процессы образования сероводорода, приводящие к изменению кислородного режима, имеют особенно важное значение. Показано [7, 8],