

ГЕОГРАФИЯ ЗА РУБЕЖОМ

УДК 556.114:556.04

DOI: 10.15372/GIPR20240118

Д. ЧЖОУ*, Х. ЯН*, О.Г. САВИЧЕВ*, К. ДЖИН**, Ю. ВУ**, А.А. ХВАЩЕВСКАЯ*

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634050, Томск, пр. Ленина, 30, Россия,
929177582@qq.com, 13698754927@163.com, osavichev@mail.ru, hvashevskaya@tpu.ru

**Научно-технический университет Куньмина,
650500, Куньминь, 727, ул. Южная Жиньминь, КНР, teacher_2005@126.com, 1600289035@qq.com

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА
ПОВЕРХНОСТНЫХ И ПОДЗЕМНЫХ ВОД НА ВОДОСБОРЕ ОЗЕРА ПОЯН (КИТАЙ)

Проанализированы данные о химическом составе вод ветландов, подземных и речных вод на водосборе оз. Поян (Китай), полученные в процессе российско-китайских гидрогеохимических исследований 2013–2022 гг. Основной объем лабораторных работ выполнен в Томском политехническом университете с использованием масс-спектрометрического метода с индуктивно связанной плазмой. Показано, что неиспользуемые в хозяйственном отношении ветланды являются источником поступления в подземные воды верхней гидродинамической зоны органических веществ и продуктов их трансформации. Установлено и антропогенное влияние на поверхностные и подземные воды, проявляющееся в резком увеличении концентраций некоторых химических элементов и их соединений. В то же время выявлена значительная способность водных объектов региона к самоочищению. Так, в меженные периоды 2019 и 2022 гг. отмечено снижение концентраций As, Cd, Ni, Sb, V, Mo, W в водах р. Цзиньдзян в 17–120 раз и более уже в 100–200 м ниже по течению от выпусков сточных вод. На основе анализа результатов измерений, термодинамических расчетов, математического моделирования гидрогеохимических процессов и опубликованных материалов других авторов сделан вывод о том, что наиболее вероятное объяснение такой способности — это сочетание осаждения малорастворимых веществ (гуматов и карбонатов кальция и магния, глинистых минералов) при суммарном содержании растворенных солей более 300–400 мг/дм³, соосаждения ряда микроэлементов, возрастающего с уменьшением действующего диаметра частиц отложений (0,003 мм и менее) и вовлечения выведенных из раствора веществ в биогеохимические процессы, интенсивность которого возрастает в благоприятных климатических условиях (таких, как на водосборе оз. Поян).

Ключевые слова: эколого-геохимическое состояние, подземные и поверхностные водные объекты, ветланды, самоочищение, Восточный Китай.

D. ZHOU*, H. YANG*, O.G. SAVICHEV*, K. JIN**, Y. WU**, A.A. KHVASHCHEVSKAYA*

*National Research Tomsk Polytechnic University, 634050, Tomsk, pr. Lenina, 30, Russia,
929177582@qq.com, 13698754927@163.com, osavichev@mail.ru, hvashevskaya@tpu.ru

**Kunming University of Science and Technology,
650500, Kunming, No. 727 Jingming South Road, China, teacher_2005@126.com, 1600289035@qq.com

COMPARATIVE ANALYSIS OF THE CHEMICAL COMPOSITION
OF SURFACE AND GROUNDWATER IN THE POYANG LAKE CATCHMENT AREA (CHINA)

The analysis of data on the chemical composition of wetland waters, groundwaters and river waters in the catchment area of the Poyang lake, obtained in the course of Russian-Chinese hydrogeochemical studies during 2013–2022, was performed. The bulk of the laboratory work was carried out at the Tomsk Polytechnic University using the mass spectrometric method with inductively coupled plasma. It is shown that wetlands that are not used economically are a source of organic substances and their

transformation products entering the groundwater of the upper hydrodynamic zone. An anthropogenic impact on surface and groundwaters has also been established, which manifests itself in a rather sharp increase in the concentrations of certain chemical elements and their compounds. But at the same time, a significant ability of the region's water bodies to self-purify was revealed. Thus, in the low-water periods of 2019 and 2022 a decrease in the contents of As, Cd, Ni, Sb, V, Mo, and W in the waters of the Jinjiang river was noted, which is 17–120 times and more already 100–200 m downstream from wastewater outlets. Based on the analysis of measurement results, thermodynamic calculations, mathematical modeling of hydrogeochemical processes and published materials of other authors, it was concluded that the most likely explanation for this ability is a combination of the following factors: precipitation of poorly soluble substances (calcium and magnesium humates and carbonates, and clay minerals) with the total content of dissolved salts amounting to more than 300–400 mg/dm³; coprecipitation of a number of microelements, which increases with a decrease in the effective diameter of sediment particles (0,003 mm or less); and the involvement of substances removed from the solution in biogeochemical processes, the intensity of which increases under favorable climatic conditions (such as in the catchment area of the Poyang lake).

Keywords: ecological-geochemical state, underground and surface water bodies, wetlands, self-purification, Eastern China.

ВВЕДЕНИЕ

Озеро Поян (Poyang), одно из крупнейших пресноводных озер Китая, представляет собой часть экосистемы р. Янцзы (соединено с ней протокой и является естественным регулятором стока с обратной связью). Площадь водосбора озера — около 162 тыс. км², основные притоки — реки Ганьцзян, Сюшуй, Фухэ, Синьцзян и Жаохэ. Вследствие ряда причин как природного, так и антропогенного характера наблюдаются достаточно сильные изменения объемов и уровней воды, площади акватории этого озера. Последняя в среднем составляет около 4,0 тыс. км² при диапазоне колебаний от 2,7–3,0 до 5,0 тыс. км² и более [1]. В пределах водосбора озера проживает 45,2 млн чел., функционирует большое количество промышленных и сельскохозяйственных предприятий. При этом поверхностные и подземные водные объекты одновременно являются источником производственного и хозяйственно-питьевого водоснабжения и приемником сточных вод, а ветланды приозерных территорий используются для выращивания риса. Все это обуславливает актуальность исследований водных ресурсов региона и их качества, чему в последние годы посвящено достаточно много работ.

В частности, достаточно подробно изучены водный баланс оз. Поян и условия взаимодействия озерных и подземных вод [1–4], эколого-геохимическое состояние подземных, речных вод, почв приозерных ветландов [2, 5–9]. Тем не менее ряд вопросов требует более детального изучения, в том числе проблемы взаимосвязи между химическим составом подземных, речных вод и вод ветландов. Это и определило цель работы, которая заключается в дальнейшем развитии российско-китайских гидрогеохимических исследований на водосборе оз. Поян, выполняемых с 2013 г. при участии сотрудников и аспирантов Томского политехнического университета [9].

МЕТОДИКА И ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ

Объекты исследования — притоки оз. Поян (прежде всего р. Ганьцзян и ее притоки), подземные воды (по условиям залегания — грунтовые со средней глубиной залегания 10,6 м) и ветланды приозерных территорий, включая участки без непосредственного хозяйственного использования и рисовые поля. В 2013–2019 гг. отбор проб речных (10 проб), подземных (26), сточных (две пробы) вод и вод ветландов (четыре пробы из неиспользуемых ветландов и четыре — из рисовых полей) проводился Е.А. Солдатовой. Полученные результаты опубликованы в [5, 8], а также в соавторстве с О.Г. Савичевым и Д. Чжоу в работе [9]. Основной упор в 2013–2019 гг. был сделан на изучение подземных вод. При этом отбирались и поверхностные воды, но количество, время и место отбора проб подземных и поверхностных вод не позволили достоверно оценить связи между их химическим составом.

С учетом необходимости выявления связей между поверхностными и подземными водами, а также между поверхностными водами и твердыми отложениями (рек и ветландов) потребовалось проведение дополнительных работ. В связи с этим 19–20 октября 2022 г. Х. Ян и Д. Чжоу выполнили отбор четырех проб речных вод (номер пункта опробования — 95р, р. Цзиньдзян, 28,400° с. ш., 115,814° в. д.; 98р, р. Цзиньдзян, 28,231° с. ш., 114,959° в. д.; 102р, р. Цзиньдзян, 28,446° с. ш., 115,427° в. д.; 104р, р. Ганьцзян, 28,494° с. ш., 115,815° в. д.); трех — подземных (99р, 28,232° с. ш., 114,959° в. д.; р01, 28,966° с. ш., 116,358° в. д.; р05, 28,887° с. ш., 116,224° в. д.), двух — сточных (выпуски в р. Цзиньдзян: 100р, 28,446° с. ш. 115,426° в. д.; 101р, 28,446° с. ш., 115,426° в. д.), трех — из неиспользуемых ветландов (р02, 28,968° с. ш., 116,363° в. д.; р03, 28,951° с. ш., 116,355° в. д.; р04, 28,921° с. ш., 116,292° в. д.); одной пробы — на рисовом поле (р06, 28,878° с. ш., 116,206° в. д.; на реках и в ветландах после отбора проб воды взяты образцы отложений).

Во всех случаях отбор проб поверхностных вод проводился из слоя 0,1–0,3 м от поверхности, подземных вод из скважин — погружным насосом, из колодцев — из поверхностного слоя, донных отложений — из верхнего слоя 0–0,2 м с учетом рекомендаций [10] и сопровождался полевыми измерениями pH и температуры воды T_w (до 2022 г. — величины окислительно-восстановительного потенциала (Eh), концентраций O_2 и CO_2).

Лабораторные работы по определению химического состава вод и водных вытяжек выполнены в аккредитованной гидрогеохимической лаборатории Томского политехнического университета (РОСС RU.0001.511901) под руководством А.А. Хвасцевской с использованием следующих методов: потенциометрия — pH; кондуктометрия — удельная электропроводность (ЕС); титриметрия — CO_2 , CO_3^{2-} , HCO_3^- , Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} (при определении концентраций ионов кальция использовались также ионная хроматография и масс-спектрометрия), перманганатная окисляемость (ПО); флуориметрия — бихроматная окисляемость (БО); ионная хроматография — F^- ; турбидиметрия — SO_4^{2-} ; фотометрия — NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , PO_4^{3-} , Fe; атомно-эмиссионная спектрометрия с пламенной атомизацией — Na^+ , K^+ ; масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП; масс-спектрометр NexION 300D) — концентрации более 30 химических элементов; высокотемпературное каталитическое окисление — углерод органический.

Исследования состава донных отложений водотоков и отложений ветландов проводились на основе анализа водных вытяжек из образцов. Пробоподготовка включала в себя доведение проб до воздушно-сухого состояния, растирание в фарфоровой ступке, перемешивание в круглодонной колбе в течение 3 мин навески 50–100 г с добавлением деионизированной воды в соотношении 1:5. В первую очередь в суспензии проводилось определение pH и ЕС. После ее центрифугирования в водных вытяжках определялся элементный состав. Кроме того, в лаборатории механики грунтов Научно-технического университета Кунымина было выполнено исследование гранулометрического состава донных отложений.

На основе полученных данных проведены: 1) оценка статистических параметров и погрешностей их определения, включая погрешности определения среднего арифметического δ_A (см. формулу (1)) и коэффициента корреляции δ_r (2); кроме указанных выше показателей использовалась сумма главных ионов Σ_{mi} (сумма концентраций Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , HCO_3^- , CO_3^{2-} , Cl^- , SO_4^{2-}); 2) оценка фоновых концентраций C_b как верхнего предела определения среднего геометрического (3) и индекса геохимического состояния Z_c (4); 3) выявление регрессионных зависимостей вида $y = k_0 + \sum_{i=1} k_{r,i} f(x_i)$,

удовлетворяющих условию (5); y , x_1 , x_2 , ... — функция и ее аргументы; k_0 , k_1 , k_2 , ... — коэффициенты регрессии; 4) построение и апробация имитационной модели с использованием критерия соответствия измеренных и вычисленных значений (6); 5) расчет индексов насыщения воды SI относительно ряда минералов (7):

$$\delta_A \approx \frac{\sigma}{\sqrt{N}}, \quad (1)$$

$$\delta_r \approx \frac{1 - r^2}{\sqrt{N - 1}}, \quad (2)$$

$$C_b = C_g \exp\left(\frac{3\sigma_{\ln C}}{\sqrt{N}}\right), \quad (3)$$

$$Z_c = \sum \frac{C}{C_b} - (N_b - 1), \quad (4)$$

$$|r| \geq 2\delta_r; \quad |k_r| \geq 2\delta_k; \quad R^2 \geq 0,36, \quad (5)$$

$$K_S = \sqrt{\frac{\sum (y_{o,i} - y_{s,i})^2}{(N - 1)\sigma^2}} \leq 0,8, \quad (6)$$

$$SI = \lg PA - \lg K_{\text{neg}}, \quad (7)$$

где N — объем выборки; r — коэффициент корреляции; σ и $\sigma_{\ln C}$ — средние квадратические отклонения концентрации C и его натурального логарифма $\ln C$; C_g — среднее геометрическое; N_b — коли-

чество случаев, когда $C/C_b > 2$ [10]; δ_k — погрешность определения коэффициента регрессии k_r ; R^2 — квадрат корреляционного отношения; y_o и y_s — измеренные и вычисленные значения концентраций; PA — произведение активностей группы веществ; K_{neq} — константа неустойчивости. Методика оценки индекса насыщения изложена в [11].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ данных наблюдений за 2013–2022 гг. показал, что изученные поверхностные и подземные воды, по классификациям О.А. Алёкина [12], в целом пресные с малым и средним содержанием растворенных минеральных солей, по химическому составу — гидрокарбонатные кальциевые, чаще — второго типа, что соответствует водам, состав которых формируется при взаимодействии вод с осадочными породами и продуктами выветривания коренных пород (табл. 1). Исходя из результатов расчетов индексов насыщения, можно заключить, что исследуемые воды в среднем пересыщены относительно соединений с гуминовыми кислотами и кварцем и недонасыщены относительно ряда первичных алюмосиликатов и карбонатов (рис. 1, а). По величине рН речные воды в среднем нейтральные (6,5–7,5), подземные воды и воды ветландов — слабокислые и нейтральные; по величине Eh: речные воды и воды ветландов — с окислительной обстановкой, а подземные — с переходной окислительно-восстановительной.

Концентрации фосфора (получены по данным МС-ИСП) и окисляемость вод (определены титриметрией) вполне закономерно увеличиваются в направлении от подземных вод к ветландам с максимумами на рисовых полях (см. табл. 1). Распределение суммы главных ионов Σ_{mi} в водах изученных

Таблица 1

Средний химический состав подземных и поверхностных вод на водосборе оз. Поян
за 2013–2022 гг.

Показатель	Единицы измерения	Группы водных объектов								
		подземные воды			речные воды			ветланды в целом		
		C_a	C_g	C_b	C_a	C_g	C_b	C_a	C_g	C_b
рН	ед. рН	6,40	6,39	6,61	7,10	7,10	7,21	6,46	6,43	7,11
Σ_{mi}	мг/дм ³	177,1	158,2	208,8	140,4	130,7	182,2	94,8	80,2	135,8
Ca ²⁺	»	20,7	16,9	25,2	21,5	20,0	27,8	12,6	9,7	19,8
Mg ²⁺	»	6,1	5,2	7,3	3,0	2,9	3,6	2,8	2,5	3,9
Na ⁺	»	14,5	12,5	17,3	11,0	9,8	14,9	8,4	6,5	13,4
K ⁺	»	9,6	4,2	8,7	3,2	2,7	4,1	4,8	3,3	7,5
HCO ₃ [−]	»	84,6	69,6	99,4	66,2	60,9	86,3	32,1	22,9	48,2
Cl [−]	»	20,1	12,4	23,6	14,8	12,7	20,2	15,0	10,7	23,6
SO ₄ ^{2−}	»	21,3	10,1	23,2	20,6	17,1	29,6	19,1	13,2	30,6
NO ₃ [−]	»	18,58	4,77	17,95	1,81	0,39	3,20	0,97	0,84	2,34
NO ₂ [−]	»	0,045	0,021	0,041	0,014	0,011	0,019	0,804	0,070	3,370
NH ₄ ⁺	»	1,133	0,186	0,688	0,175	0,095	0,311	0,263	0,249	0,443
P	»	0,025	0,009	0,081	0,050	0,043	0,076	0,194	0,049	0,654
Fe	»	5,409	0,210	0,863	0,528	0,203	0,613	1,682	0,534	2,152
Cu	мкг/дм ³	3,71	1,26	2,94	1,42	1,17	1,92	3,26	0,55	9,54
Zn	»	10,44	6,30	12,93	4,32	1,74	6,22	16,05	1,91	38,33
Cd	»	0,066	0,004	0,016	0,020	0,006	0,024	0,123	0,022	0,145
W	»	0,030	0,017	0,074	1,640	0,429	1,926	0,371	0,039	0,397
Hg	»	0,036	0,025	0,074	0,021	0,020	0,032	0,119	0,048	0,170
Pb	»	1,951	0,640	1,544	1,103	0,424	1,809	3,699	0,478	4,926
C _{орг}	»	1,22	0,94	1,40	1,71	1,51	2,53	4,57	3,88	7,51

Примечание. В таблице дано обобщение сведений [9] и данных за 2022 г. Σ_{mi} — сумма главных ионов; C_{орг} — углерод органических соединений. Общее количество проб подземных вод — 29, речных — 14, ветландов — 12.

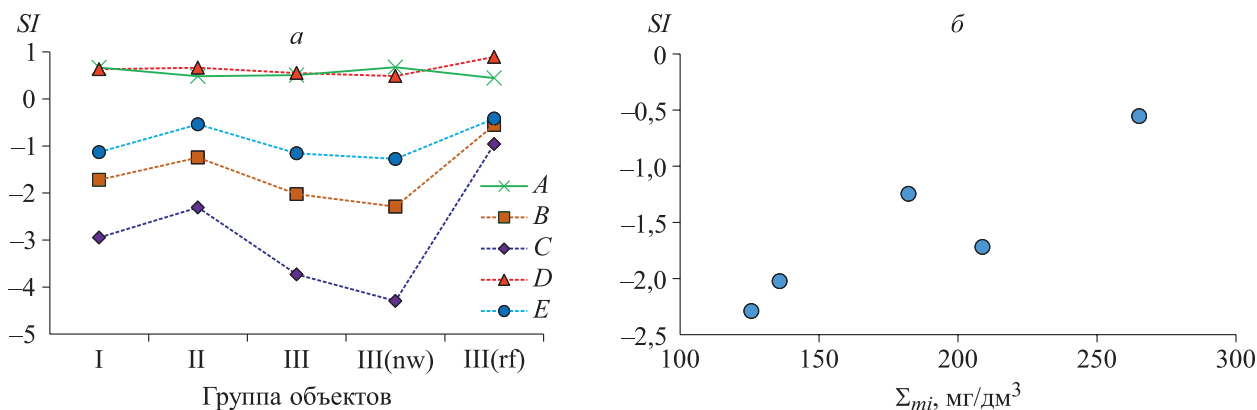


Рис. 1. Индексы насыщения поверхностных и подземных вод (а) относительно кварца (А), кальцита (В), доломита (С), гумата кальция (D), мусковита (Е) и изменение индекса насыщения относительно кальцита в зависимости суммы главных ионов (б).

Воды: I — подземные, II — речные, III — ветланды, в том числе: III(nw) — неиспользуемые ветланды; III(rf) — рисовые поля. Реакции: $A - \text{SiO}_{2(\text{quartz})} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_4\text{SiO}_4^0$; $B - \text{CaCO}_{3(\text{calcite})} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$; $C - \text{CaMg}(\text{CO}_3)_2(\text{dolomite}) + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + 4\text{HCO}_3^-$; $D - \text{Ca}(\text{ГК}) = \text{Ca}^{2+} + \text{ГК}$; $E - 2\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}\text{O} \cdot \text{H}_2(\text{muscovite}) + 2\text{H}^+ + 3\text{H}_2\text{O} = 3\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{kaolinite}) + 2\text{K}^+$.

водных объектов более сложное — в среднем максимумы характерны для рисовых полей (среднее арифметическое $C_a = 109,2 \pm 38,9$ мг/дм³), несколько ниже — в подземных водах, минимальные значения — для неиспользуемых ветландов ($C_a = 84,5 \pm 12,5$ мг/дм³), что позволило Е.А. Солдатовой с соавторами [8] сгруппировать, с одной стороны, речные воды и воды неиспользуемых ветландов, а с другой — воды на рисовых полях, подземные и речные воды. Прямо пропорционально величине Σ_{mi} изменяются индексы насыщения вод относительно кальцита, доломита, гуматов кальция и магния, а также анортита, альбита и мусковита, причем осаждение карбонатов возможно уже при Σ_{mi} более 330 мг/дм³ (см. рис. 1, б).

Наименьшие значения показателя Z_c , соответствующие, согласно [10], минимальному и слабому уровням загрязнения, отмечены для подземных вод. Существенно больше значения Z_c (до сильного уровня загрязнения) для вод рек и ветландов. Максимумы же зафиксированы в сточных водах, поступающих в р. Циньдзян в районе г. Гаоань (547,4 в 2022 г. и 903,2 в 2019 г.). Однако, как показано расчетами в [9] и подтверждено наблюдениями в 2019 и 2022 гг. (табл. 2), уже примерно в 300–500 м ниже по течению от выпуска сточных вод концентрации изученных веществ заметно снижаются.

Поиск зависимостей между геохимическими показателями поверхностных и подземных вод проводился путем корреляционного анализа двух выборок, каждая из которых составлена из шести пар проб, отобранных вблизи друг от друга: 1) подземные воды и воды ветландов; 2) подземные и речные воды. Статистически значимые связи (при уровне значимости 5 %) отмечены только в двух случаях — для рН подземных и речных вод ($r = 0,86 \pm 0,12$) и содержания фосфора в подземных водах и водах ветландов ($r = 0,69 \pm 0,23$). Принимая во внимание результаты исследований [13], можно предположить, что в первом случае, скорее всего, наблюдается не столько взаимное влияние подземных и

Таблица 2

Сумма главных ионов Σ_{mi} , концентрации Cl^- и W в водах р. Цзиньдзян и стоках, поступающих в нее, в межень 2019 и 2022 гг.

Расстояние от устья, км	Номер пробы	Σ_{mi} , мг/дм³		Cl^- , мг/дм³		W, мкг/дм³	
		2019 г.	2022 г.	2019 г.	2022 г.	2019 г.	2022 г.
136,5	P98	176,7	165,8	10,8	15,3	0,15	0,09
63,68	P101 (стоки)	949,3	652,6	200,0	217,0	3061,57	150,93
63,59	P100 (стоки)	190,1	228,9	33,0	50,9	0,07	0,06
63,50	P102	180,3	215,6	14,0	27,4	11,44	0,22
22,50	P95	180,7	181,0	15,4	19,8	1,05	1,03

речных вод, сколько совпадение условий формирования химического состава речных и подземных вод региона, определяющих близкие значения pH и некоторых других показателей. Во втором случае (содержание фосфора) наиболее вероятно поступление в подземные воды из ветландов органических веществ и продуктов их трансформации.

В целом аналогичные выводы ранее были получены исследователями [6, 8] путем визуального сопоставления данных о химическом составе подземных и поверхностных вод, донных отложений. Однако во многих случаях это связано не с антропогенным загрязнением, как было предположено в [6], а с процессами аккумуляции органических веществ в ветландах, что показано на примере болот Западной Сибири с разной степенью антропогенной нагрузки [14, 15].

Для объяснения выявленной значительной способности рек к самоочищению и слабых связей между геохимическими показателями поверхностных и подземных вод и с учетом выводов, полученных Е.А. Солдатовой с соавторами [8], в 2022 г. выполнен комплекс полевых, лабораторных и камеральных работ по изучению состава водных вытяжек из донных отложений рек и ветландов.

Анализ полученных материалов показал, что, во-первых, сумма концентраций главных ионов в отложениях, по данным за октябрь 2022 г., изменяется в диапазоне от 2053 до 5119 мг/кг (без учета HCO_3^-) в отложениях ветландов и в диапазоне 976–2553 мг/кг — в донных отложениях рек, что существенно больше соответствующих показателей для поверхностных вод. Во-вторых, в ветландах водосбора оз. Поян по сравнению с реками наблюдается, как правило, более высокое содержание большинства химических элементов и в водах, и особенно в отложениях. В-третьих, статистически значимые связи отмечены преимущественно между действующим диаметром d_{10} частиц отложений (диаметром, соответствующим ординате 10 % на кривой гранулометрического состава) и концентрациями веществ в водной вытяжке из них (табл. 3).

Таблица 3

Действующий диаметр отложений (d_{10}), геохимические показатели поверхностных вод и водных вытяжек из отложений на водосборе оз. Поян в октябре 2022 г. и коэффициенты корреляции между ними

Показатель	Единицы измерения	Объект и номер пункта опробования								Коэффициенты корреляции и погрешности их определения		
		ветланды				р. Цзиньдзян			р. Ганьцзян			
		неиспользуемые			поле	г. Ичунь		устье	ниже р95	$r(w;s)$	$r(s;d_{10})$	$r(w;d_{10})$
						выше	ниже					
		р02	р03	р04	р06	98р	102р	95р	104р	$\delta_{r(w;s)}$	$\delta_{r(s;d10)}$	$\delta_{r(w;d10)}$
d_{10}	мм	0,002	0,002	0,001	0,002	0,258	0,113	0,403	0,003	—	—	—
Fe	мг/дм ³	0,19	4,29	8,62	4,18	0,07	0,22	0,48	1,26	0,26	−0,72	−0,49
	мг/кг	13 200	14 598	6335	5041	959	1263	574	8350	0,35	0,18	0,29
Cu	мкг/дм ³	0,4	4,9	15,7	7,1	0,9	1,1	1,1	1,8	−0,01	−0,72	−0,43
	мкг/кг	18 942	11 849	5387	10 031	1442	2008	497	9361	0,38	0,18	0,31
Zn	мкг/дм ³	5,0	11,9	89,8	21,9	1,3	5,0	2,7	8,2	0,02	−0,74	−0,38
	мкг/кг	33 906	20 883	14 272	11 438	5021	8012	1749	22 333	0,38	0,17	0,32
Cd	мкг/дм ³	0,03	0,04	0,26	0,08	0,02	0,01	0,05	0,11	−0,09	−0,62	−0,39
	мкг/кг	558	235	125	165	97	146	22	370	0,38	0,23	0,32
W	мкг/дм ³	0,03	0,05	0,35	0,01	0,09	1,03	0,22	0,31	−0,26	−0,58	0,07
	мкг/кг	782	215	338	111	30	36	40	577	0,35	0,25	0,38
Hg	мкг/дм ³	0,025	0,068	0,693	0,071	0,025	0,005	0,018	0,025	0,43	−0,79	−0,30
	мкг/кг	78,83	34,46	84,13	82,40	0,03	0,03	0,03	80,96	0,31	0,14	0,34
Pb	мкг/дм ³	0,24	7,48	21,55	10,70	0,55	0,59	0,95	3,08	0,18	−0,81	−0,47
	мкг/кг	28187	26 414	11 904	22 925	3675	4988	1381	19 766	0,37	0,13	0,30

Примечание. $r(w;s)$, $r(s;d_{10})$, $r(w;d_{10})$ — коэффициенты корреляции между концентрациями в воде (w), водной вытяжке из отложений (s) и действующим диаметром d_{10} ; $\delta_{r(w;s)}$, $\delta_{r(s;d_{10})}$, $\delta_{r(w;d_{10})}$ — погрешности определения соответствующих коэффициентов корреляции. Полужирным шрифтом выделены значения $|r| \geq 2\delta_r$.

Коэффициенты корреляции между концентрациями в поверхностных водах и отложениях либо между d_{10} и концентрациями в поверхностных водах в большинстве случаев меньше удвоенной погрешности их определения, что свидетельствует об отсутствии линейных зависимостей, а не связей вообще. Для проверки этого утверждения рассмотрена математическая модель, учитывающая в общих чертах реакции растворения — осаждения и сорбционные процессы:

$$\frac{dC}{dt} = k_{p,1} (k_{p,2} C_{eq} - C) + k_s (S - k_c C), \quad (8)$$

$$k_c = k_m (S_m - S), \quad (9)$$

$$S_m = S_{m,0} \text{pH}^{n_{\text{pH}}}, \quad (10)$$

$$k_{p,1} = k_{p,0} d_{10}^{n_{kp}}, \quad (11)$$

$$k_r = k_{p,1} + k_s k_m (S_m - S), \quad (12)$$

$$C_x = C_e + (C_0 - C_e) \exp(-k_r t), \quad (13)$$

$$C_e = \frac{k_{p,1} k_{p,2} C_{eq} + k_s S}{k_r}, \quad (14)$$

$$S_e = \frac{\frac{k_{p,1}}{k_s} (C - k_{p,2} C_{eq}) + k_m S_m C}{1 + k_m C}, \quad (15)$$

где C и S — концентрация исследуемого вещества в воде и отложениях в момент t ; C_e и S_e — концентрации вещества при $\frac{dC}{dt} = 0$; C_0 — концентрация в воде в момент $t = 0$; C_{eq} — равновесная концентрация в воде; S_m — максимальная сорбционная способность отложений; $S_{m,0}$, k_m , k_c , k_s , $k_{p,1}$, $k_{p,2}$, k_r , n_{pH} , n_{kp} — коэффициенты.

Апробация этой модели ранее была проведена на примере болот Западной Сибири [16]. При использовании данных о составе вод и отложений ветландов и р. Цзиньдзян в 2022 г. в качестве C_{eq} были приняты средние геометрические для ветландов и рек (см. табл. 1), остальные параметры ($S_{m,0}$, k_m , k_c , k_s , $k_{p,0}$, $k_{p,2}$, n_{pH} , n_{kp}) определены подбором (метод общего понижающего градиента) при условии (8), либо вычислены (S_m с учетом pH воды, $k_{p,1}$, k_r) по уравнениям (10)–(12). Причем величина k_r и скорость движения воды в р. Цзиньдзян таковы, что экспонента в уравнении (13) стремится к нулю, а концентрации многих веществ в поверхностных водах (возможно, и в подземных) при наличии данных о составе вытяжек из отложений могут быть оценены по уравнению (14).

С учетом этого проведена апробация усеченной модели (14) отдельно для четырех проб речных вод и четырех проб вод ветландов. Удовлетворительная сходимость измеренных и вычисленных значений достигнута для веществ с различной степенью присутствия в сточных водах, например: для Fe — минимальная (рис. 2, а), W — одна из наибольших (см. рис. 2, б); степень отличия от геохимического фона определялась по уравнениям (3), (4). Таким образом, связи концентраций веществ в поверхностных водах с действующим диаметром частиц отложений и концентрациями веществ в водных вытяжках из них, несмотря на результаты корреляционного анализа (табл. 3), оказывают значимое влияние на химический состав вод. В случае же водных вытяжек из донных отложений рек и ветландов это влияние еще более выражено: в большинстве случаев степенные зависимости с $R^2 > 0,36$.

В определенной степени это связано со значительным вкладом в оценку величины S по уравнению (15) компоненты, соответствующей функции площади контакта воды с твердыми частицами и описываемой уравнением (11). Нельзя исключать, что от гранулометрического состава отложений прямо или косвенно (коэффициент корреляции между pH водной вытяжки и действующим диаметром отложений $r = 0,69 \pm 0,20$) зависит и максимальная сорбционная способность отложений S_m , хотя в рассматриваемом случае не удалось подобрать удовлетворительные зависимости S_m от действующего диаметра частиц.

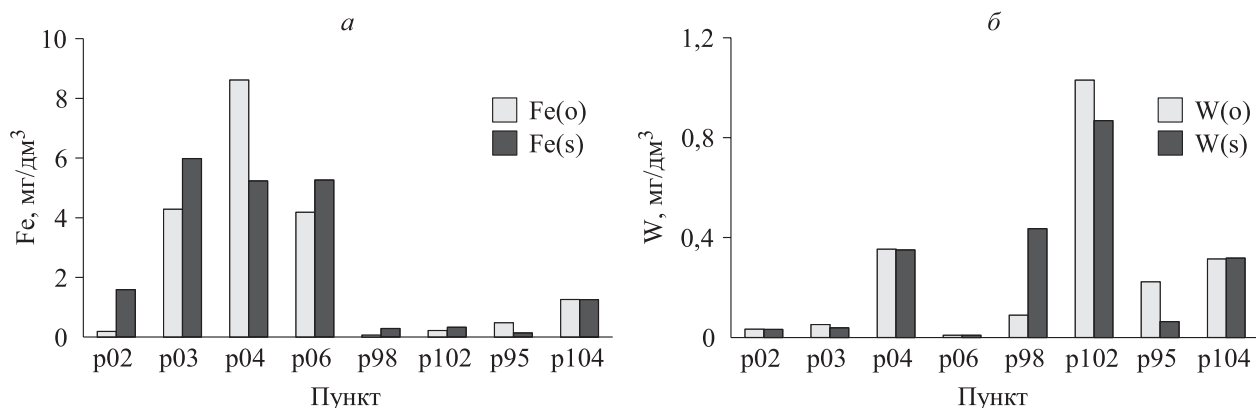


Рис. 2. Измеренные (о) и вычисленные (s) концентрации Fe (а) и W (б) в водах ветландов и речных водах в октябре 2022 г. (номера пунктов опробования — см. табл. 3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнено обобщение материалов о химическом составе подземных и поверхностных вод на водосборе оз. Поян за 2013–2022 гг. Полученные данные свидетельствуют о поступлении в грунтовые воды органических веществ и продуктов их трансформации (фенолов, веществ, идентифицируемых как нефтяные углеводороды, NH_4^+ , NO_2^- и ряда других соединений, органических веществ по косвенным показателям — перманганатной и бихроматной окисляемости [14, 15]) из ветландов в количествах, которые могут превышать установленные нормативы качества [17, 18]. Во многих случаях это связано не с антропогенным влиянием, а со спецификой самих ветландов, для которых характерны замедленный водообмен и накопление ряда веществ. Соответственно, возникает потенциальное противоречие между требованиями к обеспечению качественного водоснабжения и сохранению экосистем ветландов на водосборе озера. Безусловно, наблюдается и антропогенное влияние, проявляющееся в достаточно резком увеличении концентраций некоторых химических элементов и их соединений. Однако нельзя не отметить значительную способность водных объектов региона к самоочищению.

Так, содержание As, Cd, Ni, Sb, V, Mo, W и ряда других веществ в водах р. Цзиньдзян в межень 2019 и 2022 гг. уже примерно в 100–200 м ниже по течению от выпусков сточных вод было снижено в 17–120 раз и более. Анализ результатов измерений, термодинамических расчетов, математического моделирования гидрогеохимических процессов и опубликованных материалов других авторов [7, 8] показал, что наиболее вероятное объяснение такой способности — это сочетание: 1) осаждения малорастворимых веществ (гуматов и карбонатов кальция и магния, глинистых минералов) при суммарном содержании растворенных солей более 300–400 мг/дм³; 2) соосаждения ряда микроэлементов, которое возрастает одновременно с уменьшением действующего диаметра частиц отложений (0,003 мм и менее).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (23–27–00039).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shankman D., Keim B.D., Song J. Flood frequency in China's Poyang lake region: Trends and teleconnections // International Journal of Climatology. — 2006. — Vol. 26. — P. 1255–1266. — DOI: 10.1002/joc.1307
2. Li Yu., Yao J., Zhao G., Zhang Q. Evidences of hydraulic relationships between groundwater and lake water across the large floodplain wetland of Poyang Lake, China // Water Science & Technology Water Supply. — 2017. — Vol. 18, N 2. — P. 2017150. — DOI: 10.2166/ws.2017.150
3. Li Y., Zhang Qi, Liu X., Yao J. Water balance and flashiness for a large floodplain system: A case study of Poyang Lake, China // Science of the Total Environment. — 2020. — Vol. 710. — P. 135499. — DOI: 10.1016/j.scitotenv.-2019.135499
4. Song Y., Zhang Qi, Melack J.M., Li Y. Groundwater dynamics of a lake-floodplain system: Role of groundwater flux in lake water storage subject to seasonal inundation // Science of the Total Environment. — 2023. — Vol. 857. — P. 159414. — DOI: 10.1016/j.scitotenv.2022.159414

5. **Shvartsev S., Shen Zh., Sun Zh., Wang G., Soldatova E., Guseva N.** Evolution of the groundwater chemical composition in the Poyang Lake catchment, China // *Environ. Earth Sci.* — 2016. — Vol. 75. — P. 1239. — DOI: 10.1007/s12665-016-6065-8
6. **Yang P.** Distribution and ecological risk assessment of PEDCs in the water, sediment and *Carex cinerascens* of Poyang Lake wetland, China // *Scientific Reports.* — 2019. — Vol. 9. — P. 11302. — DOI: 10.1038/s41598-019-47864-4
7. **Xua J., Zheng L., Xu L., Wang X.** Uptake and allocation of selected metals by dominant vegetation in Poyang Lake wetland: From rhizosphere to plant tissues // *Catena.* — 2020. — Vol. 189, N 6. — P. 104477. — DOI: 10.1016/j.catena.-2020.104477
8. **Soldatova E., Gromyak I., Dogadkin D., Dong Y., Li J., Sun Z., Ivanova I., Toropov A.** Geochemical conditions of natural wetland and paddy fields in the Poyang lake area, China // *Springer Nature Applied Sciences.* — 2021. — Vol. 3. — P. 134. — DOI: 10.1007/s42452-020-04060-8
9. **Soldatova E.A., Savichev O.G., Zhou D., Ivanova I.S., Li J., Dong Y., Sun Z.** Ecological-geochemical conditions of surface water and groundwater and estimation of the anthropogenic effect in the basin of the Ganjiang river // *Water Resources.* — 2022. — Vol. 49, N 3. — P. 483–492. — DOI: 10.1134/S0097807822030149
10. **Требования к производству и результатам многоцелевого геохимического картирования масштаба 1:200 000.** — М.: Изд-во Ин-та минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов, 2002. — 92 с.
11. **Савичев О.Г., Колоколова О.В., Жуковская Е.А.** Состав и равновесие донных отложений р. Томь с речными водами // *Геоэкология.* — 2003. — № 2. — С. 108–119.
12. **Справочник по гидрохимии** / Под ред. А.В. Никанорова. — Л.: Гидрометеиздат, 1989. — 391 с.
13. **Shvartsev S.L.** Geochemistry of fresh groundwater in main landscape zones of the Earth // *Geochem. International.* — 2008. — Vol. 46, N 13. — P. 1285–1398.
14. **Efremova T.T., Efremov S.P., Kalacheva G.S.** Organic trace components extractable by chloroform from swamp and river waters in the middle Ob basin // *Water resources.* — 2018. — Vol. 45, N 5. — P. 757–766. — DOI: 10.1134/S0097807818050068
15. **Иванова И.С., Савичев О.Г., Солдатова Е.А., Наливайко Н.Г., Корнеев Д.С., Гусева Н.В., Смирнова Н.А.** Условия трансформации коммунально-бытовых сточных вод в болотных экосистемах (на примере Обского болота, Западная Сибирь) // *Изв. Том. политех. ун-та. Инжиниринг георесурсов.* — 2020. — Т. 331, № 3. — С. 39–51. — DOI: 10.18799/24131830/2020/3/2530
16. **Savichev O.G., Mazurov A.K., Rudmin M.A., Shakhova N.E., Sergienko V.I., Semiletov I.P.** Mechanisms of Accumulation of Chemical Elements in a Peat Deposit in the Eastern Part of Vasyugan Swamp (West Siberia) // *Doklady Earth Sciences.* — 2019. — Vol. 486, N. 1. — P. 568–570. — DOI: 10.1134/S-1028334X19050258
17. **СанПиН 1.2.3685-21.** Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и(или) безвредности для человека факторов среды обитания. Утв. Постановлением главного государственного санитарного врача от 28 янв. 2021 г. № 2. — М.: Федер. служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, 2021. — 1025 с.
18. **GB 5749-2006.** Standards for drinking water quality. National standard of the People's Republic of China [Электронный ресурс]. — https://www.dgav.pt/wp-content/uploads/2022/06/China-GB-5749-2006_Standards-for-Drinking-Water-Quality.pdf (дата обращения 20.08.2023).

Поступила в редакцию 14.02.2023

После доработки 22.06.2023

Принята к публикации 23.11.2023