

ФОНОВЫЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ВЕЩЕСТВ В РЕЧНЫХ ВОДАХ ТАЕЖНОЙ ЗОНЫ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

Предложена и обоснована методика определения фоновых концентраций веществ в речных водах. Выполнена ее апробация на примере средних рек таежной зоны Западной Сибири. Получены фоновые значения pH и ХПК, концентрации Ca^{2+} , Mg^{2+} , $\text{Na}^+ + \text{K}^+$, HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , NH_4^+ , Si, Fe в речных водах региона. Выявлены зависимости между значениями гидрохимических показателей, гидрологическими и морфометрическими характеристиками водосборов, пригодные для оценки фонового химического состава неизученных рек региона.

Ключевые слова: фоновые концентрации; речные воды; гидрохимические процессы; таежная зона; Западная Сибирь.

Решение целого ряда фундаментальных и прикладных проблем геоэкологии и геохимии предполагает определение «фоновых» концентраций растворенных и взвешенных веществ в речных водах. В частности, без соответствующих сведений невозможны объективное выявление природных и антропогенных геохимических аномалий, оценка фактического и допустимого воздействия хозяйственной деятельности на окружающую среду и прогноз изменения состояния ее компонентов. Фоновая концентрация $C_{\text{ф}}$ химического вещества в поверхностных водах – это «расчетное значение концентрации химического вещества в конкретном створе водного объекта, расположенном выше одного или нескольких контролируемых источников этого вещества, при неблагоприятных условиях, обусловленных как естественными, так и антропогенными факторами воздействия» [1. С. 5]. Соответственно, она принимается как статистически обоснованная верхняя доверительная граница возможных средних значений концентраций этого вещества, вычисленная по результатам гидрохимических наблюдений для наиболее неблагоприятных гидрологических условий или наиболее неблагоприятного в отношении качества воды периода (сезона) в годовом цикле за последние 1–3 года [2].

По мнению автора, указанное определение не раскрывает сущности геохимических процессов, протекающих в водных объектах, и не позволяет выстроить непротиворечивую методологию определения фоновых концентраций, особенно в отсутствии сети режимных гидрохимических наблюдений. Во-первых, как показано многими исследователями [3, 4], между гидрохимическими и гидрологическими показателями в целом существует определенная связь: например, при увеличении расхода воды обычно наблюдается снижение минерализации речных вод. Колебания водности могут наблюдаться не только в течение года, но и за многолетний период. При этом возможны ситуации, когда фоновая концентрация вещества, вычисленная за период с пониженной водностью, применяется в годы с повышенным водным стоком или наоборот. Следовательно, оценка допустимого антропогенного воздействия на водный объект будет искусственно занижена или завышена.

Во-вторых, указанный выше подход сложно использовать в геохимических исследованиях с учетом требований [5], поскольку в этом случае определение интегральной характеристики эколого-геохимического состояния объекта – суммарного показателя загрязненности Z_c – за относительно длительный период наблюдений может приводить к результатам, хаотически ме-

няющимся во времени ($Z_c = \Sigma(C/C_{\text{ф}} - (N_s - 1))$, где C и $C_{\text{ф}}$ – фактическая и фоновая концентрации вещества в компоненте окружающей среды; N_s – количество случаев, когда значение C больше $C_{\text{ф}}$ в χ раз.

В-третьих, чтобы выполнить условия, изложенные в [2], применительно к неизученным водотокам, необходимо провести цикл гидрохимических наблюдений: в течение одного года – не реже раза в месяц; в течение двух лет – не менее шести раз в год; в течение трех лет – не менее четырех раз в год (с равномерным освещением разных фаз водного режима). Однако фактически подобные требования не осуществимы в современных условиях конкурсного выполнения изыскательских и проектных работ, как правило, в весьма ограниченные сроки.

Общий подход к определению фоновых концентраций

С учетом указанных обстоятельств ранее автором был предложен подход к определению фоновых концентраций как характеристики равновесного состояния системы «речные воды – донные отложения – речные наносы – атмосферный воздух». Его подробное обоснование приведено в [6]. Здесь лишь отметим ключевые положения. Во-первых, колебания концентраций вещества C в момент времени t относительно некоего устойчивого состояния C_0 при ряде допущений описываются уравнением

$$C_t = C_0 \cdot \left(\frac{Q_t}{Q_0} \right)^{\frac{k}{\lambda}}, \quad (1)$$

где k и λ – удельные скорости изменения концентрации вещества и изменения расхода воды; Q_t – расход воды в момент времени t ; Q_0 – расход воды, соответствующий C_0 .

Во-вторых, это устойчивое состояние соответствует условно равновесному состоянию системы «вода – порода», сформировавшемуся под влиянием природных и антропогенных факторов за статистически однородный период. Состояние системы в целом неравновесно, но отдельные ее части квазиравновесны и имеют термодинамические параметры, время изменения которых больше времени релаксации в этих частях и намного меньше времени, за которое устанавливается равновесие во всей системе. В отдельной малой подсистеме протекает L химических реакций, которые можно объединить в одну суммарную реакцию, описываемую выражением

$$\Delta G_T = RT \left(\sum_{i=1}^L \ln \Pi_i - \ln K_T^0 \right), \quad (2)$$

где ΔG_T и K_0^T – общее изменение свободной энергии системы и суммарная константа равновесия при заданной температуре T ; Π_i – суммарное произведение активностей компонентов, участвующих в каждой из реакций ($L+1$ – количество веществ, участвующих в суммарной реакции). Используя упрощенное уравнение Дебая-Хюккеля для описания связей между активностью иона и его концентрацией, выражение (2) для искомого вещества C_X может быть преобразовано к виду [6]:

$$\ln C_x \approx b_0 - \sum_j^{L_X} b_j \ln C_j, \quad (3)$$

где L_X – количество учитываемых веществ; b_0, b_j – константы.

В-третьих, величина C_0 может быть определена как среднее геометрическое в предположении, что вероятность величины $\ln C$ стремится к $1/M$. Тогда для математического ожидания логарифма концентрации рассматриваемого вещества $E(\ln C)$ допустимо выражение

$$E(\ln C_x) = b_0 - \sum_j^{L_X} b_j \cdot E(\ln C_j). \quad (4)$$

В-четвертых, условно равновесное состояние системы «вода – порода» фактически и является фоновым. Соответственно, фоновая концентрация представляет собой математическое ожидание в сложившихся природно-антропогенных условиях и при наличии данных наблюдений может быть рассчитана как среднее геометрическое за статистически однородный период продолжительностью достаточной, чтобы охватить несколько циклов маловодных и многоводных лет, т.е. не менее 10–12 лет.

При отсутствии подобных данных предлагается предварительно провести поиск региональных зависимостей фоновых концентраций исследуемых веществ от гидрологических и гидрохимических показателей.

Разработка методики подобного поиска и собственно оценка фоновых концентраций макрокомпонентов, азота аммонийного, кремния, железа, величины химического потребления кислорода (ХПК) речных вод таежной зоны Западной Сибири и представляет собой цель рассматриваемой работы.

Исходные данные и методика исследования

Объектом исследований являются средние реки (с площадью водосборов от 2 000 до 50 000 км²). Административно водосборы исследуемых рек расположены в основном в пределах Томской области. Исключение составляют реки Тара и Большой Юган. Морфометрические и гидрологические характеристики рек приведены в табл. 1, схема размещения пунктов гидрохимических наблюдений – на рис. 1. Расчет нормы речного стока выполнен автором по данным Росгидромета с момента начала наблюдений до 2007 г. Подземная составляющая стока в период с апреля по ноябрь вычислена путем линейной интерполяции между среднемесячными расходами воды в марте и декабре. В прочие месяцы речной сток принимался тождественным подземному. Морфометрические характеристики рек и их водосборов приняты согласно [7].

Гидрохимическая информация получена на сети Росгидромета, а также в процессе многолетних исследований, выполненных при непосредственном участии и/или под руководством автора в Томском филиале Института геологии и геофизики нефти и газа СО РАН, ОАО «Томскгеомониторинг» и Томском политехническом университете. Лабораторные работы выполнялись в аккредитованных гидрохимических лабораториях Томского центра по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды, ОАО «Томскгеомониторинг» и ТПУ по аттестованным методикам.

Таблица 1

Морфометрические и гидрологические характеристики исследуемых рек таежной зоны

Река	Пункт	F , км ²	J , °/∞	$f_{оз}$, %	$f_{бол}$, %	$f_{лес}$, %	H_b , м	M_r , л/(с·км ²)	$M_{подз}$, л/(с·км ²)	$Q_{подз}/Q_r$, %
Андарма	Панычево	2330	0,26	1	35	60	130	3,06	0,68	22
Бакчар	Гореловка	6610	0,15	1	40	50	120	2,72	0,60	22
Большой Юган	Угут	22100	0,06	1	35	60	80	6,49	1,50	23
Васюган	Средний Васюган	31700	0,07	2	40	58	110	5,00	1,17	23
Икса	Плотниково	2560	0,14	1	49	50	130	2,71	0,20	7
Кенга	Центральный	7440	0,11	1	40	50	120	3,26	1,07	33
Кеть	Максимкин Яр	38400	0,14	1	10	80	160	6,29	2,12	34
Парбиг	Веселый	9100	0,14	1	25	65	120	3,18	1,05	33
Пайдугина	Березовка	6500	0,23	1	30	65	130	7,68	3,00	39
Парабель	Новиково	17900	0,08	1	40	59	120	4,17	1,26	30
Тара	Муромцево	16400	0,09	<1	40	40	110	2,54	0,73	29
Тым	Напас	24500	0,12	3	25	70	120	7,91	2,86	36
Чая	Подгорное	25000	0,21	1	35	60	120	3,03	0,98	32
Четь	Конторка	11500	0,29	1	5	70	200	4,09	1,34	33
Чичка-Юл	Франца	5210	0,16	1	5	94	160	5,46	1,71	31
Чузик	Осипово	7090	0,12	1	35	64	120	3,84	1,12	29
Шегарка	Бабарькино	8190	0,2	1	25	45	130	2,02	0,36	18

Примечание. F – площадь водосбора; $f_{оз}, f_{бол}, f_{лес}$ – озерность, заболоченность и лесистость водосбора соответственно; H_b – средняя высота водосбора над уровнем моря; M_r – модуль суммарного водного стока реки; $M_{подз}$ – модуль подземного водного стока; $Q_{подз}/Q_r$ – отношение подземной составляющей к общему значению среднегодового расхода воды.

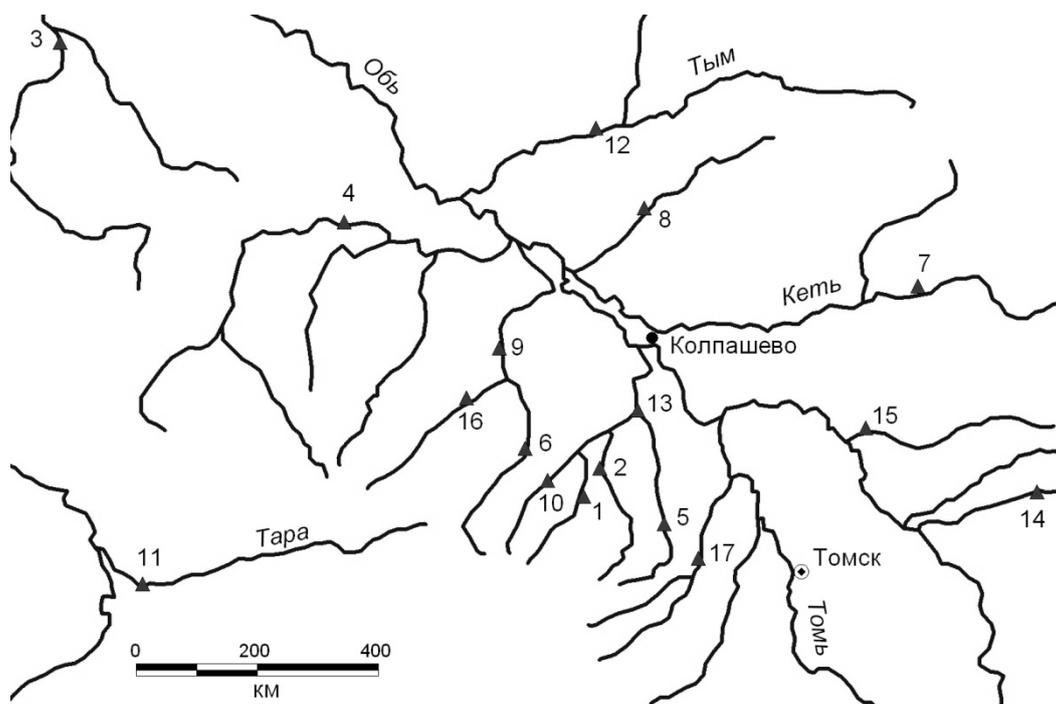


Рис. 1. Схема размещения пунктов гидрохимических наблюдений на средних реках региона (нумерация соответствует табл. 1)

Методика исследования включала проведение корреляционного и регрессионного анализа. Зависимость принималась статистически значимой с уровнем значимости 5%, если коэффициент корреляции r между показателями и коэффициент регрессии a больше удвоенной погрешности определения коэффициента корреляции δ_r и δ_a соответственно, а величина S/σ – не более 0,8 (σ – среднее квадратическое отклонение). Погрешности определения коэффициента корреляции определены по формуле

$$\delta_r \approx \frac{1-r^2}{\sqrt{N-1}}, \quad (5)$$

где N – объем выборки, а величина S – по формуле

$$S = \sqrt{\frac{\sum (y_{\phi} - y_e)^2}{N}}, \quad (6)$$

где y_{ϕ} и y_e – фактическое и вычисленное значения величины y .

Кроме того, с помощью программного комплекса Solution+, разработанного автором в вычислительной среде MS Excel на основе метода констант [8], были выполнены термодинамические расчеты с целью объяснения выявленных связей между гидрохимическими и гидрологическими показателями. Перечень изученных химических реакций представлен в табл. 2.

Результаты исследования и их обсуждение

Воды изученных рек в целом характеризуются как пресные с малой и средней минерализацией, которая возрастает с юго-запада на северо-восток на фоне увеличения модулей водного стока в соответствии с зависимостью (1). По величине pH (фоновым значениям) речные воды относятся к категориям от слабощелочных до нейтральных, по химическому составу – к гидрокарбонатным кальциевым, содержат повышенное относительно ПДК количество азота аммонийного, железа, органических веществ по величине ХПК (табл. 3).

Таблица 2

Перечень изученных химических реакций

Реакция
$c \cdot \text{CaCO}_3 = \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$
$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 = \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + 2 \cdot \text{CO}_3^{2-}$
$\text{MgCO}_3 = \text{Mg}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$
$\text{Ca}(\text{ГК}) = \text{Ca}^{2+} + \text{ГК}$
$\text{Mg}(\text{ГК}) = \text{Mg}^{2+} + \text{ГК}$
$q \cdot \text{SiO}_2 + 2 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{H}_4\text{SiO}_4^0$
$3 \cdot \text{KAlSi}_3\text{O}_8 + 2 \cdot \text{H}^+ + 12 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}\text{OH}_2 + 2 \cdot \text{K}^+ + 6 \cdot \text{H}_4\text{SiO}_4^0$
$2 \cdot \text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}\text{OH}_2 + 2 \cdot \text{H}^+ + 3 \cdot \text{H}_2\text{O} = 3 \cdot \text{k}_1\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2 \cdot \text{K}^+$
$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + 2 \cdot \text{H}^+ + 6 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{g}_1\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2 \cdot \text{H}_4\text{SiO}_4 + \text{Ca}^{2+}$
$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + 2 \cdot \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{k}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Ca}^{2+}$
$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + 7 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ = \text{g}_2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Na}^+ + 3 \cdot \text{H}_4\text{SiO}_4^0$

Фоновые (средние геометрические) значения pH, ХПК и концентрации макрокомпонентов, Si, Fe в водах средних рек таежной зоны Западной Сибири

Объект	Пункт (число проб)	pH	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ +K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Si	Fe	ХПК, мгО/ дм ³
Андарма	Панычево (28)	7,14	41,3	7,2	19,5	150,2	16,8	4,4	0,86	3,18	0,26	54,88
Бакчар	Гореловка (34)	7,19	42,8	9,3	14,9	164,1	10,4	4,8	2,23	3,85	0,16	42,25
Большой Юган	Угут (45)	6,95	13,6	3,6	3,9	42,2	4,1	5,9	0,80	4,65	1,62	41,84
Васюган	Средний Васюган (81)	6,90	20,6	4,1	5,4	75,7	4,4	2,4	0,89	3,95	0,61	40,98
Икса	Плотниково (46)	7,04	31,1	8,4	15,9	112,8	16,4	5,7	1,35	2,87	0,34	67,94
Кенга	Централь- ный (20)	6,90	28,7	5,0	9,6	96,5	7,6	3,3	1,55	3,83	0,23	40,46
Кеть	Максимкин Яр (61)	6,84	15,5	2,8	4,9	50,8	5,3	1,4	0,10	3,84	0,66	29,64
Пайдугина	Березовка (26)	6,39	7,4	1,5	3,7	20,1	4,7	1,1	0,98	3,38	0,44	25,45
Парабель	Новиково (35)	6,78	29,0	5,7	9,3	121,1	6,7	2,1	1,19	4,83	0,48	36,65
Парбиг	Веселый (22)	7,12	51,5	7,4	21,1	190,9	13,0	5,4	1,07	5,18	0,16	32,17
Тара	Муромцево (51)	7,62	45,6	11,7	20,2	180,1	15,1	16,3	3,03	5,73	1,12	36,32
Тым	Напас (66)	6,52	7,5	1,8	5,1	24,4	5,0	1,1	0,51	4,55	0,90	25,53
Чая	Подгорное (22)	7,30	59,3	10,0	20,8	238,9	11,6	7,9	0,63	3,65	0,49	36,79
Четь	Конторка (25)	7,14	26,8	4,4	19,0	113,8	10,9	1,1	0,31	4,55	0,11	19,16
Чичка-Юл	Франца (23)	7,02	30,6	5,3	6,8	104,7	6,3	1,3	0,20	3,56	0,05	24,71
Чузык	Осипово (19)	6,60	29,0	8,3	10,0	125,2	7,4	2,0	0,61	4,69	0,53	44,90
Шегарка	Бабарькино (54)	7,64	59,7	13,9	26,6	246,6	19,6	10,8	0,98	4,07	0,23	40,78
	ПДК _{рх}	6,5–8,5	180	40	120*	–	100	300	0,5	–	0,3	–
	ПДК _{хп}		–	50	200*	–	500	350	1,9	10	0,1	15

Примечание. Приведены нормативы содержания в водных объектах рыбохозяйственного (ПДК_{рх}) и хозяйственно-питьевого (ПДК_{хп}) назначения для натрия; ПДК_{рх} для калия составляет 50 мг/дм³, а для натрия – 120 мг/дм³.

Речные воды в среднем за многолетний период близки к равновесию или несколько перенасыщены относительно кварца, соединений кальция и магния с гуминовыми кислотами и недонасыщены относительно карбонатов и особенно первичных алюмосиликатов (табл. 4). При этом следует обратить внимание, что приближение к равновесию с гуматами в целом наблюдается при pH менее 6 (табл. 5), что с учетом газообмена с атмосферой и биогеохимических процессов в вод-

ных объектах возможно преимущественно в период весеннего половодья, когда в речную сеть поступает большое количество кислых талых вод. Но уже на первых этапах взаимодействия водных масс с подстилающими породами после схода снегового покрова потенциально начинается процесс растворения карбонатных минералов и первичных алюмосиликатов и одновременно осаждение СаГК, MgГК и вторичных алюмосиликатов.

Таблица 4

Средние арифметические значения индекса насыщенности L вод средних рек таежной зоны

Объект	Пункт	Номер реакции в табл. 2										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Андарма	Панычево	-2,9	-5,8	-7,1	0,86	0,82	0,51	-10,4	-5,5	-10,7	-14,6	-220
Бакчар	Гореловка	-1,6	-3,1	-5,6	0,88	0,94	0,53	-7,0	-3,4	-6,9	-11,9	-216
Большой Юган	Угут	-4,5	-8,8	-8,6	0,44	0,58	0,76	-16,2	-8,1	-17,3	-16,6	-227
Васюган	Средний Васюган	-4,0	-8,1	-8,2	0,61	0,62	0,55	-12,6	-7,8	-11,6	-16,0	-219
Икса	Плотниково	-2,2	-4,0	-6,1	0,75	0,90	0,43	-8,7	-3,3	-9,0	-12,6	-219
Кенга	Центральный	-1,5	-2,8	-5,5	0,73	0,69	0,54	-7,6	-2,3	-7,6	-11,0	-217
Кеть	Максимкин Яр	-5,0	-9,9	-9,1	0,50	0,47	0,50	-16,0	-8,9	-15,4	-17,4	-220
Пайдугина	Березовка	-3,5	-6,8	-7,6	0,20	0,23	0,53	-9,6	-4,8	-9,4	-13,3	-220
Парабель	Новиково	-5,6	-11,0	-9,6	0,73	0,75	0,63	-15,3	-11,2	-15,1	-19,4	-220
Парбиг	Веселый	-1,9	-3,8	-6,1	0,95	0,82	0,65	-6,2	-3,9	-6,7	-12,8	-215
Тара	Муромцево	-2,5	-4,8	-6,6	0,90	1,02	0,73	-5,4	-3,3	-18,3	-14,3	-224
Тым	Напас	-6,0	-11,8	-10,1	0,20	0,29	0,63	-15,1	-10,1	-15,2	-18,6	-221
Чая	Подгорное	-5,7	-11,2	-9,7	1,00	0,95	0,42	-16,3	-11,8	-15,7	-20,4	-220
Четь	Конторка	-1,2	-2,4	-5,4	0,69	0,62	0,64	-6,2	-1,5	-7,1	-10,7	-217
Чичка-Юл	Франца	-1,3	-2,5	-5,4	0,76	0,71	0,51	-8,1	-2,6	-7,4	-10,8	-217
Чузык	Осипово	-8,0	-15,8	-12,0	0,73	0,90	0,73	-20,3	-15,5	-21,7	-24,7	-227
Шегарка	Бабарькино	-3,5	-6,7	-7,5	0,99	1,08	0,57	-11,0	-7,0	-11,5	-16,2	-218

Уравнения связи между гидрохимическими и гидрологическими показателями

Уравнение связи	S/σ
$\ln(\text{сумма главных ионов}) = (7,168 \pm 0,228) - (1,477 \pm 0,158) \cdot \ln(M_z)$	0,38
$\ln(C[\text{HCO}_3^-]) = (6,843 \pm 0,282) - (1,629 \pm 0,196) \cdot \ln(M_z)$	0,42
$\ln(C[\text{Ca}^{2+}]) = (-0,653 \pm 0,119) + (0,860 \pm 0,026) \cdot \ln(C[\text{HCO}_3^-])$	0,14
$\ln(C[\text{Mg}^{2+}]) = (-1,968 \pm 0,309) + (0,802 \pm 0,067) \cdot \ln(C[\text{HCO}_3^-])$	0,30
$\ln(C[\text{Na}^+ + \text{K}^+]) = (-1,362 \pm 0,488) + (0,809 \pm 0,105) \cdot \ln(C[\text{HCO}_3^-])$	0,45
$\ln(C[\text{SO}_4^{2-}]) = (0,413 \pm 0,149) + (0,738 \pm 0,061) \cdot \ln(C[\text{Na}^+ + \text{K}^+])$	0,30
$\ln(C[\text{Cl}^-]) = (3,364 \pm 0,497) - (1,588 \pm 0,345) \cdot \ln(M_z)$	0,64
$\text{pH} = (5,341 \pm 0,336) + (0,362 \pm 0,072) \cdot \ln(C[\text{HCO}_3^-])$	0,61
$\ln(C[\text{XПК}]) = (2,928 \pm 0,357) - (0,250 \pm 0,123) \cdot \ln(M_z) + (0,304 \pm 0,078) \cdot \ln(f_{\text{обт}} + 1)$	0,55
$\ln(C[\text{Fe}]) = (-5,799 \pm 1,202) + (1,114 \pm 0,422) \cdot \ln(M_z) + (0,977 \pm 0,263) \cdot \ln(f_{\text{обт}} + 1)$	0,69
$\ln(C[\text{NH}_4^+]) = (8,342 \pm 3,411) + (0,464 \pm 0,217) \cdot \ln(f_{\text{обт}} + 1) - (2,464 \pm 0,695) \cdot \ln(f_{\text{лсч}} + 1)$	0,44
$\ln(C[\text{Si}]) = (0,291 \pm 0,042) \ln(100 \cdot Q_{\text{нодс}}/Q_z) - (0,227 \pm 0,068) \cdot \ln(J)$	0,33
$\lg(L[\text{CaГК}]) = (-3,383 \pm 0,781) + (0,583 \pm 0,111) \cdot \text{pH}$	0,59
$\lg(L[\text{MgГК}]) = (-3,225 \pm 0,791) + (0,564 \pm 0,113) \cdot \text{pH}$	0,61
$\lg(L[\text{CaГК}]) = (1,449 \pm 0,094) - (0,541 \pm 0,065) \cdot \ln(M_z)$	0,42
$\lg(L[\text{MgГК}]) = (1,483 \pm 0,081) - (0,546 \pm 0,056) \cdot \ln(M_z)$	0,37

В конце половодья, когда на затопленных участках поймы резко снижаются скорости течения, происходит осаждение соединений кальция с гуминовыми кислотами. Этот эффект отмечен при описании механизма пойменного почвообразования (преобладание в ряде случаев фракции ГК-2, предположительно связанной с кальцием), но не совсем верно интерпретирован как результат избыточно высокого содержания Ca^{2+} [9. С. 143]. В течение летнего периода при уменьшении содержания растворенного углекислого газа в результате фотосинтеза и выделения в атмосферу в водах рек с относительно небольшим содержанием органического вещества увеличивается количество карбонат-иона (и величина pH), что приводит к выведению из раствора CaCO_3 [3] и также способствует ограничению роста минерализации. В качестве примера можно привести р. Томь, являющуюся приемником большого объема сточных вод предприятий Кемеровской и Томской областей. Тем не менее средняя минерализация вод этой реки в нижнем течении на протяжении многих десятилетий составляет около 140 мг/дм³. Для болотных рек, воды которых содержат значительное количество органических кислот, увеличение летом pH и концентраций CO_3^{2-} также наблюдается, но, как правило, менее выражено.

Таким образом, на пути насыщения речных вод относительно первичных алюмосиликатов и повышения минерализации при сбросе более минерализованных сточных вод стоят не только подробно описанный в [10] карбонатный, но и «гуматный» барьеры. С учетом этого представляется, что способность вод средних и больших рек региона к саморегуляции общей минерализации и геохимического типа весьма значительна и при относительно неизменных природных условиях в Западной Сибири в целом уравновешивает современные антропогенные воздействия в части формирования макрокомпонентного состава поверхностных вод. При этом мера связи содержаний L_X разных веществ может быть представлена в виде некоторой функции $F(X)$:

$$F(X) = \sum_j^{L_X} \omega_j \cdot \left(E(\ln C_x) - \left(b_0 - \sum_n^{L_X} b_j \cdot E(\ln C_j) \right) \right)^2, \quad (5)$$

где ω – весовая функция. В данном случае задача оценки изменения химического состава воды под влиянием

какого-либо воздействия сводится к задаче определения экстремума функции $F(X)$, сформулированной следующим образом: 1) существует несколько статических состояний системы «вода – порода», при которых $F(X) \rightarrow \min$; одно из них соответствует наблюдаемому химическому составу воды; 2) каждому веществу соответствует свой диапазон изменений концентраций, ограниченный его физико-химическими свойствами и условиями ввода-вывода из системы; 3) внешнее воздействие в общих чертах сводится к изменению границ этого диапазона; 4) требуется определить содержания L_X веществ, при которых система «вода – порода» переходит из одного статического состояния в другое.

Ранее была выполнена апробация указанного подхода [11], показавшая, что даже в случае ионов натрия и калия реальное приращение концентрации составит не более 70–90% от максимально возможного увеличения только за счет смешения речных вод и поступившей в них из каких-либо источников (например, в результате сброса сточных вод) водной массы (рис. 2).

На практике применение модели вида (5) сопряжено с весьма трудоемкими вычислениями, которые вряд ли целесообразны при определении фоновых концентраций веществ в речных водах для решений задач экологического мониторинга и оценки нормативов допустимых сбросов сточных вод. По этой причине предлагается следующий алгоритм:

1) проводится выделение таксономических групп ландшафтов рассматриваемой территории;

2) для изученных рек выполняется расчет средних геометрических значений концентраций исследуемых веществ в речных водах, при необходимости – нормы модулей водного стока;

3) осуществляется выявление зависимостей между средними геометрическими значениями концентраций исследуемых веществ, модулями суммарного водного стока и его подземной составляющей, а также морфометрическими характеристиками водосборов;

4) полученные зависимости с учетом преобладающих ландшафтов используются для определения фоновых концентраций в водах рек, для которых отсутствуют данные наблюдений. Очередность анализа связей между гидрохимическими и гидрологическими показателями устанавливается из следующих соображений.

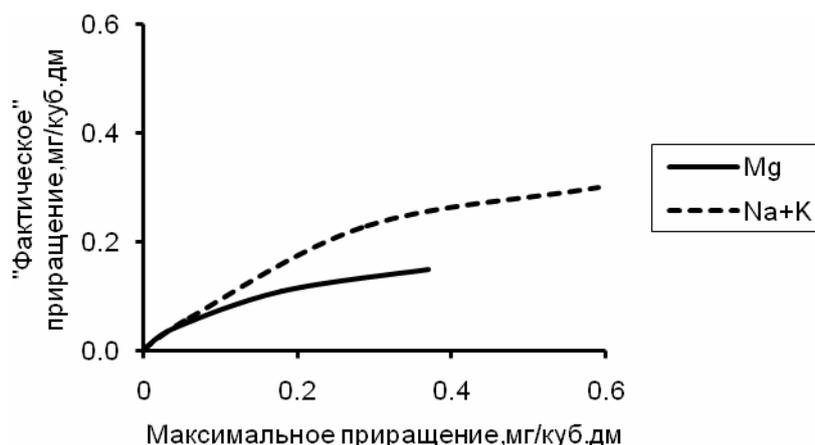


Рис. 2. Соотношение максимально возможных и «фактических» приращений концентраций ионов магния, натрия и калия в речных водах в результате сброса стоков

Отклонение системы от равновесного состояния C_{eq} определяется изменением баланса свободной энергии в соответствии с уравнением [12]:

$$C = C_{eq} \cdot \exp\left(\frac{\Delta G}{R \cdot T}\right). \quad (6)$$

Принимая во внимание вид зависимости (6), можно сделать вывод, что уравнение (1) описывает отклонение концентрации вещества от величины C_0 в зависимости от интенсивности водообмена, который в значительной степени определяет циркуляцию вещества и энергии в системе в целом. Таким образом, интенсивность водообмена является «управляющим» фактором, регулирующим характер и интенсивность практически всех процессов формирования химического состава речных вод. Кроме того, одновременно с внутригодовыми изменениями стока происходят изменения температуры воды и ледовые явления, влияние которых косвенно учитывается в колебаниях модуля водного стока. В пределах одной таксономической группы ландшафтов эта связь в первом приближении принимается однозначной.

С учетом этого первоначально ищется зависимость суммы главных ионов от модуля водного стока. При ее отсутствии необходимо провести анализ достоверности исходной информации и оценку вероятности особых природных и антропогенных условий, например кратковременных сверхмощных сбросов сточных вод, техногенных аварий и т.д. В противном случае (т.е. при наличии статистически значимых связей) проводится поиск зависимости концентрации HCO_3^- от величины модуля водного стока, а затем – связи между концентрациями HCO_3^- и других макрокомпонентов. Для средних рек рассматриваемого региона подобные связи были выявлены для Ca^{2+} , Mg^{2+} , $\text{Na}^+ + \text{K}^+$. Далее рассматриваются связи между концентрациями ионов SO_4^{2-} и Cl^- с содержаниями катионов и модулем водного стока.

Прочие изученные гидрохимические показатели в значительной степени зависят не только от интенсивности водообмена, но и от ряда других факторов, определяющих поступление и миграцию веществ в речной системе. Например, для органических веществ по ве-

личине ХПК таким фактором является общая заболоченность водосбора – чем больше площадь болот и меньше модули водного стока, тем больше ХПК. Некоторая часть органических веществ минерализуется с образованием аммиака, а в водной среде – ионов аммония. В условиях дефицита кислорода процесс нитрификации протекает недостаточно интенсивно, что и приводит к накоплению в болотных водах ионов аммония. Подтверждением этому служат результаты обобщения гидрохимических наблюдений в рассматриваемом регионе (см. табл. 3), причем влияние на содержание NH_4^+ биогеохимических процессов, определяющих интенсивность окисления ионов аммония, косвенно учитывается зависимостью от лесистости водосбора (см. табл. 5).

Некоторые органические кислоты (например, фульвокислоты) могут образовывать весьма устойчивые соединения с железом (и рядом других металлов), накапливающиеся в водной среде преимущественно в виде взвесей и коллоидных образований. Поскольку содержание взвеси в речных водах определяется транспортирующей способностью потока, в общем случае увеличивающейся с ростом интенсивности водообмена, то валовые концентрации железа в речных водах таежной зоны Западной Сибири, в отличие от многих других веществ, прямо пропорциональны модулю водного стока (см. табл. 5).

По мере поступления поверхностного и грунтового стока с заболоченных водосборных территорий в речную сеть происходит некоторое разбавление и разложение органических и биогенных веществ в среде, более богатой кислородом. По этой причине в речных водах, как правило, снижается содержание железа, азота аммонийного, органических веществ. В то же время в водном питании рек, по сравнению с болотами (особенно верховыми), значительно большую роль играют подземные воды с более высокой минерализацией. Соответственно, речные воды характеризуются относительно более высокой минерализацией и концентрациями одного из важных биогенных элементов – кремния.

Таким образом, химический состав речных вод рассматриваемого региона формируется в таких природ-

ных условиях, что уже на уровне фоновых концентраций наблюдается практически повсеместное превышение установленных нормативов качества вод по целому ряду веществ, а воды очень часто соответствуют категориям поли- и гиперсапробных. На этом фоне, безусловно, проявляются и антропогенные воздействия, но их роль в формировании уровня содержаний рассмотренных веществ в речных водах региона в целом не является определяющей.

Выводы:

1. Под фоновым предлагается понимать условно равновесное состояние водного объекта, сформировавшееся под влиянием природных и антропогенных факторов за предшествующий статистически однородный период. В качестве количественной оценки гидрохимического фона целесообразно использовать среднее геометрическое.

2. Предложена методика расчета фоновых концентраций веществ в водах гидрохимически неизученных рек, заключающаяся в определении фоновых концентраций веществ в водах изученных рек, выявлении их связей с модулями водного стока и подземной состав-

ляющей стока, морфометрическими характеристиками водосборов и применении полученных зависимостей для неизученных рек с учетом преобладающих ландшафтов.

3. Получены фоновые значения pH и ХПК, концентраций Ca^{2+} , Mg^{2+} , $\text{Na}^+ + \text{K}^+$, HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , NH_4^+ , Si, Fe в водах 17 рек таежной зоны Западной Сибири. Показано, что вследствие сильной заболоченности региона уже на фоновом уровне наблюдается повсеместное нарушение нормативов качества по содержанию Fe, NH_4^+ , органических веществ по ХПК. В то же время речные воды обладают достаточно высокой способностью к саморегуляции общего химического состава, в том числе и в условиях антропогенного воздействия.

4. Для таежной зоны Западной Сибири выявлены зависимости между фоновыми значениями исследуемых гидрохимических показателей, модулями водного стока, соотношением поверхностной и подземной составляющих стока, заболоченностью и лесистостью водосборов. Эти зависимости могут использоваться для оценки гидрохимического фона неизученных рек и антропогенного воздействия на водные экосистемы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Методика разработки нормативов допустимых сбросов веществ и микроорганизмов в водные объекты для водопользователей / Утверждена приказом МПР России от 17.12.2007 г. № 333. М.: МПР России, 2007. 37 с.
2. Методические указания. Проведение расчетов фоновых концентраций химических веществ в воде водотоков: РД 52.24.622-2001. М.: Росгидрометслужба, 2001. 68 с.
3. Алевкин О.А. Основы гидрохимии. Л.: Гидрометеиздат. 444 с.
4. Справочник по гидрохимии / Под ред. А.М. Никанорова. Л.: Гидрометеиздат, 1989. 392 с.
5. Требования к производству и результатам многоцелевого геохимического картирования масштаба 1: 200 000. М.: ИМГРЭ, 2002. 92 с.
6. Савичев О.Г. Метод оценки допустимых антропогенных изменений химического состава поверхностных вод // Известия Томского политехнического университета. 2005. № 4. С. 51–55.
7. Основные гидрологические характеристики. Т. 15: Алтай, Западная Сибирь и Северный Казахстан, вып. 1: Верхняя и Средняя Обь. Л.: Гидрометеиздат, 1979. 488 с.
8. 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.
9. Орлов Д.С., Бирюкова О.Н., Суханова Н.И. Органическое вещество почв Российской Федерации. М.: Наука, 1996. 256 с.
10. Шварцев С.Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. 2-е изд. М.: Недра, 1998. 366 с.
11. Савичев О.Г. Математическая модель формирования среднесезонного макрокомпонентного состава речных вод в условиях антропогенного загрязнения // Инженерная экология. 2000. № 5. С. 37–46.
12. Lasaga A.C. Fundamental approaches in describing mineral dissolution and precipitation rates // Reviews in Mineralogy. Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals / Mineralogical Society of America. 1995. Vol. 31. P. 23–86.

Статья представлена научной редакцией «Науки о Земле» 25 февраля 2010 г.