

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

На правах рукописи

Солдатова Евгения Александровна

**ФОРМИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД
РАЙОНА ОЗЕРА ПОЯНХУ (КИТАЙ)**

Специальность 25.00.07 – Гидрогеология

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Научный руководитель
доктор геолого-минералогических наук,
профессор С.Л. Шварцев

Томск – 2016

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1 ПРИРОДНЫЕ УСЛОВИЯ И ОСНОВНЫЕ СОЦИАЛЬНО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РАЙОНА ОЗЕРА ПОЯНХУ	11
1.1 Географическое и административное положение района.....	11
1.2 Социально-экономические условия района и их влияние на экологическое состояние водных ресурсов.....	12
1.3 Климат.....	15
1.4 Рельеф.....	16
1.5 Гидрология.....	17
1.6 Растительный и почвенный покров.....	20
2 ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ И ГИДРОГЕОЛОГИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ РАЙОНА	25
2.1 Геологические условия.....	25
2.2 Гидрогеологические условия.....	30
3 МЕТОДИКА ПОЛУЧЕНИЯ И ОБРАБОТКИ ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ	35
3.1 Полевые работы.....	35
3.2 Лабораторные исследования.....	38
3.3 Камеральная обработка результатов полевых и лабораторных исследований.....	42
3.3.1 Расчет степени насыщенности подземных вод минералами.....	42
3.3.2 Статистическая обработка данных.....	43
4 ГЕОХИМИЯ ПОДЗЕМНЫХ ВОД	46
4.1 Химический состав подземных вод района озера Поянху.....	47
4.2 Химический состав поверхностных вод района озера Поянху.....	62
4.3 Микрокомпонентный состав природных вод и фракционирование микрокомпонентов.....	64
4.4 Типизация подземных вод района озера Поянху.....	73
4.4.1 Геохимия подземных вод районов развития красноземов.....	74
4.4.2 Геохимия подземных вод районов развития черных почв.....	78

4.4.3 Геохимия техногенно-загрязненных подземных вод.....	81
5 РАВНОВЕСИЕ ПОДЗЕМНЫХ ВОД РАЙОНА ОЗЕРА ПОЯНХУ С МИНЕРАЛАМИ ГОРНЫХ ПОРОД.....	87
6 ФОРМИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД РАЙОНА ОЗЕРА ПОЯНХУ.....	93
6.1 Генезис подземных вод района озера Поянху.....	93
6.2 Источники и процессы преобразования соединений азота в подземных водах района озера Поянху.....	97
6.3 Модель формирования химического состава подземных вод.....	106
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	114
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	116

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Водосборный бассейн озера Поянху, самого большого пресного водоема в Китае, представляет собой уникальную экосистему, которая является не только средой обитания редких видов растений, животных и птиц, но и важной частью хозяйственной жизни провинции Цзянси. В пределах изучаемой территории широко распространена сельскохозяйственная деятельность с применением обводнения, террасирования и выравнивания склонов для выращивания риса и других культур. Эти специфические черты природопользования влекут за собой изменение характера водообмена, что находит свое отражение в особенностях формирования химического состава и геохимической среды подземных вод. Кроме того применение удобрений и достаточно высокая плотность населения в регионе приводит к обогащению вод аномальными концентрациями некоторых химических элементов. Очевидно, что для сохранения самого большого пресного озера Китая и регулирования экологической обстановки в его водосборном бассейне необходимо детальное изучение всех компонентов экосистемы, в том числе и подземных вод зоны активного водообмена, которые зачастую являются единственным источником водоснабжения в сельской местности.

Однако при значительном объеме информации о химическом составе и режиме поверхностных вод района оз. Поянху, данные о подземных водах верхней гидродинамической зоны практически отсутствуют. В сложившейся ситуации всестороннее изучение химического состава подземных вод верхней гидродинамической зоны и условий его формирования является приоритетным направлением исследований для района оз. Поянху. Исследования в пределах рассматриваемой территории позволят не только оценить экологическое состояние подземных вод, но и обосновать роль водообмена в формировании их химического состава, а также внесут определенный вклад в развитие теории о геохимической эволюции системы вода–порода.

Объектами исследования являются пресные подземные воды зоны активного водообмена района оз. Поянху.

Целью работы является изучение химического состава подземных вод верхней гидродинамической зоны и условий его формирования под влиянием природных и антропогенных факторов в районе оз. Поянху.

Задачи исследования:

- изучить особенности химического состава подземных вод на основе данных, полученных в ходе полевых исследований;
- проанализировать степень насыщенности подземных вод основными минералами горных пород и обосновать роль водообмена в формировании вторичных гидрогенно-минеральных комплексов;
 - выявить основные загрязнители подземных вод и источники их поступления;
 - разработать модель формирования химического состава подземных вод зоны активного водообмена.

Исходные материалы и методы исследования. В основу работы положены материалы, полученные в результате гидрогеохимического опробования, проведенного в период с 2011 по 2015 гг. экспедициями Восточно-Китайского Технологического Университета (г. Наньчан), Китайского Геологического Университета (г. Пекин) и Наньчанского Университета (г. Наньчан) с участием автора. Всего было обработано 132 пробы подземных вод из бытовых колодцев, скважин и родников.

Измерение быстроменяющихся параметров среды производилось на точке пробоотбора. Аналитические исследования химического состава подземных вод проводились в аккредитованной Проблемной научно-исследовательской лаборатории гидрогеохимии Научно-образовательного центра «Вода» (Институт природных ресурсов, Томский политехнический университет) и лаборатории Китайского геологического университета методами титриметрии, ионной хроматографии, фотоколориметрии и масс-спектрометрии с индуктивно-

связанной плазмой. Содержание изотопов δD , $\delta^{18}O$ в подземных водах было проанализировано в лаборатории Восточно-Китайского Технологического Университета. Определение содержания изотопов $\delta^{15}N-NO_3^-$ и $\delta^{18}O-NO_3^-$ произведено в лаборатории Гентского университета, Бельгия (Isotope Bioscience Laboratory, ISOFYS) методом бактериальной денитрификации с использованием изотопного масс-спектрометра.

Расчет степени насыщенности подземных вод минералами осуществлялся методами равновесной термодинамики с использованием возможностей электронных таблиц MS Excel и программного комплекса HydroGeo, разработанного М.Б. Букаты.

Статистические расчеты производились в программных продуктах Statistica и MS Excel. Определение средних концентраций компонентов химического состава подземных вод проводилось с учетом закона распределения. В качестве критериев нормальности (или логнормальности) распределения в зависимости от значений коэффициентов эксцесса и асимметрии использовались критерии Шапиро-Уилка и Дэвида-Хартли-Пирсона. Функциональные зависимости между поведением компонентов определялись с помощью рангового коэффициента корреляции Спирмена.

Для оцифровки и построения карт и подготовки картографического материала к печати применялись программные комплексы ArcGIS и CorelDRAW.

В представленной работе формирование состава пресных подземных вод зоны активного водообмена изучено с позиций современных представлений об эволюционном развитии и самоорганизации системы вода–порода, развитых в работах С.Л. Шварцева. Такой подход дает возможность учитывать накопление химических элементов как в воде, так и в формирующейся вторичной минеральной фазе, а также позволяет оценивать влияние на формирование химического состава подземных вод одновременно естественных особенностей ландшафтно-климатической зоны, где расположен район исследований, и антропогенных факторов, учет которых особенно важен для района оз. Поянху ввиду широкого развития сельскохозяйственной деятельности и значительной плотности населения.

Личный вклад автора. Автор принимал непосредственное участие в сборе фактического материала, участвовал в полевых экспедициях, организованных Восточно-Китайским Технологическим Университетом и Наньчанским Университетом в период с 2013 по 2015 гг. и выполнил часть аналитических работ, а именно участвовал в определении содержания стабильных изотопов $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ и $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ методом бактериальной денитрификации. Полученные результаты обработаны и проанализированы автором самостоятельно с помощью указанных выше методов. В частности, автором изучены факторы формирования и основные особенности химического состава подземных вод, построены карты распределения компонентов химического состава по территории водосборного бассейна оз. Поянху, изучено фракционирование микрокомпонентов в природных водах, рассчитаны равновесия в системе вода–порода, выявлены основные источники загрязнения подземных вод и разработана модель формирования химического состава пресных подземных вод зоны активного водообмена в районе оз. Поянху.

Научная новизна. Впервые для изучаемой территории с помощью современных высокочувствительных методов анализа были получены данные о распространенности большого числа химических элементов в подземных водах района оз. Поянху. Изучено фракционирование микрокомпонентов. С помощью анализа стабильных изотопов $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ и $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ определены основные источники соединений азота в подземных водах и выделены основные участки, подверженные антропогенному загрязнению.

Современными методами физико-химических расчетов была оценена степень равновесия подземных вод с основными минералами водовмещающих горных пород. Изучена геохимия железа и его роль в формировании красноцветных кор выветривания и темноцветных почв района исследований.

Исследование формирования химического состава пресных подземных вод зоны активного водообмена с позиций геохимической эволюции системы вода–порода позволило обосновать типизацию подземных вод с учетом влияния на их химический состав как природных, так и антропогенных факторов, а также роль

водообмена в формировании химического состава подземных вод района оз. Поянху. В результате были выявлены главные механизмы и основные факторы, влияющие на химический состав подземных вод зоны активного водообмена, и разработана модель их формирования.

Защищаемые положения:

1. На территории исследований в зоне активного водообмена развиты $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ и $\text{HCO}_3\text{-Ca-Na}$ пресные подземные воды с минерализацией преимущественно до 500 мг/л, слабокислым и нейтральным характером среды, обедненные органическим веществом. При этом минерализация и характер среды изменяются в зависимости от типа ландшафта. Кроме того, локально подземные воды несут признаки современного техногенного загрязнения, выражающиеся в повышении содержания NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , K^+ , Na^+ , NH_4^+ , NO_2^- и увеличении минерализации.

2. Подземные воды, приуроченные к районам развития красноземов, равновесны с каолинитом и гидроксидами Fe, реже Al. Подземные воды, приуроченные к районам распространения черных почв, равновесны с монтмориллонитами и частично с иллитом и каолинитом. В условиях глеевой геохимической обстановки они насыщаются сидеритом, дафнитом, нонтронитом. При этом воды выделенных типов неравновесны с первичными минералами вмещающих пород, что свидетельствует о равновесно-неравновесном характере системы вода–порода.

3. Формирование химического состава исследуемых подземных вод контролируется характером водообмена и временем взаимодействия в системе вода–порода. На активно осваиваемых территориях сельскохозяйственная деятельность приводит к замедлению водообмена и увеличению времени взаимодействия воды с горными породами, что обеспечивает смену геохимической обстановки и типа вторичного минералообразования.

Практическая значимость. Материалы диссертационного исследования могут служить базой для создания методики экологической оценки состояния подземных вод зоны активного водообмена. Данные о химическом составе

подземных вод района оз. Поянху могут быть использованы для разработки проекта охраны самого большого пресного озера Китая и его водосборной территории от загрязнения. Дальнейшее применение методики, основанной на анализе стабильных изотопов $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ и $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ и впервые опробованной на территории водосборного бассейна оз. Поянху автором, позволит более эффективно организовать мониторинг экологического состояния природных вод района исследований.

Материалы представленного исследования использовались при выполнении работ по гранту РФФИ 14-05-31267 мол-а «Физико-химическое моделирование процессов вторичного минералообразования в системе вода-порода в различных ландшафтно-климатических условиях» (2014–2015 гг., руководитель Е.А. Солдатова) и гос. заданию «Наука» № 5.1931.2014/к «Геохимия элементов-гидролизатов в гумидных областях как основа совершенствования технологий водоподготовки» (2014–2015 гг., руководитель С.Л. Шварцев).

Апробация результатов работы. По теме диссертации подготовлено и опубликовано 12 работ, из них 4 статьи в журналах, включенных в Перечень рецензируемых научных журналов и изданий ВАК, в том числе 3 – в журналах, входящих в международные реферативные базы данных Web of Science и Scopus. Отдельные части диссертационного исследования представлены на следующих международных и всероссийских конференциях и симпозиумах: Международный научный симпозиум студентов и молодых ученых имени академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр» (2013, 2014, 2015 гг., г. Томск), Всероссийский форум с международным участием «Развитие минерально-сырьевой базы Сибири: от В.А. Обручева, М.А. Усова, Н.Н. Урванцева до наших дней» (2013 г., г. Томск), Всероссийская конференция молодых ученых «Современные проблемы геохимии» (2013 г., г. Иркутск), International conference on Agricultural and Biosystem Engineering (2014 г., г. Пекин), XXI Совещание по подземным водам Сибири и Дальнего Востока (2015 г., г. Якутск), II Всероссийская научная конференция с международным участием «Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами» (2015 г.,

г. Владивосток), Всероссийская конференция с международным участием «Современные проблемы гидрогеологии, инженерной геологии и гидрогеоэкологии Евразии» (2015 г., г. Томск).

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 6 глав и заключения. Объем работы составляет 132 страницы, включая 43 рисунка, 15 таблиц и список литературы из 130 наименований.

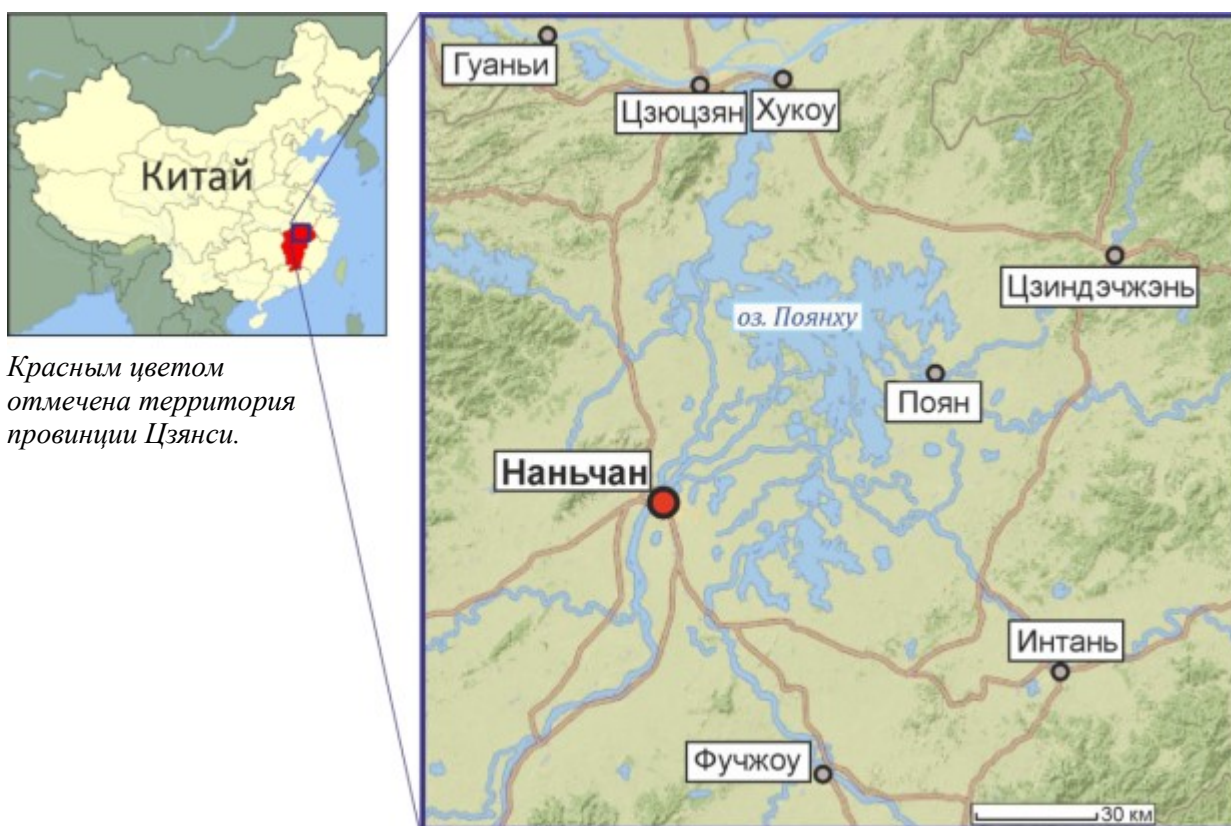
Благодарности. Автор выражает глубокую признательность своему научному руководителю, д.г.-м.н., профессору С.Л. Шварцеву, за его внимание, советы и требовательность, проявленную при руководстве диссертационной работой, и за неоценимую помощь в налаживании сотрудничества с коллегами из КНР. Автор искренне благодарен к.г.-м.н. Н.В. Гусевой, за ее поддержку, помощь в организации исследований и внимание к данной работе. За любезно предоставленные данные, организацию и проведение полевых и аналитических работ автор признателен коллегам из Восточно-Китайского Технологического Университета и Китайского Геологического Университета, в особенности профессорам Сунь Чжансюэ, Ван Гуансаю и Гао Баю, а также коллективу ПНИЛ гидрогеохимии НОЦ «Вода», в особенности И.С. Мазуровой. За ценные советы, конструктивные идеи и объективную критику автор выражает благодарность к.г.-м.н., доценту Ю.Г. Копыловой, к.г.-м.н., доценту А.А. Хващевской, д.г.-м.н., профессору В.К. Попову, д.г.н., профессору О.Г. Савичеву, к.г.-м.н. М.В. Шалдыбину, д.х.н. Б.Н. Рыженко, к.г.-м.н. Л.В. Замана. Автор выражает свою признательность сотрудникам кафедры гидрогеологии, инженерной геологии и гидрогеоэкологии за помощь, оказанную на протяжении выполнения диссертационной работы. Также автор искренне благодарен своей семье за моральную поддержку и безграничное терпение.

1 ПРИРОДНЫЕ УСЛОВИЯ И ОСНОВНЫЕ СОЦИАЛЬНО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РАЙОНА ОЗЕРА ПОЯНХУ

1.1 Географическое и административное положение района

Район исследований находится в юго-восточной части Китая на севере провинции Цзянси и представляет собой часть водосборного бассейна оз. Поянху, непосредственно прилегающую к озеру (рис. 1).

Провинция Цзянси граничит с севера с провинциями Хубэй и Аньхой, с юга – с провинцией Гуандун, с запада – с провинцией Хунань и с востока – с провинциями Чжэцзян и Фуцзянь. Территория ее протянулась приблизительно на 650 км с севера на юг и на 500 км с востока на запад и покрывает площадь 171 041 км² [Geological memoirs..., 1984; Цзянси. Википедия..., 2013]. Административным центром является город Наньчан с населением около 2,6 млн человек, расположенный на реке Ганьцзян в непосредственной близости от озера Поянху.



Красным цветом отмечена территория провинции Цзянси.

Рисунок 1 – Карта-схема расположения района исследований [MapMaker Interactive]

Озеро Поянху относится к бассейну р. Янцзы и является основной его гидрологической подсистемой, служащей естественным регулятором стока. Оно расположено в среднем течении р. Янцзы на ее правом берегу и соединяется с рекой через протоку в районе уездного города Хукоу (рис. 1). Водосборный бассейн оз. Поянху занимает большую часть провинции Цзянси, его площадь составляет порядка 162 225 км² [Feng Lian et al., 2011].

Следует отметить, что оз. Поянху является самым крупным пресным озером Китая. Его долина представляет собой одно из уникальнейших водно-болотных угодий мира. В течение сухого сезона открытые площади его поймы становятся местом обитания для редких видов перелетных птиц, зимующих здесь.

1.2 Социально-экономические условия района и их влияние на экологическое состояние водных ресурсов

Население провинции Цзянси составляет порядка 45,2 млн человек (по данным на 2013 год [Jiangxi. Wikipedia..., 2015]) при средней плотности населения порядка 270 чел/км², при этом в крупных городских агломерациях плотность населения возрастает до нескольких тысяч человек на км² [China: Administrative Division..., 2015]. Одной из наиболее развитых и густозаселенных территорий является район вокруг озера Поянху, который имеет длительную историю хозяйственного освоения. По состоянию на 2008 год, здесь проживало порядка 48 % всего населения провинции – более 21 млн человек. При этом сельское население преобладало, насчитывая порядка 13 млн человек. Однако следует отметить, что в изучаемом районе наблюдается устойчивый рост уровня урбанизации [Michishita et al., 2012].

Человечество осваивает этот регион более 5 тыс. лет. Основное занятие населения – сельское хозяйство. Преобладающим видом деятельности является растениеводство, животноводство составляет лишь 30 % от общего объема сельскохозяйственного производства, и в основном представлено свиноводством и разведением домашней птицы. Развито также выращивание разнообразных водных организмов, растений, рыб и др. [Провинция Цзянси, 2012–2014]. Обширные аллювиальные равнины, окаймляющие озеро Поянху, а также равнины

в долинах питающих его рек, особенно в низовьях рр. Ганьцзян и Фухэ, делают эту территорию одним из важнейших сельскохозяйственных регионов не только в провинции Цзянси, но и в Китае в целом. В частности здесь широко развито выращивание риса, по его урожаю провинция занимает третье место в Китае [Провинция Цзянси, 2012–2014]. Также здесь выращивают рапс, кунжут, джут, чай, табак, сахарный тростник, рами и другие культуры. И как в типично сельскохозяйственном регионе обширные территории здесь орошаются и обводняются. Так, в низовьях рр. Ганьцзян и Фухэ орошаются площади более 10 000 га [Ye Xuchun et al., 2013]. В результате сельскохозяйственной деятельности на равнинах естественные ландшафты практически полностью изменены человеком.

Помимо сельскохозяйственной деятельности в районе исследований последние годы активно развивается промышленное производство. *Основные виды производств, размещенные в окрестностях озера:* автомобилестроение, пищевая промышленность, производство фото-, электротехники, электроники и программного обеспечения, целлюлозно-бумажная промышленность, самолетостроение, легкая промышленность, производство медицинского оборудования и фармацевтических препаратов, производство стройматериалов [Dong Yanyan, 2010]. Кроме того в провинции Цзянси находится одно из крупнейших предприятий Китая по производству вольфрама, также провинция поставляет треть всей меди Китая [Провинция Цзянси, 2012–2014]. Следует также упомянуть о городе Цзиндэчжэнь, возникшем на месте разработок каолинита и являющимся центром производства высококачественного фарфора.

Возрастающие темпы урбанизации, высокая плотность населения и особенности хозяйственной деятельности в регионе повлияли на объемы потребления водных ресурсов и сброса сточных вод, что привело как к сокращению запасов пресных вод, так и к изменению их режима и химического состава.

С 1954 по 1998 гг. поверхность озера Поянху уменьшилась на 25 %, запасы пресной воды на 22 %. Одной из причин сокращения водных ресурсов была

растущая потребность в воде промышленности и сельского хозяйства. С другой стороны сокращение водных ресурсов происходило и в результате работ по мелиорации и рекультивации земельных угодий в окрестностях озера [Yan Dan et al., 2013]. В результате неконтролируемой мелиорации, сельскохозяйственной деятельности, вырубки лесов и мероприятий по их восстановлению изменился состав растительности, что в свою очередь привело к эрозии и опустыниванию окружающих озеро территорий. Площадь почв, подверженных эрозии, на 2011 г. составляла $352 \cdot 10^4$ га (21,5 % от площади водосбора), площадь земель, подверженных опустыниванию – 38 900 га, из них 10 000 га являлись сельскохозяйственными угодьями [Yan Banguou et al., 2011]. Те же причины, вероятно, могли привести к увеличению в начале XXI века частоты таких катастрофических явлений как наводнения и засухи в районе оз. Поянху [Guo Jiali et al., 2011], поскольку неконтролируемая мелиорация и рекультивация земельных угодий в совокупности с вырубкой лесов затрудняют регулирование водного стока и изменяют режим подземных и поверхностных вод.

Важным фактором, влияющим на ухудшение экологического состояния водных ресурсов, как в исследуемом регионе, так и в Китае в целом, является значительный объем загрязнений, которые поступают в воду в результате промышленной и сельскохозяйственной деятельности и сброса бытовых сточных вод. По данным на 2011 г. годовой объем загрязнений, вносимых в оз. Поянху, составил $2,52 \cdot 10^7$ т, среди них общий азот составляет 168,6 т, общий фосфор – 12,9 т [Yan Banguou et al., 2011]. До начала 1990-х гг. в Китае более 90 % промышленных стоков сбрасывалось непосредственно в водоемы, около 90 % городов не имели централизованных систем канализации. В течение следующих 20 лет объем промышленных сточных вод снизился, однако значительно вырос объем сброса бытовых сточных вод, несмотря на то, что к 2004 г. обеспеченность городов централизованными системами канализации выросла на 20 %. Хотя благоустроенность городских территорий Китая продолжает расти, в старых городских районах бытовые стоки нередко поступают напрямую в реки, каналы и

другие водоемы [Фортыгина, 2008], отсутствуют централизованные системы канализации и в сельской местности.

1.3 Климат

Район исследований расположен в зоне влияния восточно-азиатского муссона и относится к провинции субтропического влажного климата. Среднегодовая температура воздуха составляет порядка $17,5^{\circ}\text{C}$ [Ye Xuchun et al., 2013], разница температур между северной и южной частями составляет приблизительно $5,5^{\circ}\text{C}$, максимальная среднегодовая температура ($19,2^{\circ}\text{C}$) зафиксирована в 2007 г. [Yan Dan et al., 2013]. Регион характеризуется обильными осадками, выпадающими в основном в виде дождей. Среднегодовое количество осадков колеблется от 1400 до 2400 мм/год [Wang Qi et al., 2014], среднегодовые значения суммарной испаряемости изменяются в пределах от 700 до 1400 мм/год в зависимости от типа растительности и ландшафта [Li Xianghu, Zhang Qi, 2011]. На рисунке 2 представлены изменения количества осадков и суммарной испаряемости в течение года, основанные на усреднение данных за период 1960–2007 гг.

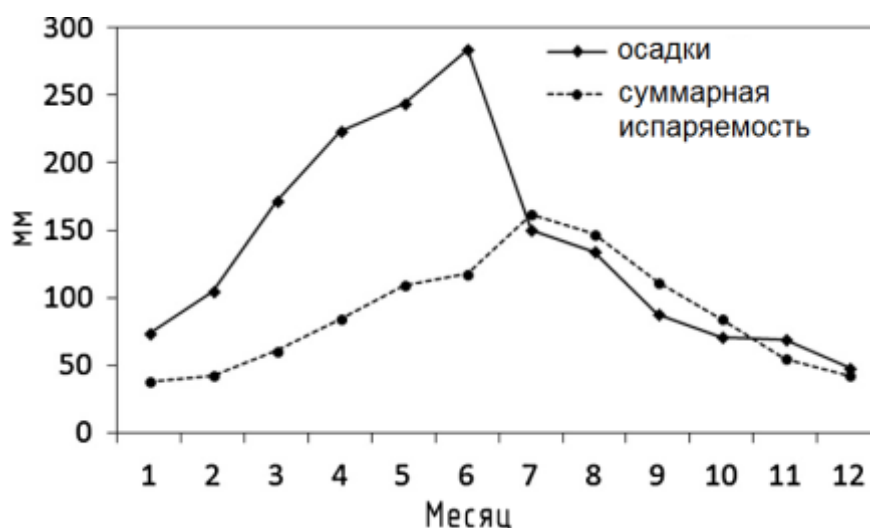


Рисунок 2 – Распределение осадков и суммарной испаряемости на территории водосбора оз. Поянху в течение года [Ye Xuchun et al., 2013]

Влажный сезон в районе исследований продолжается с марта по июнь. В это время обильные дожди обеспечивают большой объем поверхностного стока в оз. Поянху. С июля по сентябрь количество осадков резко снижается, эти месяцы характеризуются самыми высокими значениями суммарной испаряемости

за год. Приблизительно с сентября в регионе устанавливается сухой сезон, который длится до февраля, в этот период поверхностный сток очень низок. Также следует отметить, что в период с июня по октябрь суммарная испаряемость, пусть и незначительно, но превышает количество осадков.

1.4 Рельеф

Рельеф водосборного бассейна оз. Поянху достаточно разнообразен (рис. 3) – от горных массивов максимальной высотой до 2200 м над уровнем моря, где располагаются истоки рек, питающих озеро, до аллювиальных равнин, расположенных в пониженных участках, преимущественно в долинах рек [Li Xianghu et al., 2011; Ye Xuchun et al., 2013]. Само озеро Поянху расположено в пределах депрессии с крайне низкими абсолютными отметками, наименьшая из которых составляет 32 м над уровнем моря [Li Xianghu et al., 2011]. Обширная озерно-аллювиальная равнина в пойме оз. Поянху сформирована в основном донными осадками, которые приносят реки, впадающие в озеро.

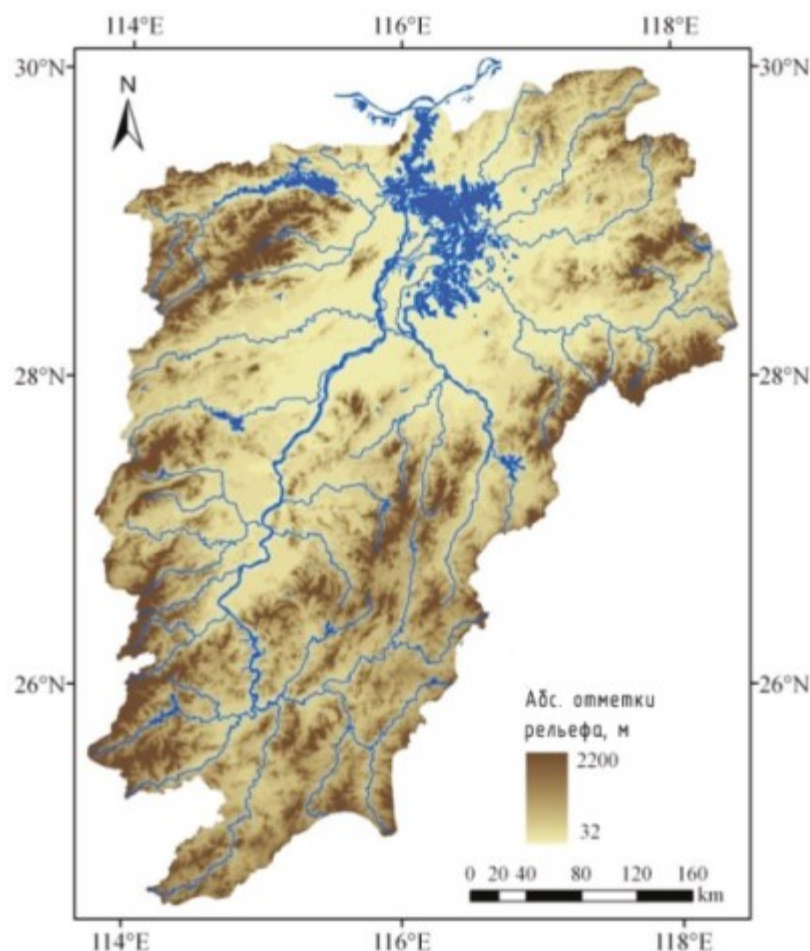


Рисунок 3 – Рельеф водосборного бассейна оз. Поянху [Li Xianghu et al., 2011]

Главные горные массивы расположены на периферии водосборного бассейна: на северо-востоке – это горы Хуайюйшань, на востоке – горы Уишань, на юге – горы Дагэнлин и Цзюляньшань, на западе – хребет Лосяшань, на северо-западе – хребты Муфушань и Цзюлиншань. Горы и холмы занимают 78 % площади бассейна, и лишь 22 % территории занимают равнины [Цзянси. Российско-Китайское...]. Однако поскольку район исследований приурочен непосредственно к оз. Поянху, здесь преобладает равнинный и холмистый рельеф, а в непосредственной близости от озера доминирует низинный рельеф.

1.5 Гидрология

Как уже было сказано выше, водосборный бассейн оз. Поянху относится к бассейну р. Янцзы и служит для нее регулятором стока. Основными водоемами и водотоками, определяющими гидрологический режим в районе исследований, помимо р. Янцзы, являются само оз. Поянху и пять питающих его рек – Ганьцзян, Фухэ, Синьцзян, Жаохэ и Сюшуй. В таблице 1 приведены основные характеристики главных рек водосборного бассейна оз. Поянху. Всего в провинции насчитывается более 2400 больших и малых рек общей протяженностью 18 400 км, из них более 160 не пересыхают в сухой сезон [Цзянси, Российско-Китайское...].

Таблица 1 – Характеристика основных рек водосборного бассейна оз. Поянху [Liu Xiao-zhi et al., 2011]

Название реки	Гидрологическая станция	Площадь бассейна, км ²	Длина реки, км	Годовой сток, 10 ⁸ м ³
Ганьцзян	Вайчжоу	80948	751	678,9
Фухэ	Лицзяду	15811	349	126,2
Синьцзян	Мейган	15535	312	177,5
Сюшуй	Цюцзин	9914	148	88,4
Жаохэ	Хушань	6374	313	70,8

Среднегодовой сток рек водосборного бассейна оз. Поянху составляет порядка 149 400 млн м³ (16,7 % от среднегодового стока с водосборного бассейна р. Янцзы) [Dong Yanyan, 2010]. Истоки рек располагаются на восточной,

южной и западной границах провинции Цзянси, в горах, окружающих водосборный бассейн оз. Поянху. Гидравлический градиент соответственно снижается по направлению течения рек от горных районов к равнинам, окаймляющим оз. Поянху [Ye Xuchun et al., 2013].

Крупнейшей из рек водосбора оз. Поянху является р. Ганьцзян, среднегодовой сток которой составляет $678,9 \cdot 10^8 \text{ м}^3$ (табл. 1), что соответствует 45 % от объема всего речного стока в оз. Поянху. Площадь ее бассейна – 80 948 км² (более 50 % от общей площади водосбора оз. Поянху), протяженность – порядка 751 км.

Территория в окрестностях озера, как уже упоминалось, подвержена влиянию восточно-азиатского муссона, в результате чего сток рек в течение года распределяется крайне неравномерно (рис. 4). На протяжении сезона дождей он максимален и составляет около 63 % ~ 79 % от годового объема стока водосборного бассейна оз. Поянху [Liu Xiao-zhi et al., 2011].

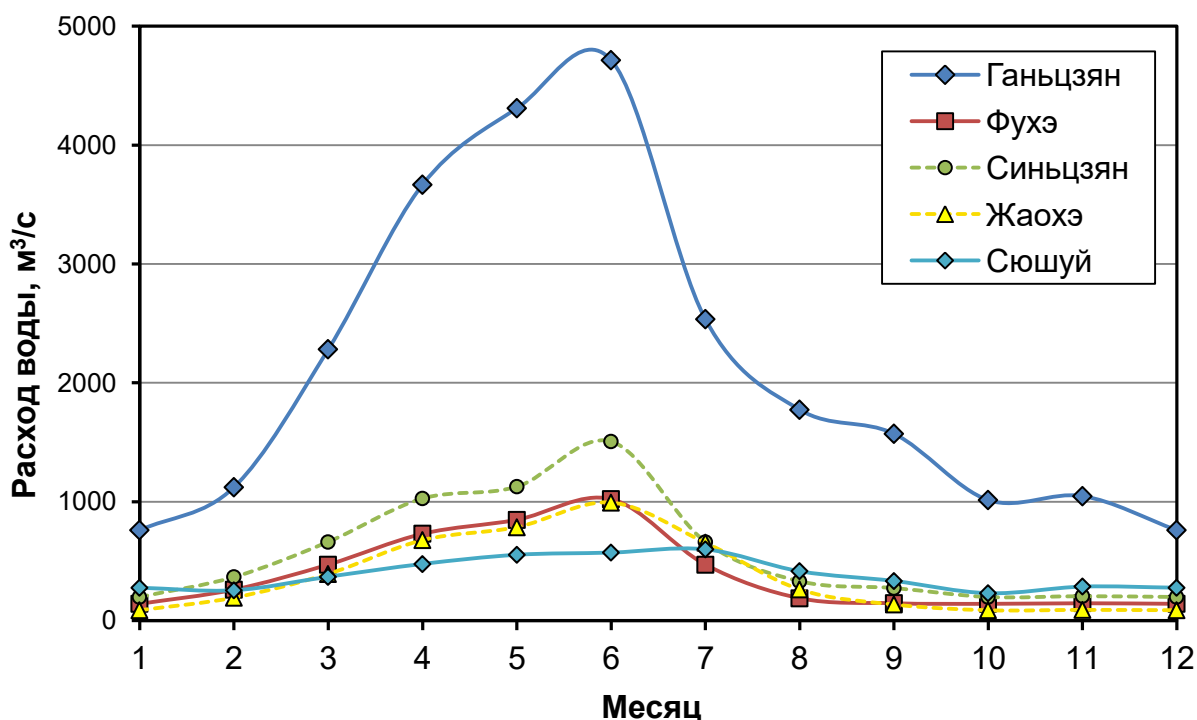


Рисунок 4 – Гидрографы основных рек водосборного бассейна оз. Поянху

Что касается самого озера Поянху, средний уровень воды в нем составляет 12,9 м [Dong Yanyan, 2010; Wu Long-hua et al., 2011]. Однако в соответствии с годовым циклом осадков, диапазон изменения уровня в течение года достаточно

велик (в среднем от 9,8 до 15,4 м [Wu Long-hua et al., 2011]). Соответственно, площадь водной поверхности и объем воды в озере также значительно меняется в зависимости от колебаний уровня воды. Во время сезона дождей, когда уровень воды в озере повышается, пойма затапливается, формируя тем самым обширную водную поверхность; в сухой сезон уровень воды понижается и береговая линия отступает, обнажая пойму, что приводит к сокращению площади водной поверхности. В месяцы с максимальным речным стоком объем воды в озере увеличивается в 7–11 раз по сравнению с маловодными месяцами [Wang Hongdao, 1987]. Также объем питания озера значительно варьируется от года к году. Наибольший зафиксированный уровень воды – 22,6 м (31.07.1998 г., гидрологическая станция Хукоу) – соответствует площади водной поверхности приблизительно равной 4 070 км² и объему воды порядка 320*10⁸ м³, в то время как наименьший уровень – 5,9 м (06.02.1963 г., гидрологическая станция Хукоу) – соответствует площади 146 км² и объему воды 4,5*10⁸ м³ [Wu Long-hua et al., 2011].

Следует подчеркнуть, что поскольку оз. Поянху является основной гидрологической подсистемой бассейна р. Янцзы, оно характеризуется тесной гидравлической связью с ней. Поэтому годовые колебания уровня воды в озере в течение влажного и сухого сезона зависят не только от количества осадков и объема речного стока в озеро, но и от уровня воды в р. Янцзы. В сезон дождей сток рек бассейна оз. Поянху увеличивается, повышая тем самым уровень воды в южной части озера, который тем самым становится выше уровня воды в северной его части. Поэтому на протяжении влажного сезона в озере преобладают направление течения с юга на север, что способствует разгрузке озерных вод в р. Янцзы. С июля по сентябрь, количество осадков резко сокращается и сток рек закономерно уменьшается, что ведет к снижению уровня воды в южной части озера. В это же время уровень воды в р. Янцзы увеличивается, достигая максимума в середине–конце лета. В этот период направление течения воды изменяется, происходит разгрузка вод р. Янцзы

в оз. Поянху, в результате чего уровень воды в северной и южной частях озера выравнивается [Dong Yanyan, 2010; Feng Lian et al., 2011].

1.6 Растительный и почвенный покров

Часть района исследований, непосредственно примыкающая к оз. Поянху и дельтам основных рек, представляет собой водно-болотную экосистему. Данная экосистема несет черты как наземной, так и водной экосистемы и характеризуется постоянным изменением границы суша–вода [Lei Sheng et al., 2011], чему способствует, помимо сезонных и годовых колебаний уровня воды в озере, обильное накопление донных осадков в дельтах рек, питающих озеро. Таким образом, по классификации А.И. Перельмана эту территорию следует отнести к аквально-супераквальным ландшафтам [Перельман, 1999]. Постоянные изменения положения береговой линии ведут к формированию разнообразных зон растительности [Zhao Xi et al., 2011]. Наиболее характерными компонентами данного ландшафта являются высокая многолетняя растительность на сезонно изменяющихся прибрежных участках рек, средняя и низкая многолетняя растительность низменных участков по берегам озера, погруженные и выходящие на водную поверхность укорененные на дне макрофиты, а также мелководные и сезонно обнажающиеся участки поймы, илистые или песчаные [Wang Lin et al., 2012].

Пики роста растительности в пределах аквально-супераквальных ландшафтов приходятся на май и ноябрь, затухание вегетации – на август и февраль, это связано не только с особенностями самой вегетации и сезонными изменениями климатических условий, но и с колебанием уровня воды в оз. Поянху. В период с марта по май, на ранней стадии вегетации площадь распространения растительности быстро возрастает, достигая максимума в конце апреля – начале мая, это период наиболее активного развития растительность в году. В этот период рост растительности положительно коррелирует с повышением уровня воды в озере. С конца мая по середину августа с ростом уровня воды увеличивается площадь водной поверхности, постепенно затапливаются пойменные луга. С середины августа до начала сентября площадь

распространения растительности снова сокращается до минимума, и площадь распространения растительности имеет отрицательную корреляцию с уровнем воды. После сезона дождей, с начала сентября по середину ноября, с понижением уровня воды вновь обнажается пойма, постепенно растет площадь распространения растительности, достигая второго максимума в году в середине – конце ноября. В этот период площадь лугов характеризуется сильной отрицательной корреляцией с уровнем воды. После середины ноября начинается период увядания и вегетация в пределах водно-болотных угодий в окрестностях оз. Поянху сокращается. С января по февраль площадь распространения растительности снижается, достигая минимума в конце февраля [Lei Sheng et al., 2011]. Общий вес биомассы водно-болотной экосистемы оз. Поянху составляет порядка $2,1 \cdot 10^9$ кг [Wang Qing, Liao Jingjuan, 2010].

Помимо акважно-супераквальных естественные ландшафты водосбора оз. Поянху представлены влажными субтропическими лесами, а также лесолуговыми и луговыми ландшафтами. Леса сохранились главным образом в горных районах. К типичным видам растительности региона относятся вечнозеленые широколиственные, хвойные, смешанные и бамбуковые леса, кустарник и травянистая растительность на горных склонах, а также болота [Jiangxi sustainable..., 2010]. Однако под влиянием хозяйственной деятельности естественная растительность на больших площадях замещена вторичными смешанными лесами с участием хвойных и зарослями кустарников, согласно Е.А. Фортыгиной [Фортыгина, 2004] такие ландшафты относятся к вторично-производным.

Еще одной отличительной особенностью естественных ландшафтов является развитие красноцветных каолинистых кор выветривания с примесью гидроксидов Fe, реже Al [Hong Hanlie et al., 2010]. Согласно классификации почв Продовольственной и сельскохозяйственной организации Объединенных Наций (ФАО) естественные почвы района исследований относятся к железистым акрисолям (*Ferric Acrisols*), и реже к типичным акрисолям (*Orthic Acrisols*), с сопутствующими им литосолями (*Lithosols*) [Мировая коррелятивная..., 2007,

FAO soils portal..., 2016]. В свою очередь акрисоли приблизительно соответствуют желтоземам [Ковда, 1988]. Однако согласно современной классификации почв Китая [Huang Lai-Ming et al., 2015; Gong Zi-tong et al., 2003] естественные почвы, развитые в районе исследований, относятся к удиковым ферросолям (*Udic Ferrosols*), т.е. красноземам [Ковда, 1988]. Лишь в северо-западной части района исследований, представленной гористым рельефом, встречаются удиковые камбисоли (*Udic Cambisols*) [Huang Lai-Ming et al., 2015; Gong Zi-tong et al., 2003], аналогом которых согласно классификации почв России являются буроземы [Классификация и диагностика..., 2004]. Присутствие в составе кор выветривания и почвенного покрова исследуемой территории гидроксидов Fe и Al придает им красноватый и красновато-бурый оттенок. Далее в тексте естественные ландшафты, в пределах которых развиты подобные красные и красно-бурые коры выветривания и почвы, будут называться ландшафтами с преобладанием *красноземов* (рис. 5а, б).

Значительную часть территории в районе оз. Поянху, в особенности в долине озера и поймах рек, занимают техногенно-измененные сельскохозяйственные ландшафты, или агроландшафты [Перельман, 1999] (рис. 5б), испытывающие сильные площадные трансформации. Поскольку население осваивает данный регион в течение нескольких тысячелетий, большая часть лесов вырублена, земля распахана под рисовые поля и для выращивания других культур, широко развито орошение и обводнение полей, террасирование с обводнением. Изменение характера водообмена, вызванное выращиванием риса и других культур, требующих обводнения сельскохозяйственных угодий, привело к формированию ландшафтов, имеющих иной облик, по сравнению с естественными.



Рисунок 5 – Ландшафты провинции Цзянси: а. Естественные ландшафты с преобладанием красноземов; б. Техногенно-измененные агроландшафты с преобладанием черных почв



Рисунок 6 – Почвенные профили красноземов и рисовых почв округа Цзиньсянь (провинция Цзянси) [Huang Lai-Ming et al., 2015]

Темные почвы, формирующиеся под влиянием сельскохозяйственной деятельности, не имеют красного оттенка, столь характерного для естественных почв района исследований. Антропогенно-преобразованные почвы района исследований в соответствии с современной классификации почв Китая [Huang

Lai-Ming et al., 2015; Gong Zi-tong et al., 2003] отнесены к стагниковым антросолям (*Stagnic Anthrosols*). Согласно международной номенклатуре почв ФАО [Мировая коррелятивная..., 2007, FAO soils portal..., 2016] эти почвы отнесены к темным вертисолям (*Pellic Vertisols*), или, иначе, к черным монтмориллонитовым почвам по терминологии В.А. Ковды [Ковда, 1973]. Наибольшим распространением среди антропогенно-преобразованных почв пользуются так называемые рисовые почвы (*paddy soils*, рис. 6) или акваземы, согласно российской таксономии почв [Классификация и диагностика..., 2004], сформировавшиеся в результате обводнения обширных территорий. Техногенно-измененные ландшафты, к которым приурочены антропогенно-преобразованные почвы темного цвета, далее будут называться агроландшафтами с преобладанием *черных почв*.

2 ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ И ГИДРОГЕОЛОГИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ РАЙОНА

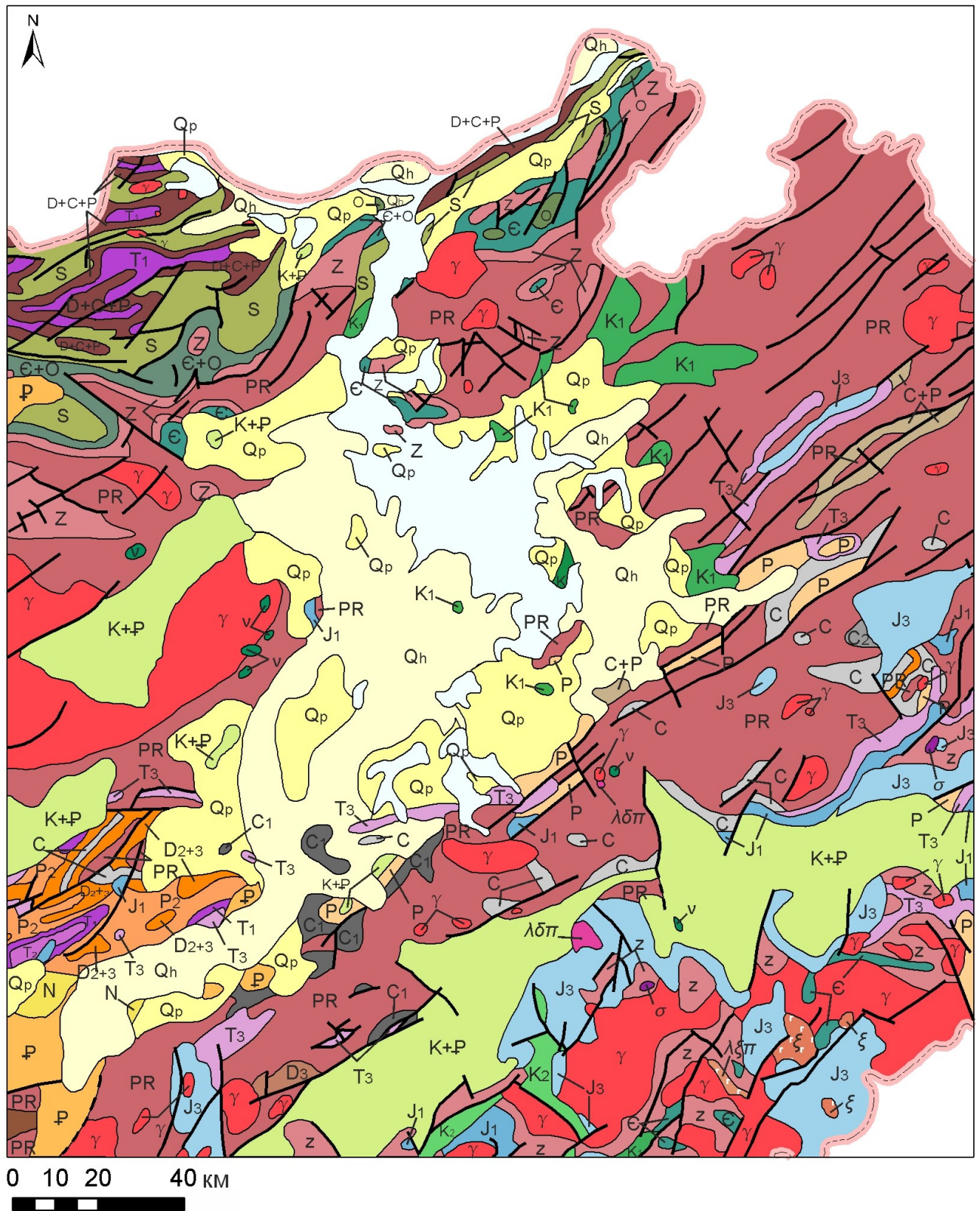
2.1 Геологические условия

Район исследований расположен в пределах двух тектонических блоков. Северная часть относится к юго-восточной окраине Южно-Китайской древней платформы, южная – к Катазитской складчато-покровной системе, сформировавшейся в позднекаледонскую эпоху тектогенеза. Между этими структурами, как результат их столкновения, сформировался тектонический пояс Ганьхан [Yu Xinqi et al., 2006], протянувшийся с северо-востока на юго-запад по территории провинции Цзянси.

В геологическом строении района исследований участвуют образования всех геологических систем. Коренные породы, слагающие окружающие озеро горные массивы и относительно возвышенные территории, представлены в основном алевролитами, аргиллитами, сланцами, туфогенными песчаниками, туффитами, роговиками и полимиктовыми конгломератами протерозойского возраста, прорванными гранитоидами и изредка магматическими породами основного состава (рис. 7).

Следует отметить, что провинция Цзянси характеризуется широким развитием магматических пород. Здесь распространены ультраосновные, основные породы, породы среднего, средне-кислого и кислого состава, а также щелочные породы. Особое место занимают породы кисло-среднего и кислого состава, широко распространены гранитоиды [Geological memoirs..., 1984]. Происхождение и состав магматических пород весьма разнообразны, некоторые из них сформировались в результате дифференциации и кристаллизации магмы, поступившей из верхней мантии, другие образовались в результате анатексиса, т.е. переплавления и трансформации материала земной коры [Geological memoirs..., 1984]. В районе исследований из магматических пород представлены перидотиты, пироксениты, амфиболиты, диориты, габбро, габбро-диабазы, сиениты. Однако наибольшим распространением пользуются породы кислого состава, обширные выходы которых приурочены к тектоническому поясу Ганьхан

в северо-восточной и южной частях района исследований, а также к западу от оз. Поянху (рис. 7).



Карта составлена сотрудниками Бюро геологоразведки и разработки минеральных ресурсов провинции Цзянси [The geological map..., 1996]

Рисунок 7 – Геологическая карта района исследований
Условные обозначения приведены на следующей странице

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

ЧЕТВЕРТИЧНЫЙ	<div style="background-color: #ffffcc; border: 1px solid black; padding: 2px; margin-bottom: 2px;">Q_h</div> <div style="background-color: #ffffcc; border: 1px solid black; padding: 2px; margin-bottom: 2px;">Q_p</div> <div style="background-color: #ffcc00; border: 1px solid black; padding: 2px; margin-bottom: 2px;">N</div> <div style="background-color: #ff9900; border: 1px solid black; padding: 2px; margin-bottom: 2px;">P</div> <div style="background-color: #ccff99; border: 1px solid black; padding: 2px; margin-bottom: 2px;">K+P</div>	<p>Q_h Голоцен. Пылеватые глины, суглинки, песок, гравий</p> <p>Q_p Плейстоцен. Красноцветная кора выветривания. Песчанистый гравий, глинистый гравий, гравий, суглинки, красноцветные глины, илы</p> <p>N Неоген. Аргиллиты, алевролиты, мелкозернистые песчаники, известковые песчаники. Прослой гипса и горючих сланцев</p> <p>P Палеоген. Пылеватые аргиллиты, алевролиты, мелкозернистые песчаники, мергели. Вкрапления гипса, ангидрита, глауберита, пирита</p> <p>K+P Нерасчлененные отложения мела и палеогена</p>			
МЕЛ	<div style="background-color: #99ff99; border: 1px solid black; padding: 2px; margin-bottom: 2px;">K₂</div> <div style="background-color: #99ff99; border: 1px solid black; padding: 2px; margin-bottom: 2px;">K₁</div> <div style="background-color: #009966; border: 1px solid black; padding: 2px; margin-bottom: 2px;">K</div>	<p>K₂ Нижний отдел. Красноцветные песчаники, алевролиты, аргиллиты, красноцветные песчаные конгломераты, известковые породы</p> <p>K₁ Верхний отдел. Песчаники, алевролиты, красноцветные аргиллиты, известковые породы, базальты и туфы в основании</p> <p>K Нерасчлененные отложения мела</p>	КАРБОН	<div style="background-color: #c0c0c0; border: 1px solid black; padding: 2px; margin-bottom: 2px;">C+P</div> <div style="background-color: #cccccc; border: 1px solid black; padding: 2px; margin-bottom: 2px;">C₂</div> <div style="background-color: #cccccc; border: 1px solid black; padding: 2px; margin-bottom: 2px;">C₁</div> <div style="background-color: #cccccc; border: 1px solid black; padding: 2px; margin-bottom: 2px;">C</div>	<p>C+P Нерасчлененные отложения карбона и перми</p> <p>C₂ Средний отдел. Доломиты, доломитизированные известняки, включения кремнистых конкреций</p> <p>C₁ Нижний отдел. Пелитовые известняки, массивные известняки, органогенно-обломочные известняки, доломиты, мергели, угленосные толщи, песчаные конгломераты, алевролиты, аргиллиты, сланцы, кварцевые песчаники. Локально развиты туффиты, средние и кислые лавы, содержащие халькопиритовую минерализацию</p> <p>C Нерасчлененные отложения карбона</p>
ЮРА	<div style="background-color: #99ccff; border: 1px solid black; padding: 2px; margin-bottom: 2px;">J₃</div> <div style="background-color: #0099cc; border: 1px solid black; padding: 2px; margin-bottom: 2px;">J₁</div>	<p>J₃ Верхний отдел. Песчаники, алевролиты, аргиллиты, известковые аргиллиты и алевролиты, конгломераты, песчаные конгломераты</p> <p>J₁ Нижний отдел. Песчаники, алевролиты, аргиллиты</p>	ДЕВОН	<div style="background-color: #cc9966; border: 1px solid black; padding: 2px; margin-bottom: 2px;">D₃</div> <div style="background-color: #996633; border: 1px solid black; padding: 2px; margin-bottom: 2px;">D₂₊₃</div> <div style="background-color: #993333; border: 1px solid black; padding: 2px; margin-bottom: 2px;">D+C+P</div>	<p>D₃ Верхний отдел. Кварцевые песчаники, сланцы, песчаные сланцы, известковые сланцы, мергели</p> <p>D₂₊₃ Нерасчлененные отложения среднего и нижнего отделов. Кварцевые конгломераты, песчаники, кварцевые песчаники, алевролиты, туффиты, сланцы, песчаные сланцы, известковые сланцы, известковые доломиты, кремнистые доломиты, доломитизированные известняки, мергели. Локальная пиритизация</p> <p>D+C+P Нерасчлененные отложения девона, карбона и перми</p>
ТРИАС	<div style="background-color: #cc99cc; border: 1px solid black; padding: 2px; margin-bottom: 2px;">T₃</div> <div style="background-color: #cc66cc; border: 1px solid black; padding: 2px; margin-bottom: 2px;">T₂</div> <div style="background-color: #cc33cc; border: 1px solid black; padding: 2px; margin-bottom: 2px;">T₁</div>	<p>T₃ Верхний отдел. Конгломераты, песчаники, алевролиты, аргиллиты с прослоями углеродсодержащих аргиллитов и углей</p> <p>T₂ Средний отдел. Аргиллиты, алевролиты, мелкозернистые кварцевые песчаники</p> <p>T₁ Нижний отдел. Известняки, пелитовые известняки, доломитовые известняки, брекчированные известняки, аргиллиты, известковые аргиллиты, доломитовые брекчии</p>	СИЛУР	<div style="background-color: #99cc66; border: 1px solid black; padding: 2px; margin-bottom: 2px;">S</div>	<p>S Силур. Песчаники, кварцевые песчаники, алевролиты, туфогенные алевролиты, аргиллиты, сланцы, песчаные сланцы</p>
ПЕРМЬ	<div style="background-color: #ffcc99; border: 1px solid black; padding: 2px; margin-bottom: 2px;">P</div> <div style="background-color: #ff9966; border: 1px solid black; padding: 2px; margin-bottom: 2px;">P₁</div> <div style="background-color: #ff6600; border: 1px solid black; padding: 2px; margin-bottom: 2px;">P₂</div>	<p>P Нерасчлененные отложения перми</p> <p>P₁ Верхний отдел. Известняки, переслаивающиеся с кремнистыми породами</p> <p>P₂ Нижний отдел. Известняки, содержащие битумное вещество и вкрапления кремнистых пород и сланцев</p>	ОРДОВИК	<div style="background-color: #669966; border: 1px solid black; padding: 2px; margin-bottom: 2px;">O</div>	<p>O Ордовик. Известняки, мергели</p>
			КЕМБРИЙ	<div style="background-color: #66cc99; border: 1px solid black; padding: 2px; margin-bottom: 2px;">O+E</div>	<p>O+E Нерасчлененные отложения кембрия и ордовика</p>
			КЕМБРИЙ	<div style="background-color: #009999; border: 1px solid black; padding: 2px; margin-bottom: 2px;">E</div>	<p>E Кембрий. Сланцы, известняки, пелитовые известняки, доломитизированные известняки, доломиты. Часто встречаются породы, богатые углеродом (сланцы, известняки). Локальная пиритизация</p>
			СИННИЙ	<div style="background-color: #cc6666; border: 1px solid black; padding: 2px; margin-bottom: 2px;">Z</div>	<p>Z Синий. Конгломераты, брекчии, песчаники, алевролиты, аргиллиты, туффиты, сланцы, реже кремнистые и известковые сланцы, известняки и туфы</p>
			ПРОТЕРОЗОЙ	<div style="background-color: #cc3333; border: 1px solid black; padding: 2px; margin-bottom: 2px;">PR</div>	<p>PR Протерозой. Полимиктовые конгломераты, туфогенные песчаники, алевролиты, аргиллиты, туффиты, слюдяные сланцы, филлиты, роговики, туфогенные сланцы. Прослой сланцевых диабазов, спилитов, андезитов, риолитов</p>

Интрузивные образования

<div style="background-color: #ff3333; border: 1px solid black; padding: 2px; margin-bottom: 2px;">γ</div>	Граниты, порфириновые граниты, плагиограниты	<div style="border: 1px solid black; padding: 2px; margin-bottom: 2px;">—</div>	Разрывные нарушения
<div style="background-color: #cc9966; border: 1px solid black; padding: 2px; margin-bottom: 2px;">Λξπ</div>	Гипербазиты (перидотиты, пироксениты, горнблендиты)	<div style="border: 1px solid black; padding: 2px; margin-bottom: 2px;">—</div>	Геологические границы структурных подразделений
<div style="background-color: #cc6633; border: 1px solid black; padding: 2px; margin-bottom: 2px;">ξ</div>	Сиениты	<div style="border: 1px solid black; padding: 2px; margin-bottom: 2px;">—</div>	Неисследованные области
<div style="background-color: #cc3399; border: 1px solid black; padding: 2px; margin-bottom: 2px;">Λδπ</div>	Кварцевые диорит-порфиры	<div style="border: 1px solid black; padding: 2px; margin-bottom: 2px;">~</div>	Граница провинции Цзянси
<div style="background-color: #009966; border: 1px solid black; padding: 2px; margin-bottom: 2px;">ν</div>	Габбро, габбро-диабазы		
<div style="background-color: #993399; border: 1px solid black; padding: 2px; margin-bottom: 2px;">σ</div>	Диориты		

Условные обозначения к рис. 7

На древних протерозойских образованиях развиты отложения осадочного чехла, сложенного преимущественно породами мезозоя и кайнозоя, и реже палеозойскими отложениями. Мощность осадочного чехла местами достигает нескольких километров, поскольку глубина погружения фундамента во впадинах в районе озера Поянху может быть весьма значительной [Гидрогеология Азии, 1974].

К северу и северо-западу от оз. Поянху в непосредственной близости от русла р. Янцзы распространены породы карбонатного состава. Здесь представлены кембрийские известняки с прослоями углеродсодержащих и глинистых сланцев, известняки и мергели ордовикского возраста, силурийские органогенно-обломочные известняки, переслаивающиеся с фосфоритами, песчаниками, алевролитами, аргиллитами и сланцами, нерасчлененные отложения девона, карбона и перми, представленные доломитами, известняками и мергелями, переслаивающимися с конгломератами, песчаниками, алевролитами, сланцами и туффитами, а также триасовые известняки и доломиты с прослоями аргиллитов [Geological memoirs..., 1984].

На юго-востоке, юге и западе района исследований развиты нерасчлененные толщи песчаников, алевролитов, аргиллитов и конгломератов мел-палеогенового возраста, заполняющие главным образом небольшие депрессии. Местами эти отложения являются красноцветными, представленными сцементированной корой выветривания, состоящей из каолинита с примесью гидроксидов Fe, реже Al. Гиббсит встречается редко на останцах коренных пород небольшого размера, сложенных диабазами и андезитами. Наиболее широко нерасчлененные толщи мела и палеогена развиты к югу, юго-востоку от оз. Поянху в районе тектонического пояса Ганьхан, к которому также приурочены выходы юрских песчаников, алевролитов и аргиллитов, в том числе известковых, с вкраплениями туфогенных пород и вулканических пород верхней юры. В меньшей степени в районе тектонического пояса Ганьхан распространены древние отложения синийской системы и кембрия.

Наиболее низкие участки территории заполнены четвертичными отложениями мощностью до 150 м, при средней мощности 20–25 м, которая растёт в долинах рек и в низменности по мере приближения к озеру. Четвертичные отложения сложены в основном аллювиально-озерными образованиями – продуктами физического и химического выветривания коренных пород, которые представлены глинами, суглинками, песками, гравием разной степени окатанности. Отложения верхних надпойменных террас (III и IV) нередко представляют собой красноцветную кору выветривания. Четвертичные глины представлены в основном каолинитом, реже монтмориллонитом и иллитом. Почвы и продукты современного выветривания также содержат монтмориллонит, иллит и каолинит, реже хлорит.

Тектоника и краткая история геологического развития водосборного бассейна оз. Поянху. Формированию пояса Ганьхан способствовала тектоническая активность, имевшая место в раннемеловую эпоху, она же послужила причиной омоложения разлома Ганьцзян, что в свою очередь привело к образованию водосборного бассейна оз. Поянху [Liang Xing et al., 2006; Yu Xinqi et al., 2006]. Эволюция бассейна оз. Поянху проходила в 4 этапа. Изначально вытянутая впадина образовалась к востоку от Наньчана в конце раннемелового периода, в этот период разлом Ганьцзян характеризуется как лево-сдвиговая зона деформации. В начале – середине позднемелового периода образовалась разломная депрессия. В течение этой стадии разлом Ганьцзян характеризуется право-сдвиговыми деформациями. На протяжении палеогена водосборный бассейн озера Поянху развивался как депрессия. В неогене произошло замыкание бассейна, и в результате регионального поднятия некоторые осадочные толщи в разрезе не сохранились [Liang Xing et al., 2006]. В настоящее время водосборный бассейн оз. Поянху согласно И.П. Сырневу [Четвертичная геология..., 1991, С. 20–21] охвачен новейшими опусканиями.

В результате тектонической активности в районе исследований широко развита разломная тектоника. Разломы можно разделить на 4 группы [Zhou Wenbin et al., 1996]:

1. Разломы широтного простирания, распространенные, в основном, в пределах Южно-Китайской платформы.

2. Разломы северо-восточного и восточно-северо-восточного простирания преимущественно в центральной и южной частях провинции Цзянси.

3. Разломы северо-северо-восточного и меридионального простирания, встречающиеся главным образом в центральной и южной частях провинции.

4. Разломы северо-западного простирания преимущественно в центральной, южной и северо-восточной частях провинции.

Наиболее развиты разломы северо-восточного и северо-северо-восточного простирания, которые чаще всего сопровождаются разломами широтного и меридионального простирания. Глубокие и протяженные разломы тесно связаны с вулканической и магматической активностью, распространением горячих источников и зон минерализации [Zhou Wenbin et al., 1996].

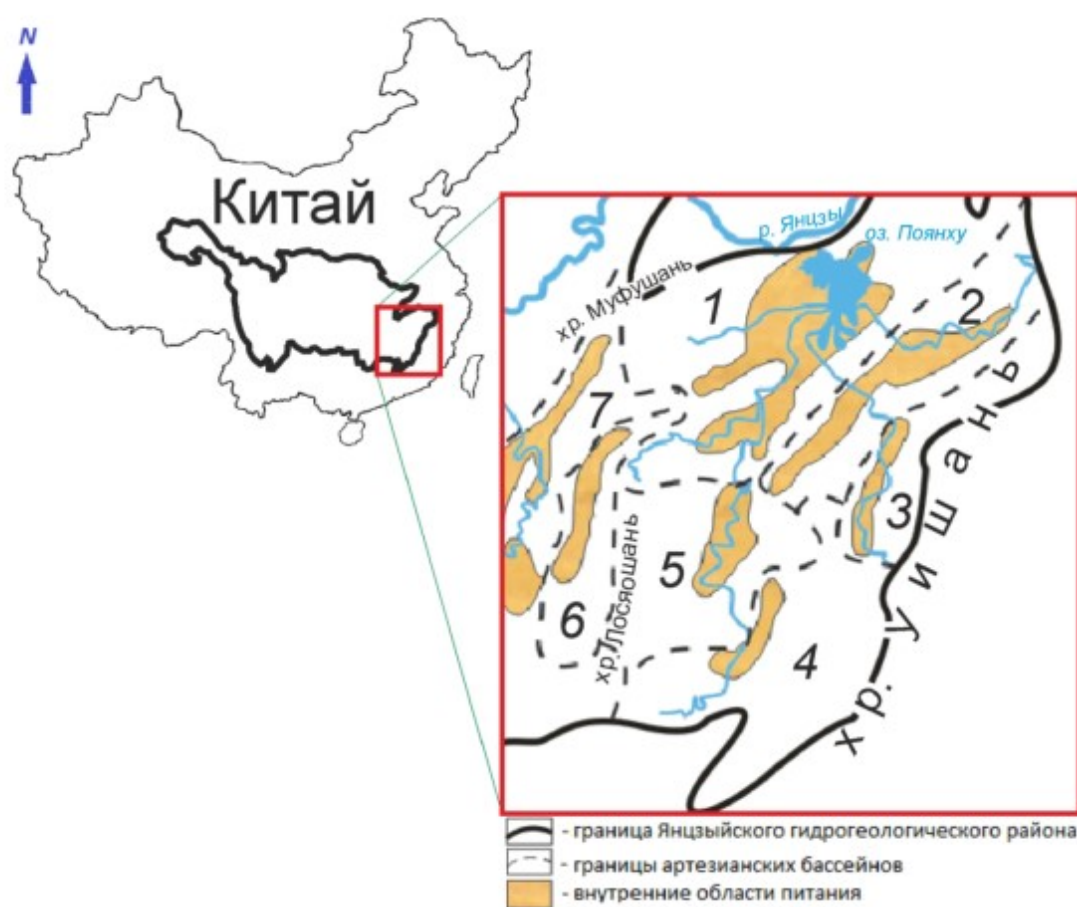
2.2 Гидрогеологические условия

Водосборный бассейн оз. Поянху и окружающие его горные массивы располагаются в пределах Янцзыйского гидрогеологического района в его крайней восточной части. На территории этого гидрогеологического района можно выделить пять основных межгорных артезианских бассейнов. Район исследований охватывает главным образом территорию Наньчанского, и в меньшей степени Восточно-Наньчанского артезианских бассейнов (рис. 8).

Водовмещающими в районе исследований являются в основном алюмосиликатные породы разного возраста и петрографического состава.

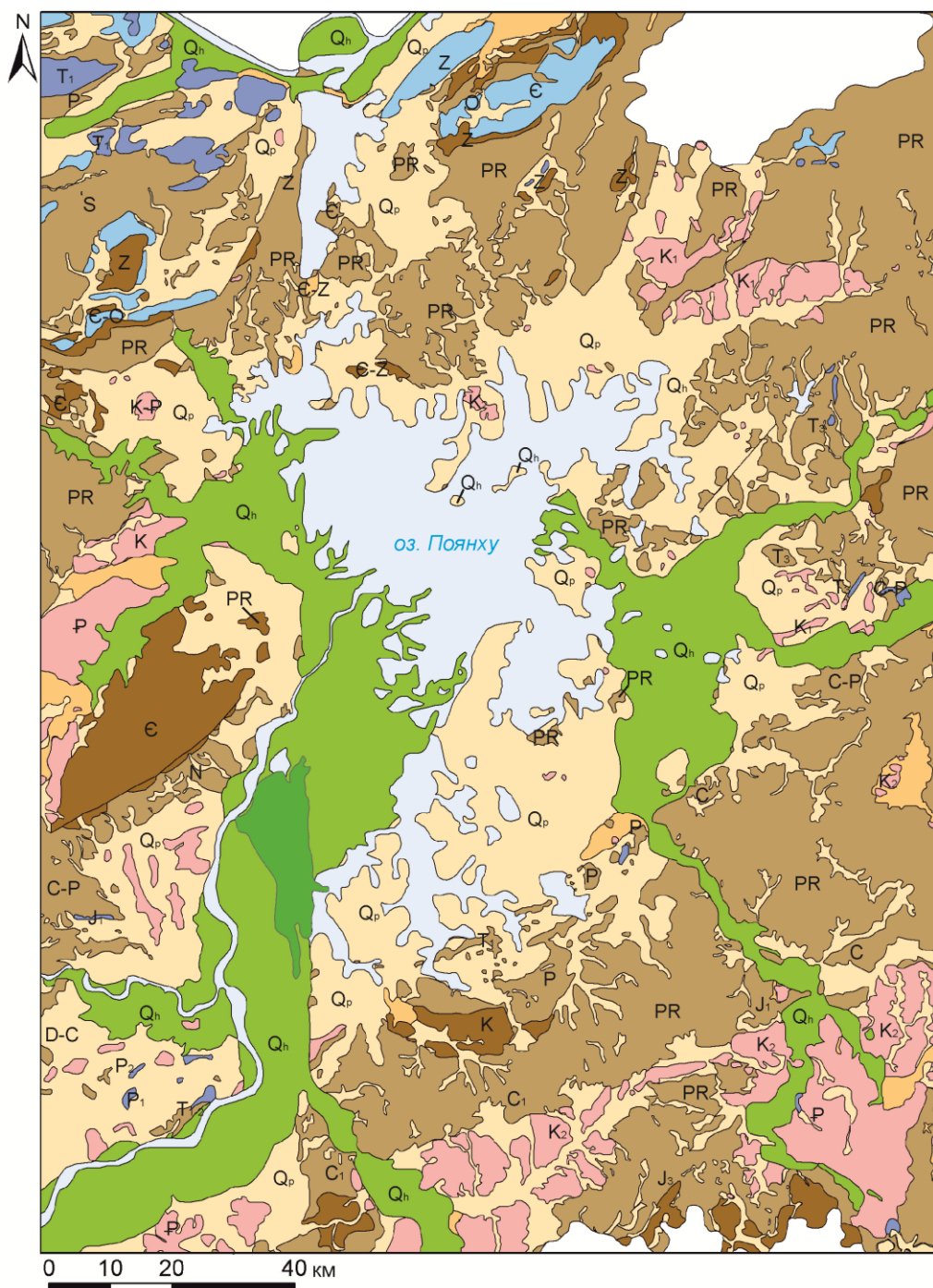
Внешними областями питания, находящимися на окраинах Наньчанского и Восточно-Наньчанского артезианских бассейнов, являются окаймляющие долину озера Поянху поднятия, представленные горами Хуайюйшань на северо-востоке, Уишань на востоке, Дагэнлин и Цзюляньшань на юге, хребтом Лосяошань на западе, и хребтами Муфушань и Цзюлиншань на северо-западе. Подземные воды внешней области питания формируются в древних, главным образом протерозойских, реже палеозойских и мезозойских, породах в зоне экзогенной трещиноватости и разрывных нарушений, а в районах развития карбонатных

пород, кроме того, и в карстовых полостях. Именно карбонатные породы, представленные в основном известняками и доломитами палеозойского (кембрийского, ордовикского, девонского, каменноугольного и пермского), и реже мезозойского (триасового) возраста, являются наиболее водообильными во внешней области питания (удельные дебиты скважин достигают 10 л/с и более). Однако первые от поверхности водоносные горизонты карбонатного состава распространены в районе исследований лишь локально, преимущественно к северу, северу-западу от оз. Поянху (рис. 9) и не охвачены сетью опробования.



Артезианские бассейны: 1 – Наньчанский, 2 – Восточно-Наньчанский, 3 – Сюйцзянский, 4 – Верхне-Ганьцзянский, 5 – Средне-Ганьцзянский, 6 – Восточно-Хэньянский, 7 – Хэньянский.

Рисунок 8 – Схема гидрогеологического районирования восточной части Янцзыйского гидрогеологического района [Гидрогеология Азии, 1974]



Условные обозначения

Тип резервуара (со значениями удельного дебита скважин):

1. Поровый	2. Трещинный	3. Трещинно-карстовый в карбонатных породах	4. Трещинно-поровый в породах красноцветной коры выветривания
>10 л/с	0.1 - 1 л/с	1 - >10 л/с	<0.1 л/с
1 - 10 л/с	<0.1 л/с	<0.1 - 1 л/с	
0.1 - 1 л/с			
<0.1 л/с			
Неисследованные территории			

Карта составлена сотрудниками Бюро геологоразведки и разработки минеральных ресурсов провинции Цзянси [The hydrogeological map..., 2013]

Рисунок 9 – Карта-схема водообильности горных пород района исследований

Наиболее водообильные трещинные резервуары внешней области питания приурочены к контактам осадочно-метаморфических и интрузивных образований [Гидрогеология Азии, 1974]. Так, например, в районе залегания массива интрузивных пород кислого состава к западу от оз. Поянху удельные дебиты скважин достигают своих максимальных значений для пород зоны экзогенной трещиноватости (рис. 9). В целом же водовмещающие породы внешней области питания характеризуются в основном как слабоводоносные и весьма слабоводоносные.

Внутренние области питания представляют собой межгорные впадины и депрессии, где водоносными являются рыхлые и пористые толщи песчано-глинистых и эффузивных пород мезозойского, палеогенового, неогенового и четвертичного возраста, а также трещинно-пористые отложения древних и современных красноцветных кор выветривания (рис. 9). Наибольшим распространением среди водовмещающих пород внутренней области питания пользуются песчано-глинистые четвертичные отложения и отложения красноцветных кор выветривания мелового и палеогенового возраста.

Четвертичные отложения внутренних областей питания, представленные главным образом глинами, суглинками, песками и гравием разной степени окатанности, а также красноцветными корами выветривания, характеризуются невыдержанностью состава в разрезе и по простиранию. Их мощность изменяется от нескольких метров до 150 м в долинах рек и по мере приближения к оз. Поянху. Перечисленные факторы обуславливают их неравномерную водоносность и наличие, наряду с безнапорными, напорных вод [Гидрогеология Азии, 1974]. Наиболее водообильными (удельный дебит скважин 1–10 л/с – водообильные породы, на локальных участках – более 10 л/с – сильноводообильные породы) являются четвертичные аллювиальные и аллювиально-озерные песчано-глинистые отложения к западу и юго-западу от оз. Поянху, приуроченные к бассейнам рр. Ганьцзян и Фухэ и к дельте р. Сюшуй, и к юго-востоку от оз. Поянху, относящиеся к бассейнам рр. Синьцзян и Жаохэ (рис. 9). Кайнозойские отложения на остальной

территории, а также отложения красноцветных кор выветривания мелового и палеогенового возраста характеризуются обычно весьма слабой водоносностью (удельные дебиты скважин не превышают 0,1 л/с). Однако в целом изучаемую территорию можно охарактеризовать как высокообеспеченную пресными подземными водами [Гидрогеология Азии, 1974].

Значения модуля подземного стока ($M_{\text{под}}$) для водосборного бассейна оз. Поянху достигают 20 л/с*км², что является показателем весьма активного водообмена в регионе. Это способствует формированию здесь низкоминерализованных ультрапресных и умеренно пресных подземных вод преимущественно гидрокарбонатного кальциевого и кальциево-натриевого состава. Пресные подземные воды в районе исследований обычно залегают на небольшой глубине (от 2 до 10 м). Однако встречаются и подземные воды более глубокого залегания – до 20 м и более. Следует отметить, что в связи с неглубоким залеганием подземные воды подвержены влиянию антропогенной нагрузки, что в ряде случаев приводит к значительному преобразованию их химического состава.

Разгрузка подземных вод зоны активного водообмена осуществляется как в виде родников, так и с помощью речной и озерной сети [Гидрогеология Азии, 1974]. Восполняются ресурсы подземных вод преимущественно за счет инфильтрации атмосферных осадков и, возможно, за счет потерь поверхностного стока. Поскольку на некоторых реках, сток которых зарегулирован, и уровень воды устанавливается выше естественного, подпитывание подземных вод поверхностными возможно не только в периоды паводков, но и в другие сезоны года. Таким образом, можно предположить, что доля участия поверхностных вод в питании подземных на локальных участках достаточно большая [Гидрогеология Азии, 1974].

3 МЕТОДИКА ПОЛУЧЕНИЯ И ОБРАБОТКИ ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ

3.1 Полевые работы

Гидрогеохимическое опробование на территории района оз. Поянху осуществлялось в ноябре 2011 г., январе и октябре 2013 г., марте 2014 г. и мае 2015 г. Объектом исследования являлись пресные подземные воды верхней гидродинамической зоны, отобранные из бытовых колодцев, скважин и родников и представляющие собой главным образом грунтовые воды. Общее количество точек отбора проб подземных вод за указанный период составило 132. Расположение точек опробования подземных вод показано на рисунке 10.

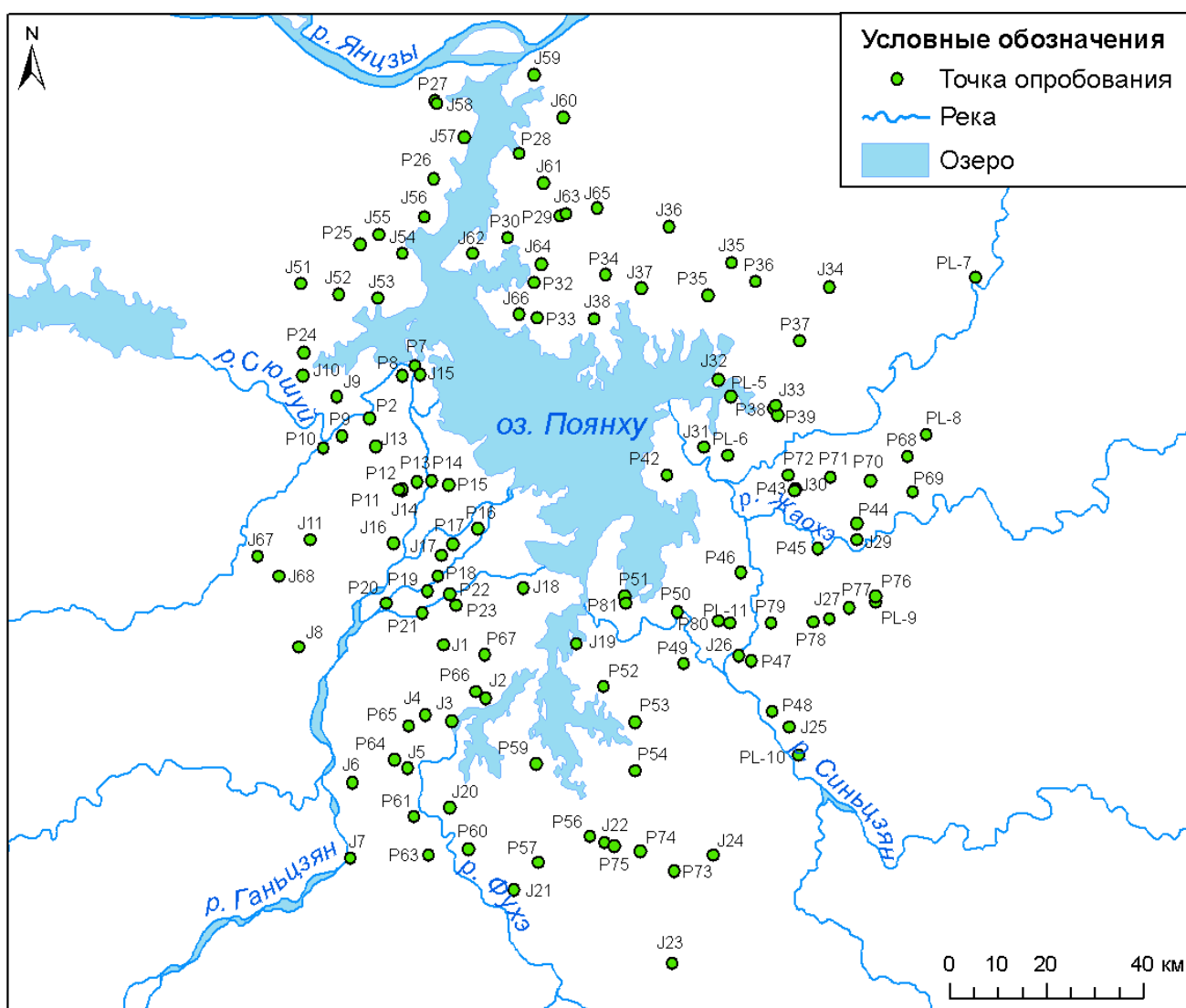


Рисунок 10 – Расположение точек опробования подземных вод

Также для изучения особенностей миграции микрокомпонентов и выявления возможной взаимосвязи между подземными и поверхностными водами были отобраны воды рр. Сюшуй, Ганьцзян, Фухэ, Жаохэ, Чжишуй (8 проб) и оз. Поянху (2 пробы). Расположение точек опробования поверхностных вод показано на рисунке 11.

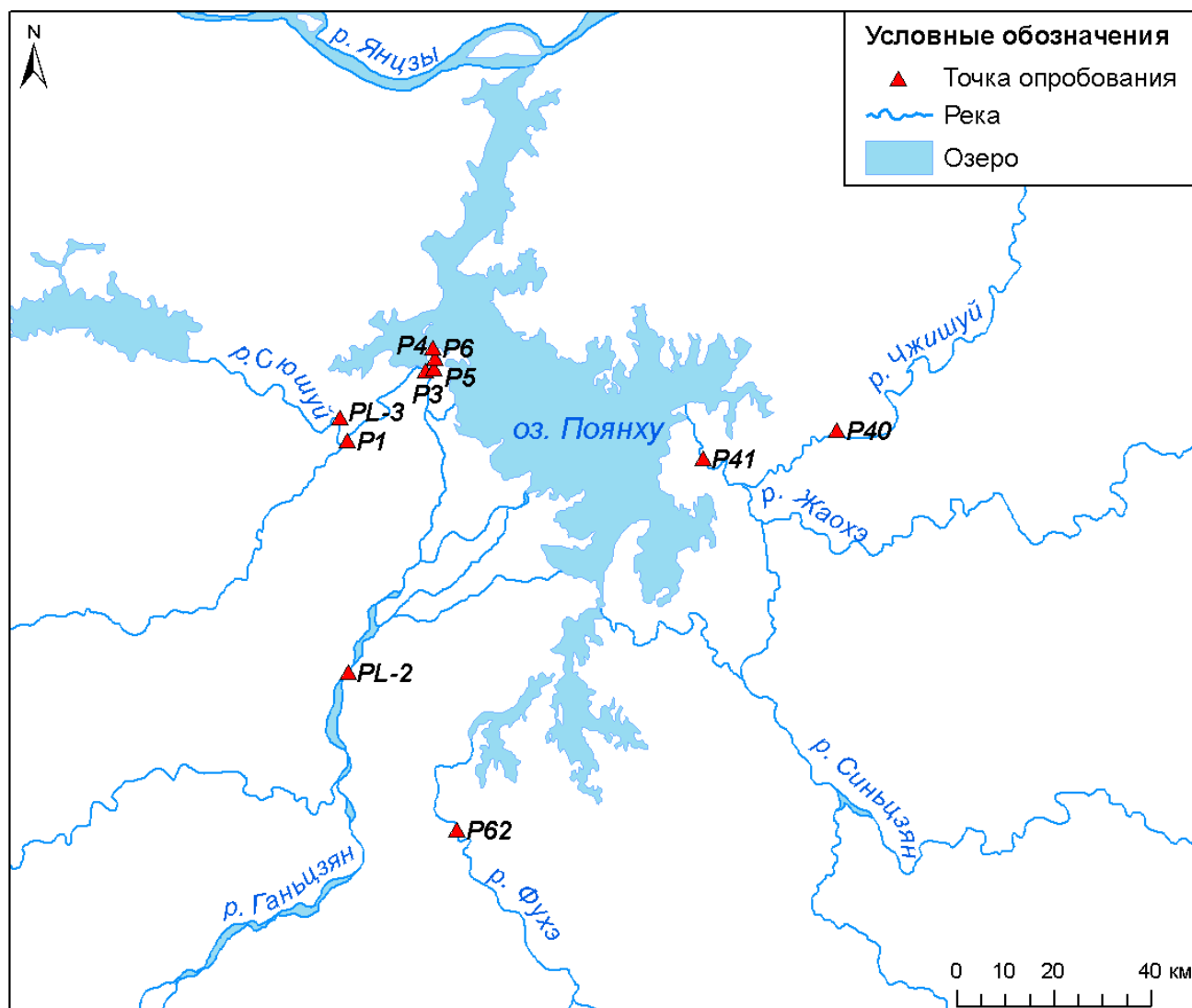


Рисунок 11 – Расположение точек опробования поверхностных вод

Для определения концентрации основных компонентов химического состава подземных и поверхностных вод (HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+), а также концентрации соединений азота (NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+), PO_4^{3-} , Br^- , F^- , $\text{C}_{\text{орг}}$, CO_2 , отбирали 0,6 л воды в пластиковые бутылки предварительно трижды промытые исследуемой водой. Удельная электрическая проводимость (УЭП), температура (Т), Eh и pH измерялись *in situ* портативным мультипараметровым

анализатором Water Test (Hanna Instruments, USA). Предварительно емкость анализатора промывалась исследуемой водой. Для определения содержания изотопов δD и $\delta^{18}O$ отбирали 100 мл воды в пластиковые стерильные непрозрачные емкости. Для определения содержания стабильных изотопов $\delta^{15}N-NO_3^-$ и $\delta^{18}O-NO_3^-$ на точке отбора пробу воды фильтровали через стерильный ацетат-целлюлозный мембранный фильтр с размером пор 0,45 мкм с помощью шприца, предварительно промытого исследуемой водой в пластиковые бутылки объемом 0,6 л, также предварительно трижды промытые исследуемой водой. Первые 5 мл пробы при фильтрации исключались. До проведения анализа пробы хранили при температуре 4 °C для снижения вероятности протекания реакций, связанных с жизнедеятельностью микроорганизмов.

Для определения концентраций микрокомпонентов на точке пробоотбора в стерильные пластиковые пробирки объемом 50 мл отбирали 2 пробы воды. Одну из проб фильтровали в полевых условиях через стерильный ацетат-целлюлозный мембранный фильтр с размером пор 0,45 мкм с помощью шприца, предварительно промытого исследуемой водой (первые 5 мл пробы при фильтрации исключались). Вторую пробу отбирали без фильтрации. Сравнение концентраций химических элементов в фильтрованных и нефильтрованных пробах в дальнейшем позволило определить соотношение взвешенной и растворенной форм миграции химических элементов в подземных и поверхностных водах. При этом под растворенной формой в данном случае понимается совокупность частиц, находящихся в коллоидной и истинно растворенной формах [Nystrand, Österholm, 2013].

Количество определений компонентов и показателей химического состава подземных вод приведено в таблице 2.

Отбор образцов продуктов выветривания горных пород производился в январе и октябре 2013 г. и марте 2014 г. За период исследований было отобрано 6 образцов, представляющих собой красноземы с участков, слабо затронутых или не затронутых сельскохозяйственной деятельностью (малоосвоенные территории), и верхние горизонты почв, приуроченных к агроландшафтам и

представляющих собой так называемые рисовые почвы. Образцы были отобраны с глубины 30–50 см в стерильные полиэтиленовые пакеты и впоследствии высушены и измельчены в лаборатории.

Таблица 2 – Количество определений компонентов и параметров химического состава подземных вод

Компоненты и параметры	Количество определений
HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NO_3^- , F^- , Br^- , Si, pH, Eh, T, УЭП	132
NO_2^- , NH_4^+ , PO_4^{3-} , $\text{Fe}_{\text{общ}}$, CO_2 , $\text{C}_{\text{орг}}$, Al	78
Li, Be, B, Sc, Ti, V, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Rb, Sr, Y, Mo, Cd, Sn, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, W, Re, Tl, Pb, U	18
δD , $\delta^{18}\text{O}$	55
$\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$, $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$	15

Красноземы как объект исследования выбраны, поскольку представляют собой природные образования, присущие естественным лесным и лесолуговым субтропическим ландшафтам. Рисовые почвы были выбраны в качестве объекта опробования, поскольку являются ярким примером продуктов выветривания, образующихся в результате изменения условий водообмена, вызванного хозяйственной деятельностью человека.

3.2 Лабораторные исследования

Аналитические исследования химического состава подземных вод проводились в аккредитованной Проблемной научно-исследовательской лаборатории гидрогеохимии Научно-образовательного центра «Вода» (Институт природных ресурсов, Томский политехнический университет) методами титриметрии, потенциометрии, ионной хроматографии, фотоколориметрии, высокотемпературного каталитического окисления. Для определения концентрации микрокомпонентов применен высокочувствительный современный метод анализа – масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой. Часть

определений выполнена в лаборатории Китайского геологического университета (г. Пекин). Приборная база и методы анализа компонентов химического состава приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Лабораторные методы анализа химического состава подземных вод

Компоненты	Метод анализа	Прибор
pH	Потенциометрия	Анион-7051 (Инфраспек- Аналит, Россия)
HCO_3^-	Потенциометрическое титрование (0,1н раствор HCl)	
CO_2 (св)	Титриметрия (0,1н раствор NaOH)	–
SO_4^{2-} , Cl ⁻ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NO_3^- , PO_4^{3-} , F^- , Br^-	Ионная хроматография	ICS 900, ICS 1000, ICS 2000, ICS 5000 (Dionex, США)
NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , PO_4^{3-} , $\text{Fe}_{\text{общ}}$, Si	Фотоколориметрия	КФК-2 (ЗОМЗ, Россия)
$\text{C}_{\text{орг}}$	Высокотемпературное каталитическое окисление	Vario TOC cube (Elementar, Германия)
Li, Be, B, Al, Si, Sc, Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Rb, Sr, Y, Mo, Cd, Sn, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, W, Re, Tl, Pb, Th, U	Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой	NexION 300D (PerkinElmer, США)

В целях изучения фракционирования микрокомпонентов была реализована процедура равновесного диализа. Для этого диализный мешок с размером пор 0,001 мкм, заполненный сверхчистой водой (вода 1й степени чистоты, согласно [ГОСТ Р 52501–2005]), подготовленной с помощью системы очистки воды Simplisity (Merck Millipore, США), помещался в чистый сосуд для диализа. Сосуд

заполнялся исследуемой водой и плотно закрывался крышкой. Далее проба выдерживалась до состояния равновесия в течение трех суток, после чего химический состав внутренней (вода внутри диализного мешка) и внешней (вода вне диализного мешка) среды анализировались на масс-спектрометре NexION 300D (PerkinElmer, США). Сравнение этих данных, а также данных, полученных после фильтрации через мембранный фильтр с размером пор 0,45 мкм, позволило определить соотношение взвешенной ($>0,45$ мкм), коллоидной (0,45–0,001 мкм) и истинно растворенной фракций в подземных водах [Nystrand, Österholm, 2013].

Значения δD , $\delta^{18}O$ определялись в лаборатории Восточно-Китайского Технологического Университета (г. Наньчан) с помощью изотопного масс-спектрометра с анализатором элементов TC/EA-IRMS (Finnigan MAT 253, Thermo Scientific, США). Погрешность метода составляет $\leq 2\%$ для δD , и $\leq 0,2\%$ для $\delta^{18}O$.

Определение изотопного состава нитрат-иона ($\delta^{15}N-NO_3^-$ и $\delta^{18}O-NO_3^-$) в пробах подземных вод произведено в лаборатории Гентского Университета, Бельгия (Isotope Bioscience Laboratory, ISOFYS), методом бактериальной денитрификации [Sigman et al., 2001; Xue Dongmei et al., 2010 (a)] с использованием изотопного масс-спектрометра SerCon 20-20 IRMS (Sercon Ltd., Великобритания), соединенного с дополнительным модулем для пробоподготовки следовых газов ANCA TGII (Automated nitrogen carbon analyser – Trace gases, PDZ Europa Ltd., Великобритания). Данный метод позволяет одновременно определять значения $\delta^{15}N$ и $\delta^{18}O$ в образцах природных вод. В основе метода лежит трансформация растворенного NO_3^- в N_2O (газ) денитрифицирующими бактериями *Pseudomonas aureofaciens*. Далее изотопный состав N_2O анализируется с использованием изотопного масс-спектрометра и корректируется по методике, описанной в [Xue Dongmei, 2011]. Погрешность метода, включающая в себя инструментальную погрешность и погрешность, связанную с пробоподготовкой, составляет $\leq 2,2\%$ и $\leq 2,5\%$ для $\delta^{15}N-NO_3^-$ и $\delta^{18}O-NO_3^-$, соответственно [Xue Dongmei et al., 2010 (b)].

Содержания изотопов выражены через δ в ‰ относительно мировых стандартов и определяются по уравнению:

$$\delta = \frac{R_{\text{обр}} - R_{\text{ст}}}{R_{\text{ст}}} * 1000, \quad (1)$$

где $R_{\text{обр}}$ и $R_{\text{ст}}$ – изотопные отношения D/H, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ или $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ для образца и стандарта соответственно. Значения δD , $\delta^{18}\text{O}$ приведены относительно стандарта V-SMOW (Vienna Standard Mean Oceanic Water), а содержания $\delta^{15}\text{N}$ – относительно стандарта N_2 в атмосферном воздухе ($\delta^{15}\text{N AIR}$).

Минералогический состав продуктов выветривания горных пород был исследован с помощью рентгенофазового анализа методом порошковой рентгеновской дифракции с использованием рентгеновского дифрактометра XRD-7000 (Shimadzu, Япония) в Нано-Центре Томского политехнического университета. Анализ осуществлялся при диапазоне углов от 5° до 120° со скоростью $2^\circ/\text{мин}$ с шагом $0,02^\circ$. Исследование глинистой фракции образцов осуществлялось в Центре коллективного пользования «Аналитический центр геохимии природных систем» Томского государственного университета с использованием рентгеновского дифрактометра X'Pert PRO (PANalytical, Нидерланды). Пробоподготовка включала в себя прокаливание образцов и осаждение глинистых частиц из водной суспензии на стеклянную пластинку: 100 мг помещали в агатовую ступку и смешивали с 2 мл дистиллированной воды; после взмучивания 7 капель, суспензия пипеткой равномерно наносилась на стеклянную пластину размером 18×18 мм; в оставшуюся суспензию добавляли одну каплю глицерина, после чего суспензия перемешивали и наносили на стеклянную пластину; нанесенная на стеклянную пластину суспензия высушивалась на воздухе. Съемка осуществлялась трижды: 1. После прокаливания образцов ориентированных препаратов в муфельной печи с терморегулятором при температуре 550°C в течение 2 ч; 2. После взмучивания; 3. После добавления глицерина. Полученные рентгенограммы сравнивались для определения минералогического состава глинистой фракции.

3.3 Камеральная обработка результатов полевых и лабораторных исследований

Для оцифровки и составления карт и подготовки картографического материала к печати применялись программный комплекс ArcGIS и программа CorelDRAW.

3.3.1 Расчет степени насыщенности подземных вод минералами

В основу изучения геохимических процессов в системе вода–порода положены принципы равновесной термодинамики и анализ отдельных химических реакций, совокупность которых описывает взаимодействие между горными породами и природными водами. Начальными компонентами этих реакций являются вода и породообразующие минералы, главным образом алюмосиликаты, поскольку они пользуются преимущественным распространением в земной коре. Конечными продуктами выступают минералы, возникшие в результате взаимодействия в системе вода–порода (вторичные гидрогенно-минеральные комплексы), а также ионы и нейтральные молекулы, которые в результате химических реакций, происходящих в системе, перешли в жидкую фазу [Зверев, 2011].

Расчет степени насыщенности подземных вод минералами горных пород осуществлялся методами равновесной термодинамики с использованием возможностей электронных таблиц MS Excel. В качестве характеристики степени насыщенности подземных вод относительно минералов горных пород использовался параметр насыщенности (Saturation Index, SI):

$$SI = \lg Q/K, \quad (2)$$

где Q – quotient реакции; K – константа химической реакции. Отрицательные значения параметра насыщенности SI характеризуют ненасыщенное состояние воды относительно определенного минерала. По мере приближения к состоянию равновесия с тем или иным минералом параметр насыщенности увеличивается, стремясь к нулю (состоянию равновесия), и становится положительным, если воды пересыщены относительно того или иного минерала (Appelo, 2005).

Для расчета коэффициентов активности компонентов раствора использовано уравнение Дебая-Хюккеля для низкоминерализованных растворов [Гаррелс, 1968; Appelo, 2005]:

$$-\lg \gamma = \frac{A \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + a_i \cdot B \cdot \sqrt{I}}, \quad (3)$$

где A и B – характеристические константы растворителя, зависящие от температуры и диэлектрической проницаемости воды; a_i – множитель, зависящий от эффективного диаметра иона в растворе (определяется преимущественно экспериментальным путем [Гаррелс, 1968]); z_i – заряд иона; I – ионная сила раствора.

Визуализация расчетных данных осуществлялась в программе MS Excel путем нанесения данных по химическому составу подземных вод района оз. Поянху на диаграммы полей устойчивости алюмосиликатных и карбонатных минералов. Также при расчете параметра насыщенности природных вод относительно таких минералов, как гидроксиды Fe и Mn, Fe-монтмориллонит, дафнит, нонтронит, сидерит, гидроксиапатит, роговая обманка, гроссуляр, оливин, диопсид использовался программный комплекс HydroGeo, разработанный М.Б. Букаты (ТПУ).

3.3.2 Статистическая обработка данных

Статистические расчеты производились в программных продуктах Statistica и MS Excel. Определение средних концентраций компонентов химического состава подземных вод проводилось с учетом закона распределения. В качестве критериев нормальности (или логнормальности) распределения в зависимости от значений коэффициентов эксцесса и асимметрии использовались критерии Шапиро-Уилка (для ассиметричных распределений) или Дэвида-Хартли-Пирсона (для симметричных распределений с коэффициентов эксцесса меньше трех и приближенно нормальных распределений) [Кобзарь, 2012].

Статистика критерия Шапиро-Уилка имеет вид:

$$W = \frac{1}{s^2} \left[\sum_{i=1}^k a_{n-i+1} (x_{n-i+1} - x_i) \right]^2, \quad (4)$$

$$\text{где } s^2 = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2, \quad (5)$$

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i, \quad (6)$$

Числитель является квадратом среднеквадратического отклонения Ллойда [Кобзарь, 2012]. При $W < W(\alpha)$ гипотеза нормальности (или логнормальности) распределения отклоняется на уровне значимости α . Проверка гипотезы о нормальности распределения по критерию Шапиро-Уилка производилась в программе Statistica.

Статистика критерия Дэвида-Хартли-Пирсона имеет вид:

$$U = \frac{R}{s}, \quad (7)$$

где $R = x_{\max} - x_{\min}$ – размах выборки; s – стандартное отклонение. Гипотеза нормальности (или логнормальности) принимается на уровне значимости α при $U_1(\alpha) < U < U_2(\alpha)$. Критические значения U_1, U_2 приведены в работах А.И. Кобзаря, Л. Закса и др. [Кобзарь, 2012; Закс, 1976; Locke, Spurrier, 1976].

В качестве среднего значения для компонентов, чье поведение описывается нормальным законом распределения, принималось среднее арифметическое. Для элементов, чье поведение подчиняется логнормальному закону распределения, в качестве оценки среднего принималось значение среднего геометрического.

В связи с тем, что закон распределения, которому подчиняется поведение большинства компонентов химического состава подземных вод, в подавляющем большинстве случаев отличался от нормального, что согласно Смирнову является характерной чертой маломинерализованных вод [Смирнов, 1963], функциональные зависимости между поведением компонентов определялись с помощью рангового коэффициента корреляции Спирмена при заданном уровне значимости $p < 0,01$:

$$\rho = 1 - \frac{6 \sum_{i=1}^n d_i^2}{n(n^2-1)}, \quad (8)$$

где $d_i = R_i - R_j$ – разность рангов, соответствующая паре (x_i, y_j) . Его значение изменяется от -1 до $+1$ ($\rho = 0$ указывает на отсутствие корреляции). Корреляция признается значимой при $|\rho| > \rho_\alpha$ [Кобзарь, 2012]:

$$\rho_\alpha = u_{\frac{1+\alpha}{2}} \frac{1}{\sqrt{n-1}} \quad (9)$$

где u – квантиль стандартного нормального распределения при заданном уровне значимости α . Расчет коэффициентов корреляции Спирмена производился в программе Statistica.

4 ГЕОХИМИЯ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

Водосборный бассейн оз. Поянху привлекает внимание ученых со всего мира своей уникальной экосистемой и экологическими проблемами, связанными с сельскохозяйственной и промышленной деятельностью и достаточно высокой плотностью населения в этом районе. Данному природному комплексу посвящено множество исследований в различных областях знаний, в том числе и в области гидрогеохимии.

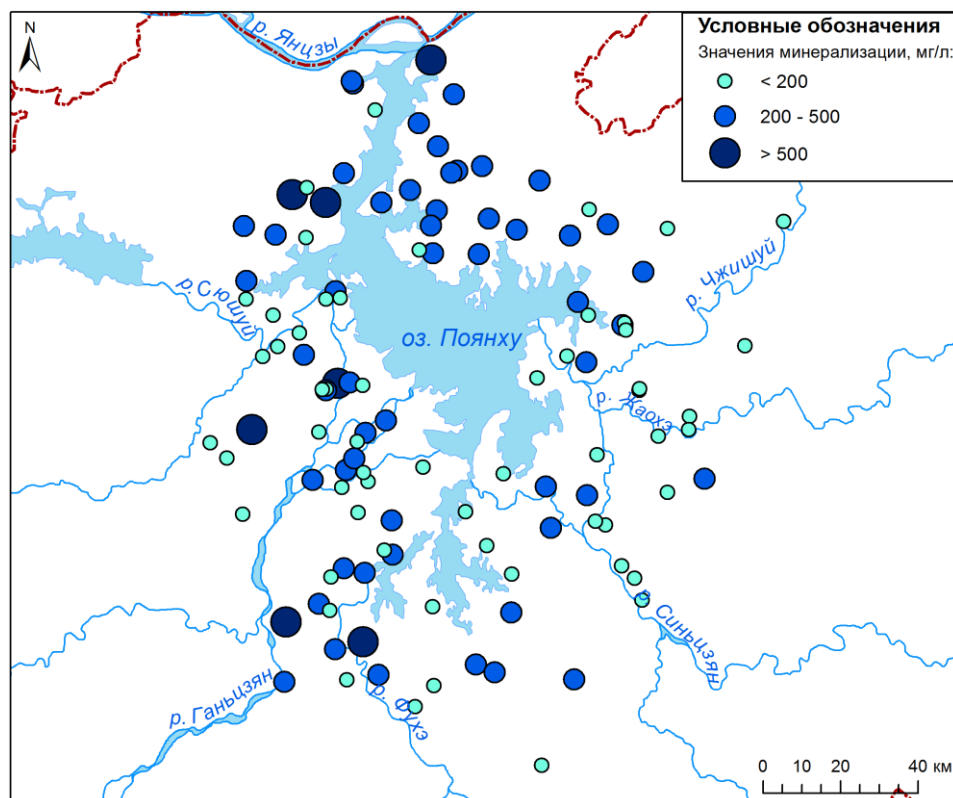
Большинство исследований в области геохимии подземных вод водосборного бассейна оз. Поянху посвящены азотным и углекислым термальным водам, выходы которых приурочены к горам, окаймляющим долину озера. В рамках этих исследований изучены химический и газовый состав родников, изотопными методами определено происхождение водорастворенных газов, с помощью геотермометров оценена температура магматического очага [Zhou Wenbin et al., 1996; Sun Zhanxue, Li Xueli, 2001; Sun Zhanxue, Zhang Weimin, 2005; Sun Zhanxue et al., 2006; Sun Zhanxue et al., 2010; Sun Zhanxue et al., 2014 (a)]. Однако пресные подземные воды зоны активного водообмена в пределах водосбора оз. Поянху, в том числе грунтовые воды, изучены достаточно слабо. Среди работ, посвященных геохимии пресных подземных вод, можно выделить статьи Цзен Чжаохуа с соавторами [Zeng Zhaohua et al., 1990; Zeng Zhaohua, 1997], которые касаются исследований химического состава подземных вод верхней гидродинамической зоны и поведения микрокомпонентов в водах различных гидрогеологических структур, а также геохимии этих микрокомпонентов. В работе Ян Тао с соавторами [Yang Tao et al., 2012] сделана попытка на основе данных о минерализации, жесткости и концентрации основных ионов выявить связь качества подземных вод неглубокого залегания с уровнем экономического развития региона. Чжоу Вэньбинь и Ху Чуньхуа с соавторами [Zhou Wenbin et al., 2011; Hu Chunhua et al., 2013] в своих работах изучили влияние сельскохозяйственной и промышленной деятельности на химический состав пресных подземных вод зоны активного водообмена. Особое внимание

было уделено динамике изменений концентрации Cl^- , SO_4^{2-} и соединений азота. Также авторы проанализировали отдельные факторы формирования подземных вод верхней гидродинамической зоны на основе корреляционных зависимостей между концентрациями основных ионов, минерализацией и общей жесткостью.

Однако на сегодняшний день изученность пресных подземных вод зоны активного водообмена водосборного бассейна оз. Поянху недостаточна, для того чтобы делать выводы об особенностях формирования и масштабах изменения их химического состава под влиянием антропогенных и природных факторов. Вопросы, касающиеся геохимии подземных вод района оз. Поянху, требуют детального изучения с применением современных методов анализа и новейших методик камеральной обработки данных.

4.1 Химический состав подземных вод района озера Поянху

Подземные воды района озера Поянху являются ультрапресными (минерализация до 200 мг/л) и умеренно пресными (минерализация 200–500 мг/л), лишь в нескольких точках минерализация вод превышает 500 мг/л (рис. 12).



Условные обозначения: красная пунктирная линия – граница провинции Цзянси
Рисунок 12 – Распределение значений общей минерализации подземных вод по территории района исследований

Среднее значение минерализации для подземных вод района исследований составляет 183 мг/л. Кислотно-щелочные свойства среды изменяются в широких пределах, значения рН варьируют от 4,5 до 7,7, среда изменяется преимущественно от кислой до нейтральной (табл. 4). Лишь в нескольких точках опробования рН повышается и среда становится слабощелочной. Среднее значение рН исследуемых вод составляет 6,2. По мере роста минерализации вод рН возрастает, при этом в ультрапресных водах отмечается резкое увеличение рН, а в водах с более высокой минерализацией этот рост замедляется (рис. 13).

Значения Eh подземных вод варьируются в широких пределах, от -91 до 382 мВ, однако преобладают воды с окислительной обстановкой ($Eh < 100$ мВ). Значения Eh менее 100 мВ характерны главным образом для подземных вод района, расположенного к западу от оз. Поянху в бассейнах рр. Ганьцзян и Сюшуй.

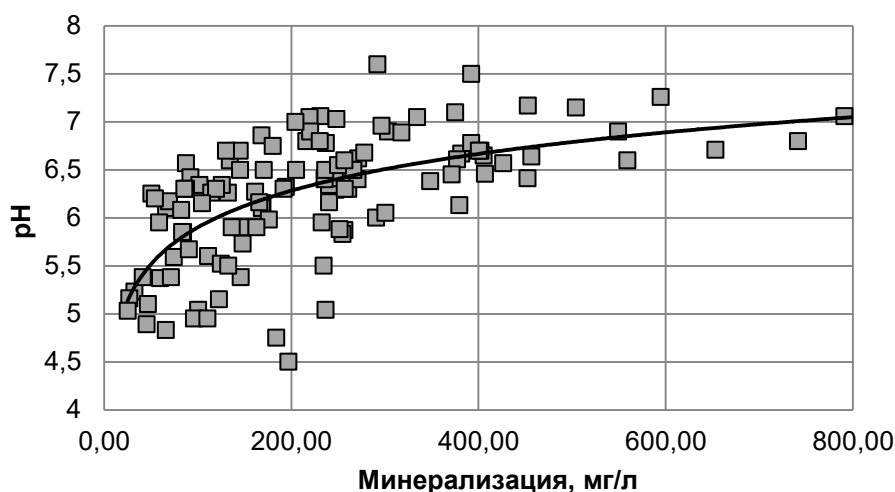


Рисунок 13 – Зависимость значений рН от общей минерализации исследуемых подземных вод

Химический состав исследуемых подземных вод приведен в таблице 4. Согласно рисунку 14а с ростом минерализации закономерно увеличиваются концентрации практически всех катионов, кроме калия. При этом в ультрапресных водах трудно выделить доминирующий катион, однако в водах с минерализацией более 200 мг/л преобладающим катионом является кальций. Подобное явление может быть обусловлено тем, что катионный состав вод на начальных стадиях формирования химического состава во многом

определяется составом вмещающих горных пород [Шварцев, 1998]. Следует отметить особенность поведения иона Mg^{2+} , концентрация которого имеет незначительную, но очевидную, тенденцию к снижению при повышении минерализации до 600 мг/л [Солдатов и др., 2014].

Таблица 4 – Химический состав подземных вод района оз. Поянху, мг/л, Eh–мВ

Компонент	Вид распределения	n	Min	Max	Среднее	$\bar{\sigma}$	Среднее для подземных вод зоны гипергенеза провинции субтропического климата [Шварцев, 1998]
pH	Нормальное	132	4,5	7,7	6,2	0,64	6,9
Eh			-91	382	194	101	–
HCO_3^-	Логнормальное	132	2,4	353	50,5	0,52	119
SO_4^{2-}			0,16	148	10,4	0,62	6,2
Cl^-			0,99	102	14,2	0,46	8,2
NO_2^-			0,01	4,3	0,02	0,30	–
NO_3^-		78	0,1	206	17,9	0,52	2,4
PO_4^{3-}			<0,01	1,8	0,05	0,52	0,18
F^-		132	0,01	1,4	0,07	0,49	0,37
Br^-			0,01	0,69	0,05	0,54	–
Ca^{2+}			1,8	98,2	19,0	0,41	19,8
Mg^{2+}			0,23	55,2	5,5	0,43	9,3
Na^+			1,0	58,3	12,1	0,35	12,5
K^+			0,23	76,0	2,7	0,49	2,4
NH_4^+		78	<0,05	6,4	0,10	0,75	0,14
SiO_2		132	2,8	76,9	15,7	0,21	23,1
Мин*			25,1	800	183	0,32	203
CO_2 (св.)		78	3,5	141	18,2	0,36	–
$C_{орг}$	0,34		7,6	1,2	0,29	8,2	
<i>Примечания</i>							
*Мин – минерализация;							
«–» – данные отсутствуют.							

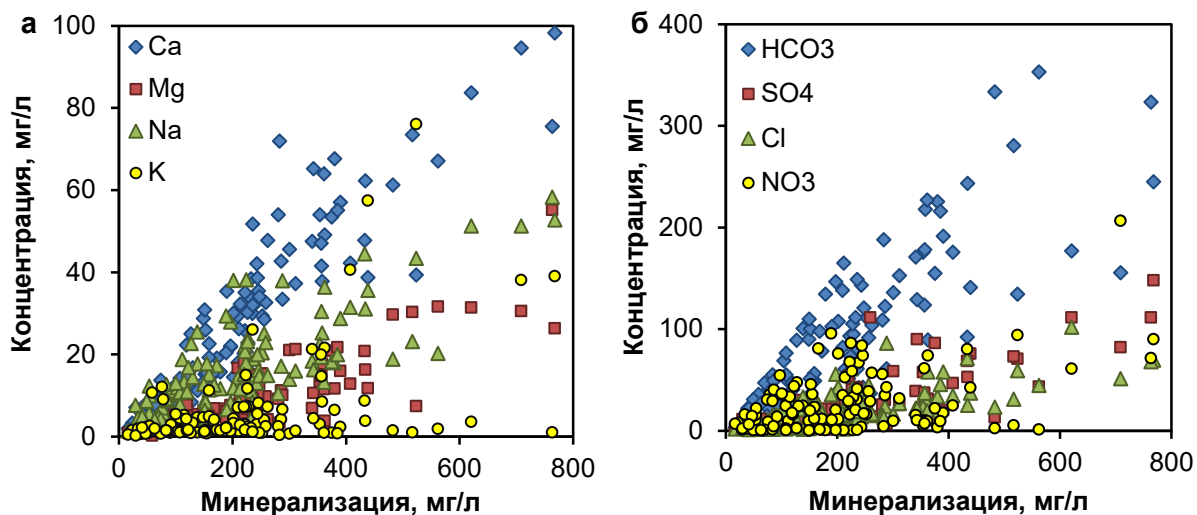
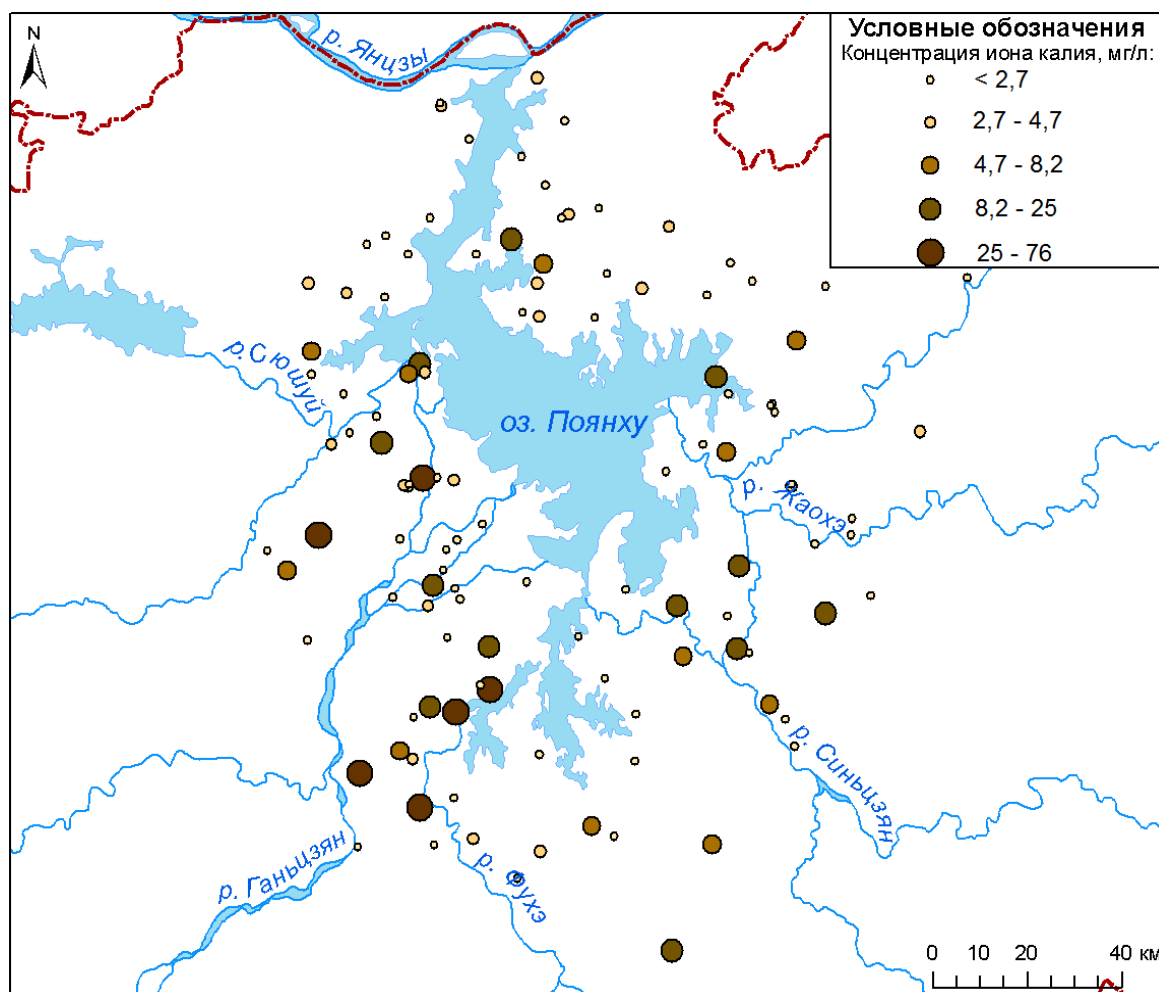


Рисунок 14 – Зависимость концентрации основных катионов (а) и анионов (б) в подземных водах от их минерализации

Катионный состав рассматриваемых вод, в целом, соответствует средним значениям содержания катионов в подземных водах провинции субтропического климата по данным С.Л. Шварцева [Шварцев, 1998]. В водах отмечается схожий разброс значений концентрации натрия, кальция и магния, содержание которых составляет 1,0–58,3 мг/л, 1,8–98,2 мг/л и 0,2–55,2 мг/л соответственно [Солдатова и др., 2014]. Однако среднее значение концентрации магния в подземных водах значительно ниже, чем натрия и кальция (табл. 4). В отдельных точках отмечаются аномально высокие концентрации калия (более 20 мг/л). Максимальная концентрация калия зафиксированы в точке Р13 и составляет 76,0 мг/л. Повышенные концентрации калия в подземных водах приурочены к точкам опробования, расположенных в бассейнах рр. Ганьцзян, Сюшуй и Фухэ к западу – юго-западу от оз. Поянху, и в меньшей степени в междуречье рр. Синьцзян и Жаохэ к юго-востоку от оз. Поянху (рис. 15).

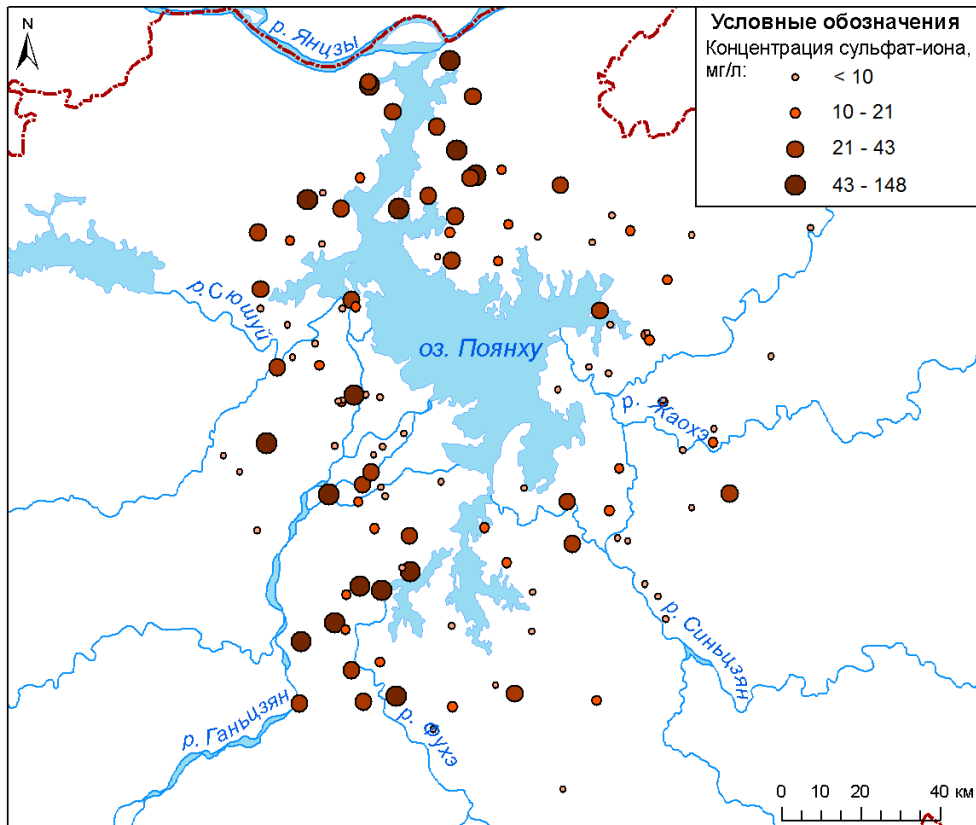
Анионный состав рассматриваемых вод не столь типичен для провинции субтропического климата. В рассматриваемых водах отмечаются высокие концентрации сульфат-иона, хлорид-иона, нитрат-иона, однако доминирующим анионом все же является гидрокарбонат-ион, особенно ярко это проявляется в водах с минерализацией более 200 мг/л (рис. 14б).



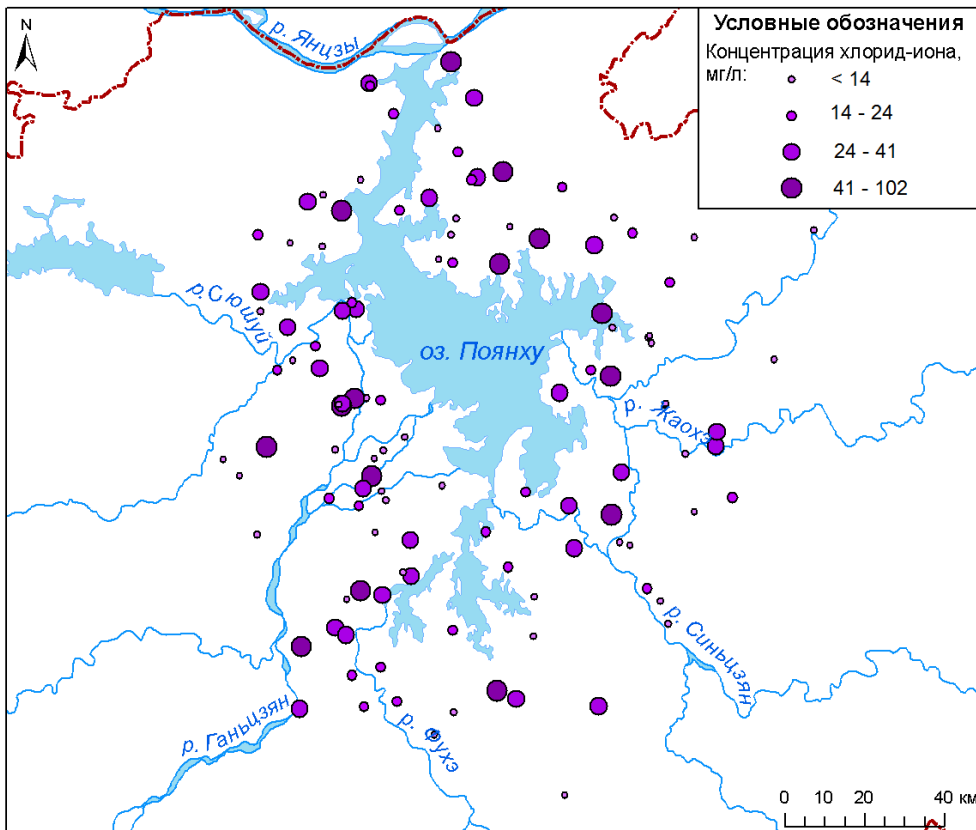
Условные обозначения: красная пунктирная линия – граница провинции Цзянси
Рисунок 15 – Распределение концентрации K^+ в подземных водах по территории района исследований

Концентрации сульфат-иона в исследуемых подземных водах изменяются от 0,16 до 148 мг/л, при среднем 10,4 мг/л. Воды с повышенными содержаниями сульфат-ион приурочены к северной части района исследований, а также к междуречью рр. Ганьцзян и Фухэ, в меньшей степени повышенные концентрации SO_4^{2-} распространены в подземных водах, отобранных в междуречье рр. Ганьцзян и Сюшуй (рис. 16).

Содержание хлорид-иона изменяется от 0,99 до 102 мг/л. При этом подземные воды с концентрациями хлорид-иона выше среднего значения, составляющего 14,2 мг/л, распространены по всей территории района исследований (рис. 17).

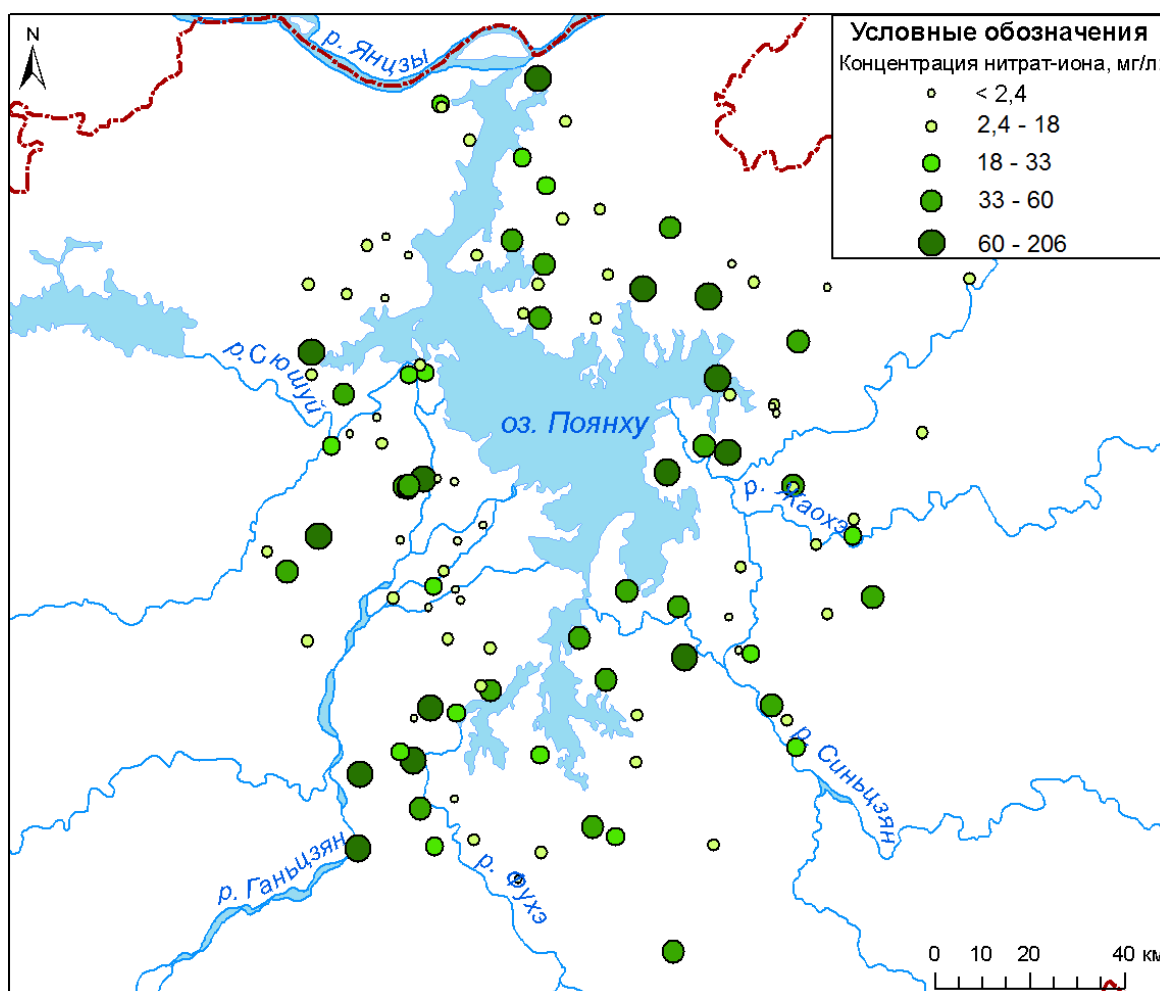


Условные обозначения: красная пунктирная линия – граница провинции Цзянси
Рисунок 16 – Распределение концентрации SO_4^{2-} в подземных водах по территории района исследований



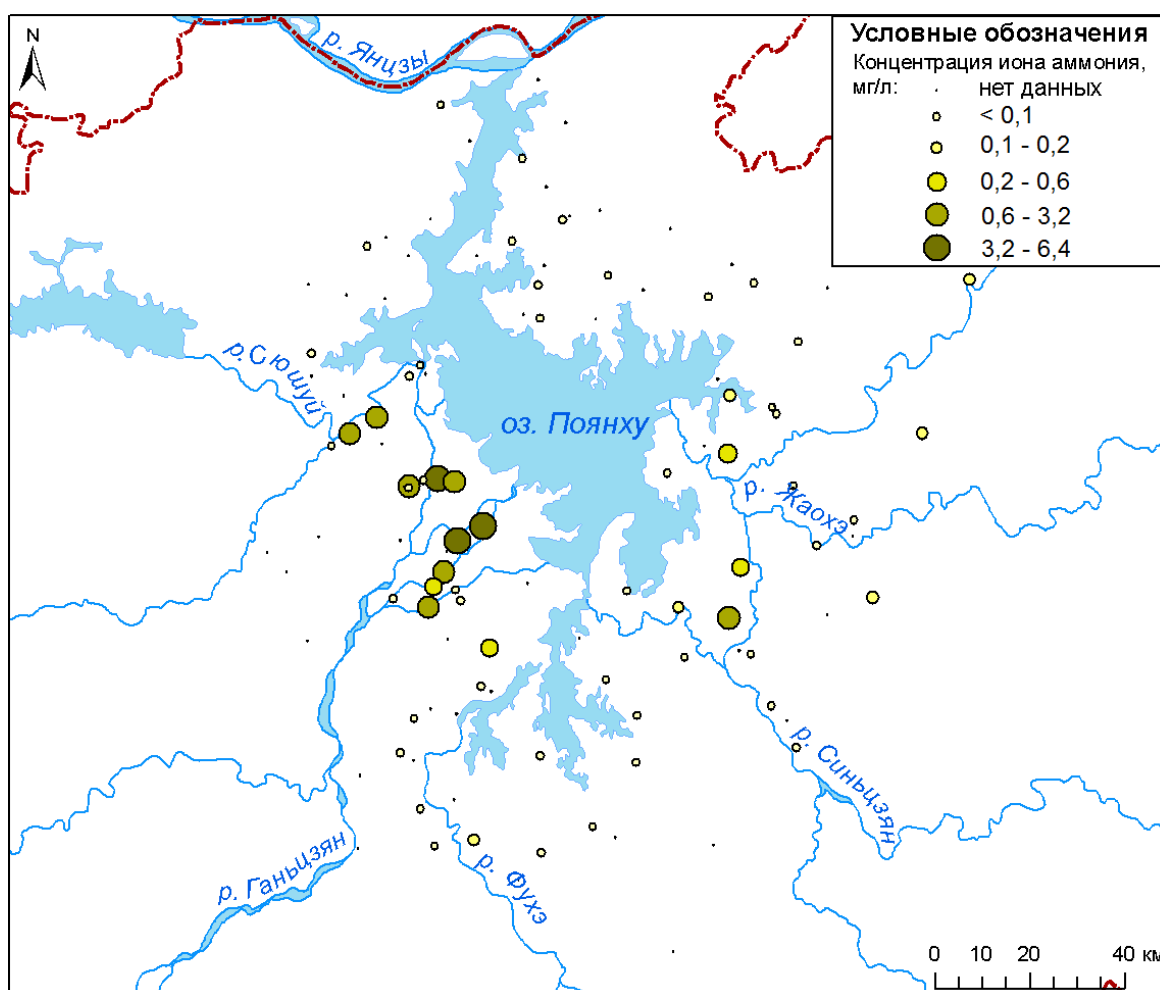
Условные обозначения: красная пунктирная линия – граница провинции Цзянси
Рисунок 17 – Распределение концентрации Cl^- в подземных водах по территории района исследований

Отличительной особенностью рассматриваемых подземных вод является значительное содержание соединений азота – нитратов, нитритов и иона аммония. Концентрация нитрат-иона в пределах района исследований изменяется от 0,1 мг/л до 206 мг/л. Концентрация NO_3^- практически не коррелирует со значением минерализации (рис. 14). Максимальная концентрация нитрат-иона наблюдается в точке J11 и составляет 206 мг/л. Повышенные относительно среднего для исследуемой территории (17,9 мг/л) значения концентрации нитратов отмечаются почти в половине точек опробования. Превышение относительно среднего содержания в водах провинции субтропического климата [Шварцев, 1998] характерно для подавляющего большинства точек опробования (рис. 18).



Условные обозначения: красная пунктирная линия – граница провинции Цзянси
Рисунок 18 – Распределение концентрации NO_3^- в подземных водах по территории района исследований

Концентрация аммония изменяется от значений ниже предела обнаружения (0,05 мг/л) до 6,4 мг/л. Точки опробования подземных вод, характеризующихся повышенными концентрация иона аммония, концентрируются главным образом в нижнем течении р. Ганьцзян (рис. 19), где помимо прочего формируются особые окислительно-восстановительные условия – $Eh < 100$ мВ, что способствует накоплению восстановленных форм соединений азота. Восстановительные условия среды также способствуют накоплению значительных концентраций Fe^{2+} в исследуемых подземных водах.



Условные обозначения: красная пунктирная линия – граница провинции Цзянси
Рисунок 19 – Распределение концентрации NH_4^+ в подземных водах по территории района исследований

Несмотря на то что ландшафты субтропического климата обычно характеризуются высокой биологической продуктивностью (порядка 2000–2500 т/год*км² [Перельман, 1999]), исследуемые воды бедны органическим веществом, концентрация $C_{орг}$ изменяется в пределах 0,3–7,6 мг/л при среднем

значении 1,2 мг/л (табл. 4). При этом необходимо учитывать, что значительная часть лесов в этом районе вырублена и замещена сельскохозяйственными культурными ландшафтами. Кроме того наличие сухого сезона обеспечивает сухое тление (сгорание) значительной части органического вещества. В этот период парциальное давление CO_2 в почвах поднимается до $10^{-1,5}$ – $10^{-2,5}$ атм. Все это и определяет слабокислый и нейтральный характер геохимической среды и не высокое содержание органических веществ в исследуемых подземных водах. Однако не все органическое вещество сгорает в сухой период года, часть его сохраняется и превращается в гумус, накапливаясь в почвах. В этих условиях формируются в основном ферралитизированные и ферралитные красноземы, иногда оподзоленные.

Обогащение подземных вод химическими элементами может происходить за счет поступления атмосферных осадков, выветривания горных пород и испарительного концентрирования, а также в результате антропогенного воздействия.

Привноса значительного количества солей в подземные воды с атмосферными осадками не ожидается в исследуемом районе из-за его удаленности от морского бассейна. Что касается испарительного концентрирования, то согласно Дриверу [Drever, 1982] оно должно приводить к пропорциональному росту концентраций хлорид-иона и других компонентов химического состава. На рисунке 20 такая зависимость четко проявляется для иона натрия, в меньшей степени для ионов кальция и магния. Точки на рисунках 20е и 20ж лежат несколько выше и ниже линии, соответствующей пропорциональному концентрированию, однако слабая тенденция роста концентраций все же отмечается. Подобная тенденция характерна и для сульфат-иона (рис. 20б) [Солдатова и др., 2014].

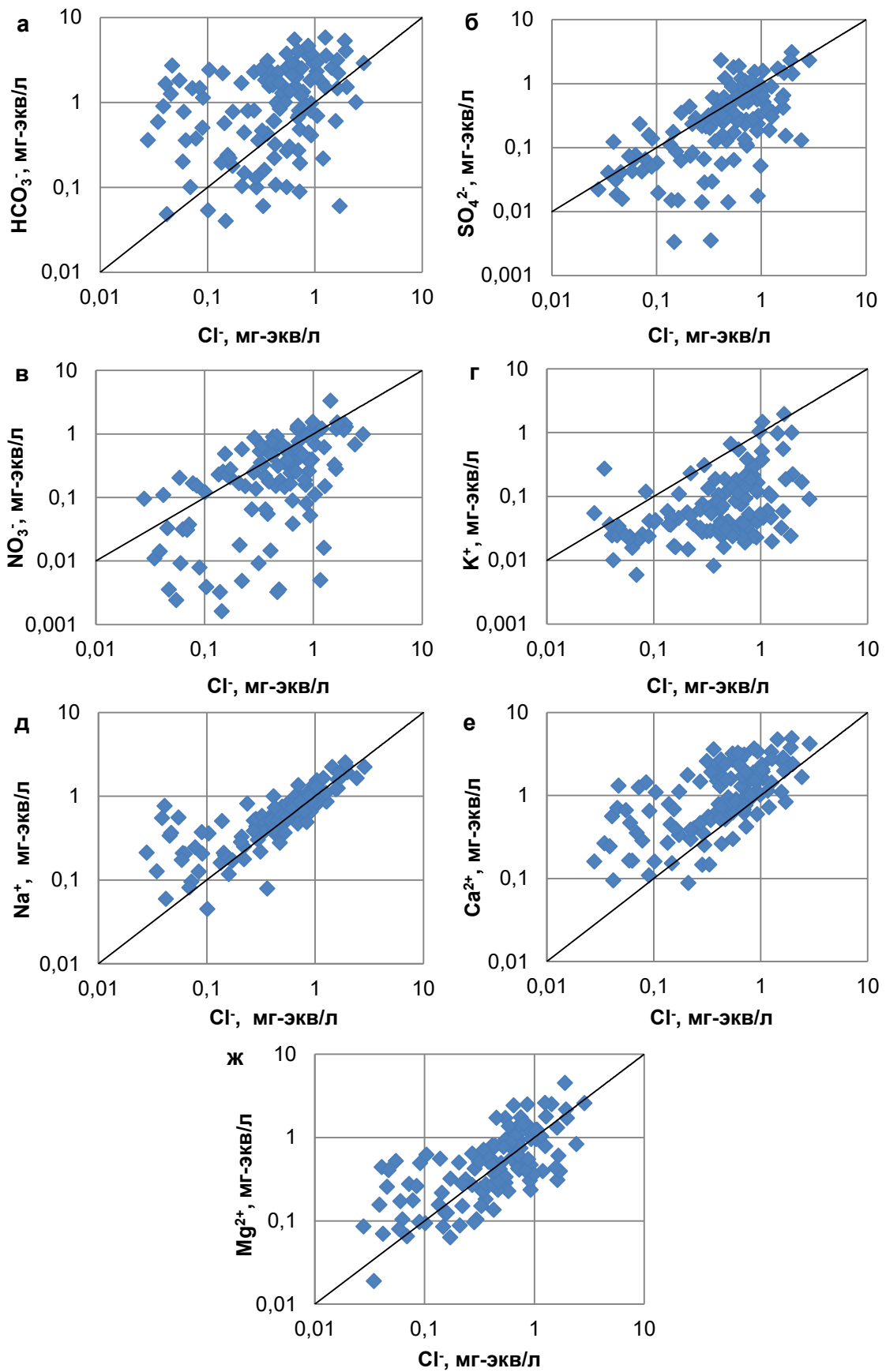


Рисунок 20 – Зависимость концентрации ионов HCO₃⁻ (а), SO₄²⁻ (б), NO₃⁻ (в), K⁺ (г), Na⁺ (д), Ca²⁺ (е), Mg²⁺ (ж) от содержания иона Cl⁻ в подземных водах

Полным отсутствием тенденции к пропорциональному концентрированию характеризуется поведение гидрокарбонат-иона (рис. 20а). Вероятно это связано с тем, что рост концентрации гидрокарбонат-иона происходит за счет реакции нейтрализации щелочности, что делает процесс обогащения подземных вод HCO_3^- более сложным, чем в случае простого перехода элементов в раствор в результате растворения горных пород. Также тенденция к испарительному концентрированию отсутствует в поведении иона калия (рис. 20г), которое формируется под влиянием как процессов растворения-осаждения минералов, так и процессов сорбции и поглощения живыми организмами в верхних горизонтах зоны гипергенеза, поскольку калий является дефицитным элементом для растений [Перельман, 1999]. Кроме того на поведение калия может оказывать влияние антропогенные факторы, например внесение калийных удобрений, о чем свидетельствуют его аномально высокие концентрации в некоторых точках опробования. Вероятно воздействие тех же факторов отражается и на концентрации и поведении нитрат-иона (рис. 20в) [Солдатова и др., 2014]. Все это существенно осложняет определение влияния испарительного концентрирования на формирование химического состава подземных вод.

Теоретически, в исследуемом районе испарительное концентрирование может оказывать существенное воздействие на формирование химического состава подземных вод. Предпосылками этому служат наличие выраженного сухого сезона и периода, когда величина суммарной испаряемости превышает количество атмосферных осадков [Ye Xuchun et al., 2013]. Однако особенности поведения основных ионов в исследуемых водах не дают четкого представления о влиянии испарительного концентрирования на формирование химического состава подземных вод. Подробнее вопрос о степени воздействия испарительного концентрирования на формирование состава изучаемых вод будет рассмотрен в разделе 6.1 Генезис подземных вод района озера Поянху.

Еще одним механизмом обогащения подземных вод химическими элементами является их взаимодействие с вмещающими горными породами. Основные катионы могут поступать в раствор за счет растворения

алюмосиликатных, карбонатных пород, а также эвапоритов. В пределах исследуемой территории в верхней части разреза, к которой приурочены изучаемые подземные воды, наличие толщ эвапоритов и карбонатных пород не отмечается, поэтому основным возможным источником катионов при выветривании горных пород могут быть только алюмосиликатные породы, возможно, с вкраплениями карбонатов.

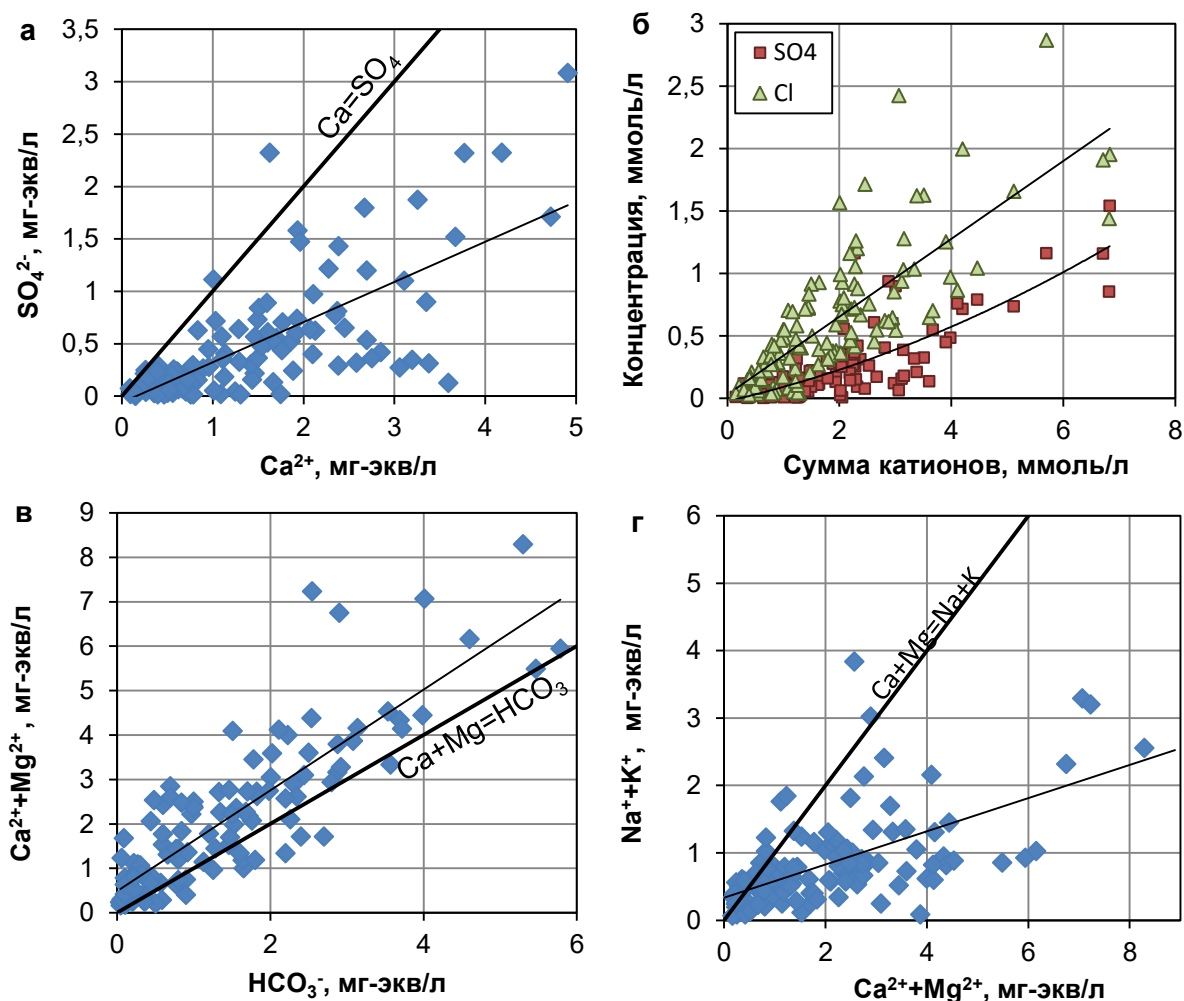


Рисунок 21 – Зависимость концентраций основных компонентов химического состава подземных вод друг от друга: а. Ca^{2+} от SO_4^{2-} ; б. Сумма катионов от SO_4^{2-} и Cl^- ; в. HCO_3^- от $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$; г. $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ от $\text{Na}^+ + \text{K}^+$

Растворение сульфатных минералов, например гипса и ангидрита, как основной механизм обогащения вод химическими элементами, также маловероятно, о чем свидетельствует зависимость на рис. 21а. Однако согласно зависимости на рис. 21б обогащение вод сульфат-ионом, а также хлорид-ионом происходит в том числе и за счет взаимодействия вод с горными породами, о чем

свидетельствует пропорциональный рост их концентрации с увеличением концентрации катионов. Таким образом, обогащение подземных вод хлорид-ионом и сульфат-ионом в естественных условиях происходит за счет алюмосиликатных пород. Еще одним вероятным источником сульфат-иона являются сульфиды. При этом ионы водорода, образующиеся при диссоциации серной кислоты, выделяющейся в процессе окисления сульфидов, несколько нейтрализуются гидроксильными ионами, образующимися при гидролизе алюмосиликатных минералов [Солдатова и др., 2014].

Растворение карбонатных пород в пределах исследуемой территории, как один из процессов обогащения вод химическими элементами, полностью исключать нельзя. Однако, поскольку водоносные горизонты карбонатного состава в основном распространены к северо и северо-западу от оз. Поянху, вне района исследований, процесс растворения карбонатных пород не является в данном случае определяющим (рис. 21в). При этом согласно рис. 21г обогащение рассматриваемых подземных вод ионами кальция и магния происходит быстрее чем ионами натрия и калия [Солдатова и др., 2014].

Наличие на территории исследований пресных подземных вод с повышенными концентрациями SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- и K^+ обуславливает распространение химических типов вод, которые не являются характерными для данной геохимической провинции, а именно, хлоридно-нитратных, нитратно-хлоридных, нитратных, сульфатно-гидрокарбонатных и сульфатно-хлоридно-гидрокарбонатных по анионному составу, и калиево-натриево-кальциевых, кальциево-калиевых, кальциево-натриево-калиевых по катионному составу (рис. 22) [Солдатова и др., 2014, Солдатова и др., 2013].

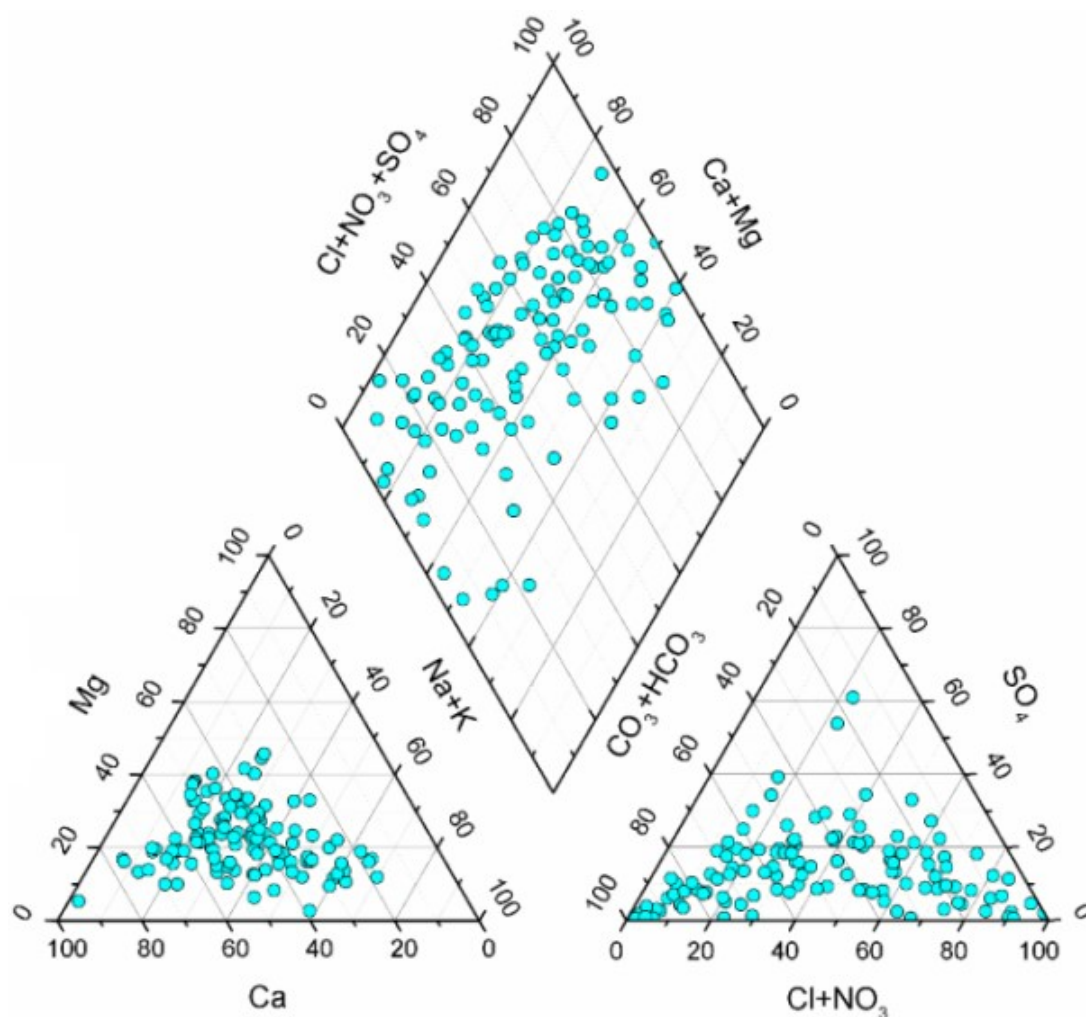


Рисунок 22 – Диаграмма Пайпера с нанесением данных по химическому составу исследуемых подземных вод

Значительные вариации химического состава рассматриваемых подземных вод свидетельствуют о сложном влиянии на процессы формирования их состава как природных, так и антропогенных факторов [Sun Zhanxue et al., 2014 (b), Soldatova et al., 2014].

Анализ коэффициентов ранговой корреляции Спирмена (табл. 5) выявил тесную взаимосвязь ($r > 0,7$) поведение катионов кальция и магния с концентрациями сульфат-иона и гидрокарбонат-иона, в то время как для иона хлора характерна тесная взаимосвязь с концентрациями натрия. В виду отсутствия в пределах изучаемой территории значительных отложений солей, которые могут быть источниками ионов хлора и натрия, из полученных корреляционных зависимостей можно сделать вывод о различных процессах обогащения подземных вод этими группами компонентов. Вероятнее всего

доминирующая роль в обогащении исследуемых подземных вод HCO_3^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} принадлежит естественным процессам, происходящим в системе вода–порода, в то время как существенные концентрации Cl^- и Na^+ поступают в подземные воды из антропогенных источников.

Таблица 5 – Коэффициенты ранговой корреляции Спирмена между компонентами химического состава исследуемых подземных вод

	pH	HCO_3^-	Cl^-	SO_4^{2-}	NO_2^-	NO_3^-	NH_4^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	CO_2	SiO_2	Min
pH	1,00	0,83	0,18	0,44	0,05	-0,12	0,05	0,68	0,59	0,22	0,14	-0,37	0,42	0,64
HCO_3^-	0,83	1,00	0,36	0,55	0,02	-0,17	0,20	0,83	0,75	0,44	0,14	-0,01	0,44	0,82
Cl^-	0,18	0,36	1,00	0,63	0,20	0,58	0,04	0,63	0,69	0,85	0,45	0,21	0,04	0,74
SO_4^{2-}	0,44	0,55	0,63	1,00	0,17	0,36	-0,12	0,75	0,74	0,61	0,42	-0,06	0,22	0,77
NO_2^-	0,05	0,02	0,20	0,17	1,00	0,23	0,23	0,14	0,23	0,20	0,34	-0,05	-0,18	0,18
NO_3^-	-0,12	-0,17	0,58	0,36	0,23	1,00	-0,27	0,26	0,28	0,50	0,42	-0,17	-0,29	0,33
NH_4^+	0,05	0,20	0,04	-0,12	0,23	-0,27	1,00	-0,06	0,13	0,11	0,06	0,38	0,17	0,05
Ca^{2+}	0,68	0,83	0,63	0,75	0,14	0,26	-0,06	1,00	0,82	0,59	0,29	-0,19	0,12	0,95
Mg^{2+}	0,59	0,75	0,69	0,74	0,23	0,28	0,13	0,82	1,00	0,68	0,27	0,01	0,27	0,89
Na^+	0,22	0,44	0,85	0,61	0,20	0,50	0,11	0,59	0,68	1,00	0,43	0,36	0,18	0,76
K^+	0,14	0,14	0,45	0,42	0,34	0,42	0,06	0,29	0,27	0,43	1,00	0,11	0,09	0,38
CO_2	-0,37	-0,01	0,21	-0,06	-0,05	-0,17	0,38	-0,19	0,01	0,36	0,11	1,00	0,20	-0,01
SiO_2	0,42	0,44	0,04	0,22	-0,18	-0,29	0,17	0,12	0,27	0,18	0,09	0,20	1,00	0,23
Min*	0,64	0,82	0,74	0,77	0,18	0,33	0,05	0,95	0,89	0,76	0,38	-0,01	0,23	1,00

Примечания

*Min – минерализация;

жирным курсивом отмечены коэффициенты корреляции, принятые на уровне значимости $\alpha < 0,01$.

Значительная корреляционная взаимосвязь ($0,5 < r < 0,7$) прослеживается также в парах Cl^- и NO_3^- , Na^+ и NO_3^- , что подтверждает существенное воздействие антропогенного фактора на обогащение подземных вод Cl^- и Na^+ . При этом не следует исключать влияние природных процессов на обогащения подземных вод Cl^- и Na^+ , т.к. отмечаются статистически значимые положительные корреляции между концентрациями этих элементов и HCO_3^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} . Тесная взаимосвязь показателя pH с концентрацией HCO_3^- , значительная взаимосвязь pH и концентраций Ca^{2+} и Mg^{2+} и умеренная, но статистически значимая, взаимосвязь pH и SiO_2 указывают, на то, что кислотно-основные свойства формируются преимущественно под влиянием природных процессов обогащения подземных вод химическими элементами в результате их взаимодействия с горными породами [Солдатова и др., 2014].

4.2 Химический состав поверхностных вод района озера Поянху

Поверхностные воды района оз. Поянху являются ультрапресными, минерализация изменяется от 35,2 до 116 мг/л при среднем значении 83,8 мг/л (табл. 6). Поверхностные воды характеризуются нейтральной реакцией среды, показатель рН изменяется незначительно от 6,4 до 7,3. Среднее значение рН составляет 6,9. Значения Eh изменяются от 51 до 270 мВ при среднем 143 мВ.

Таблица 6 – Химический состав поверхностных вод района оз. Поянху

Компонент	Единица измерения	Min	Max	Среднее	Кларк речной воды ¹
рН	Ед. рН	6,4	7,3	6,9	–
Eh	мВ	51	270	143	–
HCO ₃ ⁻	мг/л	12,2	43,9	33,5	–
SO ₄ ²⁻		7,50	22,4	13,2	–
Cl ⁻		2,60	17,2	9,37	5,5
NO ₂ ⁻		<0,01	3,15	0,91	–
NO ₃ ⁻		0,93	7,75	3,90	–
PO ₄ ³⁻		<0,05	0,49	0,14	–
F ⁻		0,04	0,36	0,22	0,1
Br ⁻		<0,02	0,11	0,04	0,02
Ca ²⁺		5,39	16,8	12,7	12
Mg ²⁺		1,29	3,35	2,29	2,9
Na ⁺		1,30	10,9	6,84	5,0
K ⁺		1,32	2,88	2,00	2,0
NH ₄ ⁺		0,09	0,58	0,25	–
Мин ²		35,2	116	83,8	–
CO ₂ (св.)		1,70	15,8	5,53	–
C _{орг}		1,45	3,56	2,34	–

n=10

Примечания

¹ по А. П. Виноградову (1967), с дополнениями по В. Н. Иваненко, В. В. Гордееву, А. П. Лисицину (1979) и В. В. Гордееву (1983) [Соловов и др., 1990];

² Мин – минерализация;

«←» – данные отсутствуют.

Преобладающим среди катионов является Ca²⁺, велика также доля Na⁺ в катионном составе поверхностных вод. Для этих элементов характерна сильная

линейная взаимосвязь с минерализацией (рис. 23а). Концентрации же Mg^{2+} и K^+ малы, 1,3–3,4 мг/л и 1,3–2,9 мг/л соответственно, и практически не изменяются с ростом минерализации. Анионный состав поверхностных вод более разнообразен, чем катионный, здесь отмечаются гидрокарбонатные, хлоридно-гидрокарбонатные, сульфатно-гидрокарбонатные и гидрокарбонатно-сульфатные химические типы вод. Преобладающим анионом в поверхностных водах является HCO_3^- , лишь в одной точке опробования концентрация SO_4^{2-} превышает концентрацию остальных анионов. С ростом минерализации концентрации основных анионов увеличиваются, за исключением NO_3^- (рис. 23б). Таким образом, основной вклад в значение минерализации поверхностных вод вносят Ca^{2+} , Na^+ , HCO_3^- , SO_4^{2-} и Cl^- . Следует отметить, что поведение анионов носит более сложный характер, чем поведение катионов: рост их концентраций несколько хуже аппроксимируется линейной функцией. Вероятно, это обусловлено комплексным влиянием природных и антропогенных факторов на обогащение поверхностных вод этими элементами.

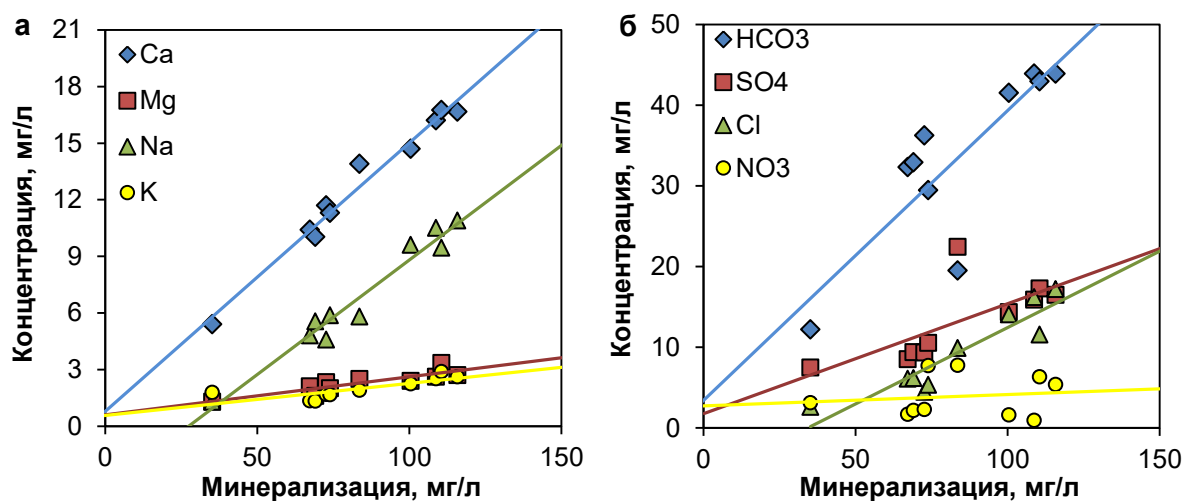


Рисунок 23 – Зависимость концентрации основных катионов (а) и анионов (б) в поверхностных водах от их минерализации

В целом же можно отметить, что химический состав поверхностных вод достаточно однороден (рис. 24), концентрации основных ионов изменяются в весьма узких пределах (табл. 6) по сравнению с аналогичными в подземных водах (табл. 4). Также следует отметить, что средние концентрации химических

элементов в поверхностных водах района оз. Поянху соответствуют кларку речных вод [Соловов и др., 1990].

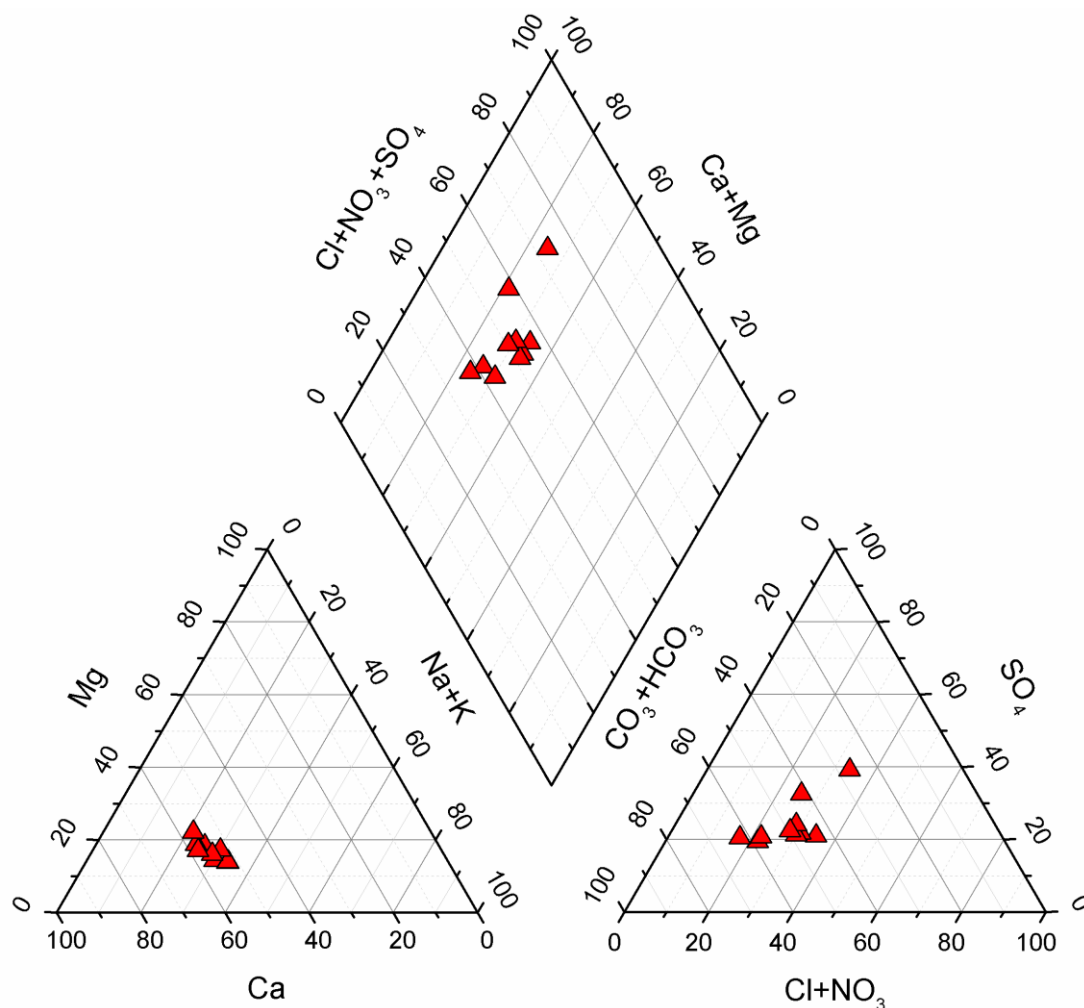


Рисунок 24 – Диаграмма Пайпера с нанесением данных по составу поверхностных вод района оз. Поянху

4.3 Микрокомпонентный состав природных вод и фракционирование микрокомпонентов

Точки опробования подземных вод, в которых определены концентрации микрокомпонентов, локализуются в нижнем течении рек Ганьцзян и Сюшуй. Пробы из поверхностных водотоков отбирались у берега (р. Сюшуй), в середине потока (р. Сюшуй, р. Ганьцзян) и в отдалении от берега (оз. Поянху). Полученные содержания микрокомпонентов приведены в таблице 7.

Таблица 7 – Микрокомпонентный состав природных вод района оз. Поянху, мг/л

Элемент	Концентрация ¹		Средняя концентрация по Цзэну ²	Кларк речной воды ³	Норматив ВОЗ ⁴
	Подземные воды	Поверхностные воды			
Li	<u>0,00022 – 0,01451</u> 0,00106	<u>0,00446 – 0,00700</u> 0,00560	0,01483	0,0025	–
Be	<u><0,00003 – 0,00035</u> 0,00007	<0,00003	0,00017	–	–
B	<u>0,0018 – 0,0389</u> 0,0044	<u>0,0042 – 0,0169</u> 0,0143	–	0,02	2,4
Al	<u><0,001 – 0,042</u> 0,001	<u>0,004 – 0,017</u> 0,006	–	0,16	–
Si	<u>4,4 – 19,4</u> 11,1	<u>4,0 – 4,5</u> 4,3	7,68	6	–
Sc	<u>0,0001 – 0,0006</u> 0,0003	<u>0,0001 – 0,0002</u> 0,0001	–	0,000004	–
Ti	<u><0,001 – 0,007</u> 0,002	<u>0,001 – 0,011</u> 0,001	0,001	0,003	–
V	<u><0,0001 – 0,0271</u> 0,0002	<u>0,0009 – 0,0010</u> 0,0009	0,0001	0,001	–
Mn	<u>0,004 – 4,945</u> 1,164	<u>0,029 – 0,045</u> 0,040	0,015	0,01	–
Fe	<u>0,02 – 56,04</u> 10,43	<u>0,01 – 0,21</u> 0,04	0,18	0,04	–
Co	<u>0,00008 – 0,00823</u> 0,00047	<u>0,00008 – 0,00014</u> 0,00009	0,00018	0,0003	–
Ni	<u><0,0001 – 0,0075</u> 0,0015	<u>0,0010 – 0,0011</u> 0,0011	0,0005	0,0025	0,07
Cu	<u><0,0005 – 0,0009</u> 0,0003	<u><0,0005 – 0,0009</u> 0,0006	0,0003	0,007	2
Zn	<u><0,002 – 0,021</u> 0,007	<u><0,002 – 0,012</u> 0,005	0,004	0,02	–
Ga	<u>0,00001 – 0,00016</u> 0,00004	<u>0,00002 – 0,00004</u> 0,00002	–	0,0001	–
As	<u>0,0001 – 0,0773</u> 0,01407	<u>0,00114 – 0,00203</u> 0,00188	0,00068	0,002	0,01 ⁵
Se	<u><0,0005 – 0,0021</u> 0,0008	<u><0,0005 – 0,0006</u> 0,0003	–	0,0002	0,04 ⁵
Rb	<u>0,00061 – 0,03904</u> 0,00815	<u>0,00219 – 0,00638</u> 0,00605	–	0,00002	–

Продолжение таблицы 7

Элемент	Концентрация ¹		Средняя концентрация по Цзэну ²	Кларк речной воды ³	Норматив ВОЗ ⁴
	Подземные воды	Поверхностные воды			
Sr	<u>0,0249 – 0,2723</u> 0,1135	<u>0,0409 – 0,0553</u> 0,0539	0,0288	0,05	–
Y	<u>0,000007 – 0,000584</u> 0,000154	<u>0,000019 – 0,000529</u> 0,000031	–	0,0007	–
Mo	<u><0,0005 – 0,0084</u> 0,0013	<u>0,0008 – 0,0020</u> 0,0019	0,00007	0,001	–
Cd	<u><0,000005 – 0,001066</u> 0,000026	<u>0,000016 – 0,000042</u> 0,000037	0,000031	0,0002	0,003
Sn	<u><0,00001 – 0,00005</u> 0,00001	<u><0,00001 – 0,00005</u> 0,00001	–	0,00004	–
Cs	<u><0,000005 – 0,000245</u> 0,000081	<u>0,000073 – 0,000110</u> 0,000097	–	0,00003	–
Ba	<u>0,0188 – 0,2859</u> 0,0987	<u>0,0213 – 0,0236</u> 0,0227	–	0,03	0,7
La	<u><0,000005 – 0,000551</u> 0,000123	<u><0,000005 – 0,000308</u> 0,000018	–	0,00005	–
Ce	<u><0,000005 – 0,000895</u> 0,000112	<u><0,000005 – 0,000733</u> 0,000027	–	0,00008	–
Pr	<u><0,000005 – 0,000087</u> 0,000025	<u><0,000005 – 0,000078</u> 0,000005	–	0,000007	–
Nd	<u><0,000005 – 0,000331</u> 0,000094	<u>0,000005 – 0,000301</u> 0,000018	–	0,00004	–
Sm	<u><0,000005 – 0,000063</u> 0,000018	<u><0,000005 – 0,000072</u> 0,000005	–	0,000008	–
Eu	<u><0,000005 – 0,000033</u> 0,000014	<u><0,000005 – 0,000</u> 0,000003	–	0,000001	–
Gd	<u><0,000005 – 0,000079</u> 0,000022	<u><0,000005 – 0,000074</u> 0,000005	–	0,000008	–
Tb	<u><0,000005 – 0,000011</u> 0,000004	<u><0,000005 – 0,000012</u> 0,000003	–	0,000001	–
Dy	<u><0,000005 – 0,000061</u> 0,000016	<u><0,000005 – 0,000080</u> 0,000003	–	0,000005	–
Ho	<u><0,000005 – 0,000013</u> 0,000005	<u><0,000005 – 0,000019</u> 0,000003	–	0,000001	–
Er	<u><0,000005 – 0,000039</u> 0,000010	<u><0,000005 – 0,000067</u> 0,000003	–	0,000004	–
Yb	<u><0,000005 – 0,000030</u> 0,000008	<u><0,000005 – 0,000085</u> 0,000003	–	0,000004	–

Продолжение таблицы 7

Элемент	Концентрация ¹		Средняя концентрация по Цзэну ²	Кларк речной воды ³	Норматив ВОЗ ⁴
	Подземные воды	Поверхностные воды			
W	$\frac{<0,000005 - 0,000272}{0,000038}$	$\frac{0,000553 - 0,000650}{0,000601}$	–	0,00003	–
Re	$\frac{<0,000005 - 0,000029}{0,000008}$	$\frac{<0,000005 - 0,000005}{0,000003}$	–	–	–
Tl	$\frac{<0,000005 - 0,000105}{0,000025}$	$\frac{0,000009 - 0,000042}{0,000038}$	–	0,001	–
Pb	$\frac{<0,00005 - 0,00441}{0,00005}$	$\frac{<0,00005 - 0,00036}{0,00003}$	0,00027	0,001	0,01
Th	<0,000005	$\frac{<0,000005 - 0,000608}{0,000167}$	–	0,0001	–
U	$\frac{<0,000005 - 0,000127}{0,000031}$	$\frac{0,000145 - 0,000191}{0,000157}$	–	0,0005	0,03 ⁵

Примечания

в числителе дроби – минимальное и максимальное содержание, в знаменателе – среднее значение;

¹ приведены концентрации в растворенной форме (после фильтрации через мембрану с размером пор 0,45 мкм);

² средние концентрации химических элементов в подземных водах равнинной части водосборного бассейна оз. Поянху согласно Чж. Цзэну [Zheng Zhaohua, 1997];

³ по А. П. Виноградову (1967), с дополнениями по В. Н. Иваненко, В. В. Гордееву, А. П. Лисицину (1979) и В. В. Гордееву (1983) [Соловов и др., 1990];

⁴ Guidelines for drinking-water quality, 2011 (World Health Organization)

⁵ предварительное или временное значение норматива [Guidelines for drinking-water..., 2011];

«–» – данные отсутствуют.

Исходя из средних значений концентраций микрокомпонентов, подземные воды района исследований обеднены по сравнению с поверхностными водами Li, B, Al, V, W и U и обогащены Be, Si, Sc, Mn, Fe, Co, As, Se, Y, Ba, Re и редкоземельными элементами (табл. 7). При этом концентрации Fe и Mn в подземных водах более чем на порядок превышают аналогичные в поверхностных водах. Следует отметить, что высокие концентрации железа и марганца коррелируются с высокими содержаниями мышьяка и наблюдаются лишь в точках опробования, в которых формируется глеевая геохимическая обстановка. Полученные концентрации микрокомпонентов в подземных водах сопоставимы с данными Цзэна (табл. 7) [Zheng Zhaohua, 1997], однако средняя

концентрация Li на порядок меньше, чем полученная Цзенем, в то время как средние концентрации Mn, Fe, Ni, As, Sr, Mo, значительно выше.

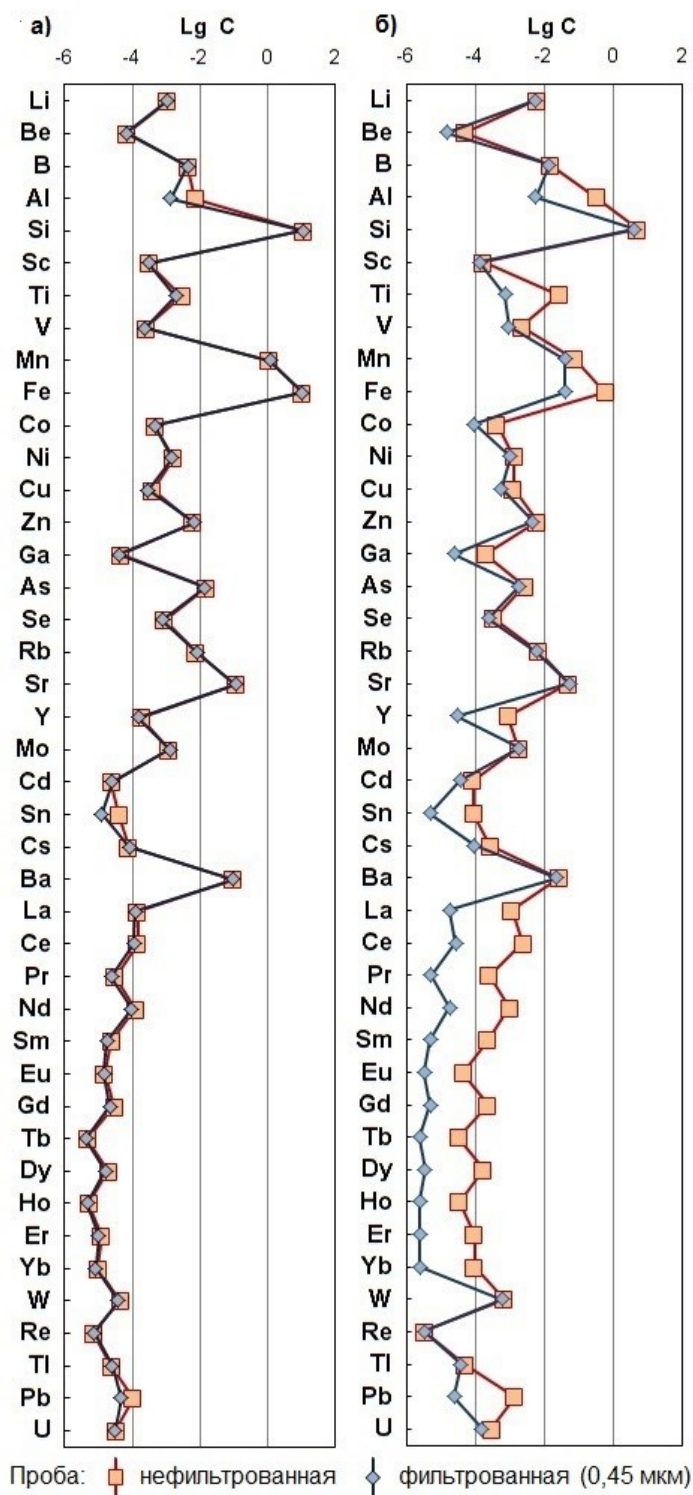
Поверхностные воды района исследований обогащены Sc, Rb и W по сравнению с кларком речных вод [Соловов и др., 1990], при этом концентрации Al, Cu, Y, Tl и Pb в исследуемых водах значительно ниже кларковых значений [Солдатова и др., 2015].

В связи с тем, что население района исследований, занятое в основном сельским хозяйством, пользуется преимущественно нецентрализованными источниками водоснабжения – бытовыми колодцами и скважинами, целесообразно сравнить концентрации микрокомпонентов в подземных водах с нормативами, установленными Всемирной Организацией Здравоохранения (ВОЗ). Полученные результаты показали, что подземные воды в некоторых точках опробования не соответствуют требованиям, предъявляемым ВОЗ к качеству питьевых вод [Guidelines for drinking-water..., 2011], по содержанию As. Следует также отметить, что хотя ВОЗ не устанавливает нормативных концентраций для Mn и Fe, их высокие содержания в точках опробования с низкими значениями Eh могут вызывать ухудшение органолептических свойств воды [Солдатова, Гусева, 2015 (6)].

Токсический эффект микроэлементов в природных водах во многом определяется формами их миграции. Установлено, что максимальным негативным воздействием на биологические объекты характеризуются химические элементы в растворенной форме, эта форма является наиболее подвижной и доступной для живых организмов [Nystrand, Österholm, 2013]. Однако исследования некоторых авторов показывают, что на коллоидных частицах могут сорбироваться элементы в растворенной форме, обладающие повышенной токсичностью [McCarthy and Zachara, 1989; Saito et al., 2013].

Данные, полученные с помощью процедуры фильтрации, показывали, что микрокомпоненты в подземных водах мигрируют преимущественно в растворенной форме, под которой в данном случае понимается совокупность частиц в коллоидной и истинно растворенной форме. Это подтверждается

отсутствием существенных различий между их концентрациями в пробах, не подвергавшихся фильтрации, и в пробах, профильтрованных через мембрану с размером пор 0,45 мкм (рис. 25а). Незначительно снижаются после фильтрации лишь средние концентрации Al, Sn и Pb [Soldatova et al., 2015].



Примечание – C – концентрация, мг/л

Рисунок 25 – Средние концентрации микрокомпонентов в подземных (а) и поверхностных (б) водах района оз. Поянху

В поверхностных водах многие из изученных микрокомпонентов склонны мигрировать во взвешенной форме (рис. 25б), о чем свидетельствует значительное снижение их концентраций после процедуры фильтрации через фильтр с размером пор 0,45 мкм. Однако средние концентрации Li, B, Si, Sc, Ni, Zn, As, Se, Rb, Sr, Mo, Ba, W, Re, и Tl в поверхностных водах практически не изменяются после процедуры фильтрации. Очевидно, что высокое содержание взвешенных частиц в поверхностных водах вносит свой вклад в особенности миграции микрокомпонентов, способствуя их перемещению с частицами крупного размера. Следует также обратить внимание на высокие уровни концентрации редкоземельных элементов (РЗЭ), зафиксированные во взвешенной фракции поверхностных вод, которые в ряде случаев на несколько порядков превышают аналогичные концентрации в подземных водах [Soldatova et al., 2015].

Однако средние концентрации не всегда отражают полную картину поведения компонента в природных водах. В данном случае ярким примером служит поведение железа, чьи концентрации в подземных водах варьируются в широких пределах (от 0,02 до 56,0 мг/л в растворенной форме и от 0,03 до 64,4 мг/л во взвешенной форме) в виду различных окислительно-восстановительных условий. В глеевых условиях в воде может накапливаться значительное количество Fe^{2+} , что наблюдается в точках опробования P2, P9, P14–17, где значения Eh не превышают 16 мВ. В окислительных же условиях Fe находится в воде в трехвалентной форме и склонно осаждаться в виде гидроксидов.

В глеевой обстановке (Eh ниже или около 0 мВ в отсутствии сероводорода) концентрации Fe в фильтрованных и нефильтрованных пробах отличаются незначительно (рис. 26а), т.е. железо мигрирует преимущественно в растворенной форме. В большинстве же точек опробования, где значения Eh существенно выше 0 мВ, после проведения процедуры фильтрации концентрация Fe существенно снижается, в некоторых случаях на порядок (рис. 26б).

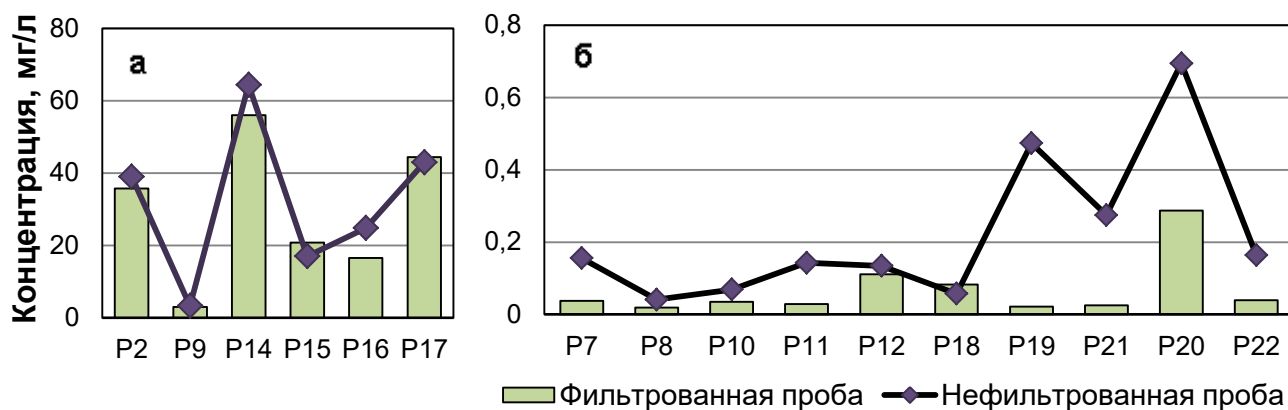
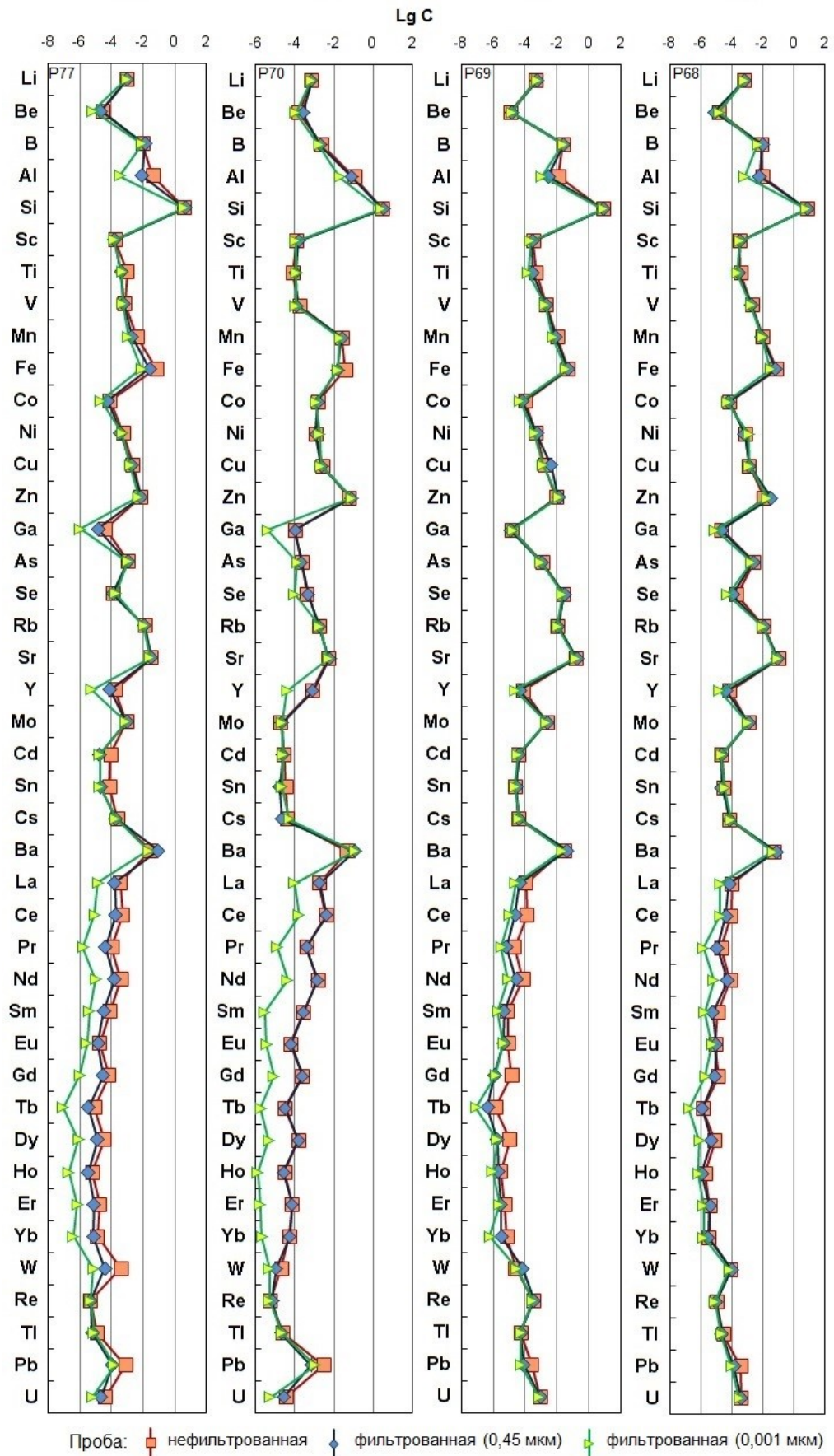


Рисунок 26 – Концентрации Fe в пробах подземных вод: а. $Eh < 0$; б. $Eh > 0$

Вероятно процесс образования оксидов и гидроксидов Fe в окислительной обстановке сопровождается образованием взвешенной метастабильной формы Fe [Солдатов и др., 2015]. Особенности поведения железа в рассматриваемых водах могут отражаться и на миграции других химических элементов. Так, в результате действия сорбционных процессов или в результате соосаждения на крупных частицах, допускается рост концентрации других микроэлементов вместе с концентрацией Fe во взвешенной форме.

Следует отметить, что на примере отдельных точек опробования отмечается также склонность редкоземельных элементов и алюминия мигрировать во взвешенной фазе подземных вод (рис. 27). В ряде случаев содержания этих элементов во взвешенной форме превалирует над их концентрациями в растворенной (коллоидной и истинно растворенной) форме.

Процедура равновесного диализа, с помощью которой из растворенной фракции ($< 0,45$ мкм) были выделены истинно растворенная ($< 0,001$ мкм) и коллоидная (0,001–0,45 мкм) фракции [Nystrand, Österholm, 2013], показала, что большинство микрокомпонентов в подземных водах склонны мигрировать в истинно растворенной форме (рис. 27). Исключение составляют Al, РЗЭ, иногда Fe, Ga и W, которые мигрируют в основном в коллоидной форме.



Примечание – С-концентрация, мг/л

Рисунок 27 – Изменения концентраций микрокомпонентов в пробах подземных вод после процедуры фильтрации и равновесного диализа

Таким образом, можно заключить, что миграция микрокомпонентов в подземных водах района исследований происходит преимущественно в растворенной фракции. При этом большинство микрокомпонентов склонны мигрировать в истинно растворенной форме. Исключение составляют Al и РЗЭ, миграция которых согласно имеющимся данным происходит в форме коллоидов. В ряде случаев отмечается повышенная роль взвешенной фракции в миграции Fe, Al и РЗЭ, вплоть до преобладания взвешенной формы этих элементов в растворе над коллоидной и истинно растворенной.

4.4 Типизация подземных вод района озера Поянху

Детальный анализ природных условий района исследований, в том числе особенностей ландшафтов и химического состава подземных вод, показал, что на территории района исследований формируются два основных типа подземных вод: 1) подземные воды, приуроченные к районам развития красноземов и 2) подземные воды, приуроченные к районам развития черных почв. Первые распространены на участках развития ландшафтов, которые относительно слабо затронуты сельскохозяйственной деятельностью и сохранили свой естественный облик. Характерным признаком таких ландшафтов является развитие каолиновых кор выветривания с примесью оксидов и гидроксидов Fe, реже Al. Почвы в этих условиях содержат мало гумуса и часто отличаются красным и красновато-бурым цветом. Согласно данным исследований красноцветных кор выветривания бассейна оз. Поянху, в их минералогическом составе преобладают оксиды и гидроксиды Fe и каолинит, и в меньшей степени смешаннослойные минералы и гидрослюды [Qafoku et al., 2004; Jiang Jun, 2010; Hong Hanlie et al., 2010, 2012].

Подземные воды второго типа развиты на территориях активно осваиваемых человеком уже в течение нескольких тысячелетий, ландшафты которых полностью изменены сельскохозяйственной деятельностью. В результате изменения характера водообмена при выращивании риса и других культур с применением обводнения на поверхности земли сформировался техногенный слой почвы, состоящий преимущественно из монтмориллонитов разного состава,

иллита, хлорита и каолинита, который только местами имеет красноватый или желтовато-бурый оттенок, как унаследованный признак естественных каолиновых кор выветривания и почв. Исследования этих образований показали, что они содержат больше глинистых смешаннослойных минералов, в том числе гидрослюд, чем красноземы [Cheng Yue-Qin, 2009; Hong Hanlie, 2012; Zhang Gan-Lin and Chen Liu-Mei, 2010]. Местами под антропогенно-измененными черными монтмориллонитовыми почвами могут быть погребены красноцветные образования.

4.4.1 Геохимия подземных вод районов развития красноземов

Подземные воды районов развития красноземов обычно залегают неглубоко (2–10 м) в зоне трещиноватости коренных пород разного состава и непосредственно в коре выветривания. Типичный химический состав таких подземных вод приведен в таблице 8. Распределение подземных вод, приуроченных к красноземам, по территории исследований представлено на рисунке 28.

В районах развития красноземов распространены преимущественно литоморфные каолиновые коры выветривания, содержащие в больших количествах гидроксиды Fe, и реже Al, которые развиты на кислых и средних магматических породах, кристаллических сланцах, гнейсах, песчаниках. Гидроксиды Fe³⁺ придают таким корам выветривания красный, красно-бурый, бурый цвет. В этих условиях образуются темно-красные, красно-бурые и коричневые, местами оподзоленные почвы [Глазовская, 1973]. Все природные элементы (вода, коры выветривания, почва, растительность) создают ландшафты сезонно-влажных широколиственных и хвойных лесов, развивающиеся преимущественно на красноземах.

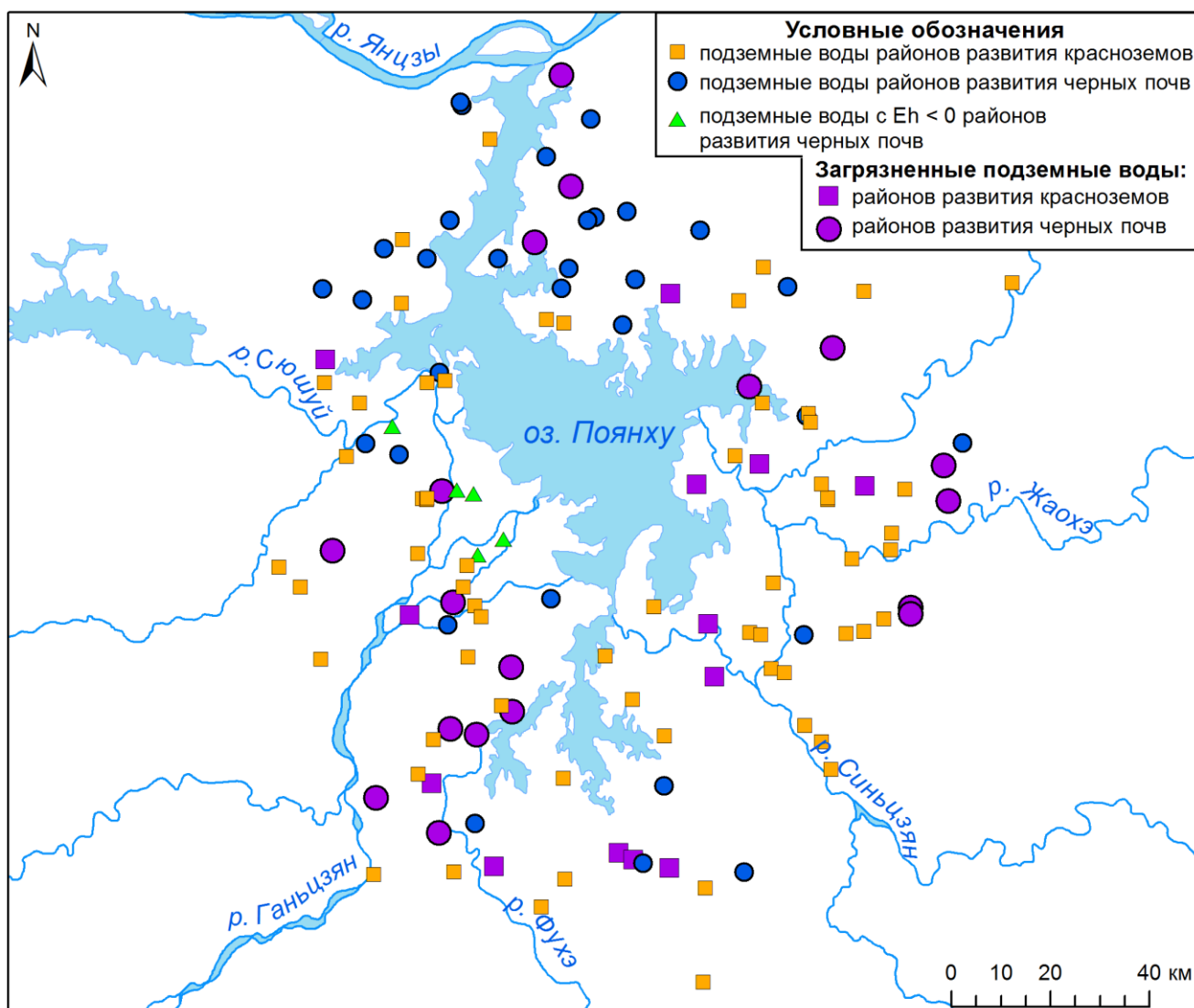
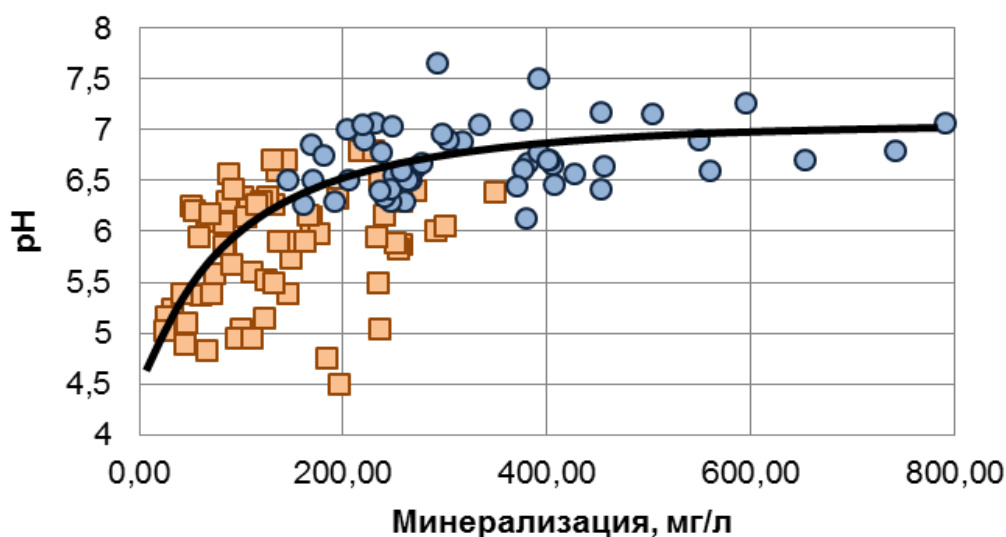


Рисунок 28 – Распределение подземных вод различных типов по территории района исследований

Минерализация подземных вод районов развития красноземов очень низкая: сумма солей колеблется в пределах от 25–134 мг/л при среднем значении 74,7 мг/л. Это несколько ниже, чем среднее для подземных вод регионов с субтропическим климатом и скорее соответствует среднему районов с тропическим климатом [Шварцев, 1998]. По химическому составу воды преимущественно являются $\text{HCO}_3\text{--Ca--Na}$, но иногда отличаются повышенными содержаниями Mg^{2+} , K^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} и Cl^- . Значения рН колеблются от 4,5 до 6,6 при среднем 5,8, т.е. они являются в основном слабокислыми, реже кислыми и нейтральными. С ростом минерализации их рН растет неравномерно (рис. 29). Геохимическая среда является окислительной, что определяет низкое содержание

в водах Fe и растворенного органического вещества, которое в этих условиях в значительной мере минерализуется с образованием CO₂ и H₂O, что обеспечивает слабокислую реакцию подземных вод. Следовательно, с красноземами ассоциируются слабокислые ультрапресные воды, в которых среди анионов доминирует HCO₃⁻, а среди катионов, преимущественно, Ca²⁺ и Na⁺, редко Mg²⁺. На участках техногенного загрязнения в водах встречаются повышенные содержания NO₃⁻, Cl⁻, SO₄²⁻, K⁺, и наблюдается повышение минерализации до 348 мг/л. Такой геохимический облик подземных вод определяется их неглубоким залеганием, широким развитием древних горных пород метаморфического и магматического генезиса и активным водообменом, контролируемым большим количеством осадков.



Подземные воды, приуроченные к ландшафтам с преобладанием:

■ красноземов; ● черных почв.

Рисунок 29 – Зависимость значений pH от общей минерализацией подземных вод различных типов

Таблица 8 – Типичный химический состав подземных вод районов развития красноземов, мг/л, Eh – мВ

Номер точки опробования	pH, ед. pH	Eh	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	SiO ₂	Min*	C _{орг}	CO _{2(св.)}	Fe _{общ}	F ⁻	Br ⁻
J1	6,26	238	48,3	13,9	8,42	-	9,35	-	8,00	3,82	18,8	1,43	-	20,3	132	-	-	-	0,03	0,07
J8	5,59	283	11,9	5,31	4,80	-	14,2	-	5,37	1,89	3,70	2,28	-	25,0	74,5	-	-	-	0,01	-
J10	6,1	221	22,7	3,15	2,78	-	10,3	-	5,74	2,14	5,66	0,99	-	12,8	66,4	-	-	-	-	-
J16	5,85	200	34,7	8,36	5,12	-	0,10	-	8,95	2,64	4,83	1,40	-	18,2	84,2	-	-	-	0,06	0,17
J17	6,60	167	68,9	6,62	3,24	-	-	-	13,0	6,00	4,73	1,60	-	30,3	134	-	-	-	0,13	-
J21	5,23	169	6,30	3,56	7,47	-	1,10	-	1,77	1,07	7,56	0,58	-	3,10	32,5	-	-	-	0,28	-
J25	5,16	302	3,30	2,76	3,60	-	7,52	-	3,20	1,14	1,04	1,53	-	2,80	26,9	-	-	-	0,02	-
J30	6,34	340	26,0	12,2	12,8	-	13,5	-	11,4	2,21	11,1	2,87	-	9,60	102	-	-	-	0,02	0,08
J33	5,37	367	10,8	2,99	6,11	-	12,9	-	6,68	0,77	3,90	1,79	-	13,9	59,9	-	-	-	-	-
J34	6,30	382	47,0	3,05	2,14	-	0,57	-	9,33	2,09	4,81	0,91	-	17,5	87,4	-	-	-	0,01	-
J50	6,25	193	21,7	3,65	2,24	-	1,95	-	3,28	1,26	4,71	0,61	-	11,1	50,5	-	-	-	0,03	-
J53	6,34	220	76,4	1,98	1,62	-	2,03	-	14,1	3,11	7,77	0,95	-	17,7	126	-	-	-	0,01	0,05
J66	5,38	125	7,81	3,16	10,1	-	15,4	-	2,93	1,17	12,3	1,07	-	17,3	71,2	-	-	-	0,04	0,06
J67	5,38	125	12,2	2,05	2,09	-	12,6	-	3,29	0,97	3,99	0,85	-	3,20	41,2	-	-	-	0,02	0,04
PL-5	5,03	297	2,90	0,89	1,49	0,02	6,78	<0,01	1,90	0,85	1,37	0,39	0,14	8,50	25,1	1,11	12,3	0,04	0,29	0,01
PL-7	4,89	217	2,44	0,16	5,26	0,01	15,7	<0,01	3,06	1,03	4,52	1,81	0,12	11,4	45,3	1,01	12,3	0,05	0,09	0,03
P22	6,30	4	30,5	2,40	3,20	<0,02	0,49	0,10	2,18	1,18	8,58	0,93	<0,05	36,3	85,8	0,41	22,0	0,04	0,07	<0,02
P23	6,30	90	54,9	5,90	1,38	<0,02	0,88	0,11	4,86	1,89	12,7	1,41	<0,05	35,6	119	0,34	30,8	0,21	0,07	<0,02
P39	5,10	233	6,10	11,2	2,46	<0,02	1,92	<0,05	5,00	2,72	2,16	0,23	<0,05	16,8	46,7	<1	10,5	0,05	0,06	<0,02
P45	6,15	167	48,8	0,67	9,67	0,02	4,00	0,05	9,30	7,34	8,87	1,25	<0,05	18,7	105	<1	22,0	0,35	0,01	<0,02
P53	6,20	246	13,4	0,72	5,70	<0,02	14,1	<0,05	7,90	3,70	2,70	0,63	<0,05	6,90	54,3	<1	7,04	0,07	0,02	<0,02
P65	6,08	184	26,8	11,2	7,84	<0,02	0,30	<0,05	7,76	3,42	4,08	1,94	<0,05	19,1	82,5	1,33	13,2	0,08	0,01	<0,02
P66	5,95	102	21,9	1,06	0,99	<0,02	5,92	<0,05	3,20	1,04	4,88	2,12	<0,05	17,5	58,8	<1	13,2	0,06	0,01	<0,02
Среднее	5,80	218	22,5	4,65	4,81	0,02	6,89	0,03	10,9	3,21	6,29	1,29	0,06	13,0	74,7	1,24	20,5	0,07	0,04	0,03
Среднее для тропич./ субтроп. климата [Шварцев, 1998]	6,10/ 6,90	-	103/ 119	3,7/ 6,2	6,0/ 8,2	-	1,3/ 2,4	0,20/ 0,18	16,1/ 19,8	8,20/ 9,31	8,90/ 12,5	2,70/ 2,40	0,13/ 0,14	17,6/ 23,1	170/ 203	10,9/ 8,15	97/ -	0,40/ 0,19	0,22/ 0,37	-

Примечания: 1) *Min – минерализация;
2) « - » – данные отсутствуют.

4.4.2 Геохимия подземных вод районов развития черных почв

Как уже отмечалось, в районе исследований широко развита сельскохозяйственная деятельность. В настоящее время полностью освоены земли равнинных территорий, аллювиальных долин, речных террас, а также пологие склоны, холмы и невысокие горы. Широко используются орошение и обводнение полей, а также террасирование склонов с обводнением. Сельскохозяйственная деятельность оказала сильное воздействие на окружающую среду, произошло коренное преобразование природных ландшафтов, охватившее все его компоненты, в том числе подземные воды. Активное сельскохозяйственное освоение территории привело к изменению интенсивности водообмена и возникновению техногенно-измененных агроландшафтов. Естественные красноземы были замещены темноцветными антропогенно-измененными почвами (черные почвы), которые лишь местами унаследовали красноватый или желтовато-бурый оттенок. Все это полностью изменило облик ландшафтов и оказало влияние на особенности формирования химического состава подземных вод зоны активного водообмена.

Расположение точек опробования подземных вод, относящихся к районам развития черных почв, показано на рисунке 28. Как видно из данных, приведенных в таблице 9, минерализация подземных вод по сравнению с районами красноземов (табл. 8) возрастает в несколько раз и достигает почти 600 мг/л при среднем значении 318 мг/л. Таким образом, минерализация вод районов развития черных почв несколько превышает среднее значение минерализации для подземных вод субтропического влажного климата и скорее типична для вод ландшафтов смешанных лесов умеренновлажного климата [Шварцев, 1998]. По составу подземные воды районов развития черноземов преимущественно $\text{HCO}_3\text{-Ca}$. Средние содержания всех катионов и анионов повышены в 3–5 раз, а иона HCO_3^- более чем в 6 раз, по сравнению с подземными водами районов развития красноземов. Значения рН колеблются от 6,3 до 7,7 при среднем значении 6,8, резко преобладают околонейтральные воды. С повышением минерализации воды значения рН показывают весьма слабый рост (рис. 29).

Таблица 9 – Типичный химический состав подземных вод районов развития черных почв, мг/л, Eh – мВ

Номер точки опробования	pH, ед. pH	Eh	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	SiO ₂	Min*	C _{орг}	CO ₂ (св.)	Fe _{общ}	F ⁻	Br ⁻
J13	6,67	249	218	11,6	30,3	-	9,78	-	37,7	17,6	25,2	8,44	-	23,2	382	-	-	-	0,09	0,36
J18	6,27	175	101	1,49	1,45	-	-	-	11,2	5,38	17,6	0,95	-	22,5	161	-	-	-	0,04	0,11
J20	7,15	107	333	13,0	23,0	-	2,39	-	61,2	29,6	18,8	1,46	-	21,0	504	-	-	-	0,15	-
J24	6,65	354	225	15,0	33,3	-	3,21	-	67,6	11,6	18,0	6,4	-	25,0	405	-	-	-	0,04	0,34
J52	6,30	225	143	19,2	13,6	-	3,42	-	42,1	6,21	13,0	2,91	-	17,7	261	-	-	-	0,31	0,14
J54	7,26	217	353	43,2	44,5	-	1,00	-	67,1	31,6	20,2	1,82	-	32,2	595	-	-	-	0,15	0,09
J56	7,06	200	138	10,4	9,68	-	-	-	29,3	7,77	11,8	2,41	-	21,7	231	-	-	-	0,12	0,46
J58	6,61	216	176	57,5	22,9	-	5,55	-	54	13,4	22,4	2,99	-	22,8	377	-	-	-	0,14	0,25
J60	6,62	225	111	27,2	32,5	-	16,1	-	29,3	15,3	20,4	0,89	-	18,7	272	-	-	-	0,18	0,25
J62	6,89	216	136	58,4	16,1	-	9,43	-	45,6	21,0	13,9	0,63	-	16,8	318	-	-	-	0,11	0,18
J63	7,17	217	243	52,7	24,9	-	-	-	62,2	16,2	31,1	3,79	-	18,4	453	-	-	-	0,18	0,07
J65	6,70	105	216	17,3	45,4	-	9,3	-	55,1	21,7	19,9	0,77	-	16,8	402	-	-	-	0,13	0,66
PL-8	6,86	139	89,9	7,50	3,01	0,025	9,46	0,24	28,7	3,17	2,89	4,60	0,17	19,0	168	1,87	17,6	0,04	0,14	0,01
P9	6,50	16	110	3,50	1,95	<0,02	0,15	<0,05	13,3	6,37	12,8	0,95	0,86	21,0	171	0,75	39,6	1,63	0,29	0,04
P25	6,90	238	281	72,9	30,8	<0,02	5,02	0,05	73,5	12,7	23,1	0,94	<0,05	32,2	549	2,19	15,8	0,07	0,15	0,05
P29	6,50	192	121	24,1	23,9	<0,02	16,7	0,05	34,0	9,65	14,8	0,89	<0,05	18,4	266	1,8	13,2	0,05	0,06	0,05
P32	6,90	127	107	17,5	13,9	0,87	11,0	0,14	30,0	11,5	11,8	3,23	<0,05	18,3	220	2,42	7,04	0,07	0,08	<0,02
P34	7,00	236	103	21,0	7,36	<0,02	10,5	0,06	34,0	6,23	6,55	2,19	<0,05	14,2	204	1,18	4,40	0,02	0,08	<0,02
P36	7,50	183	227	16,6	19,5	<0,02	9,07	0,108	64,0	2,01	13,2	0,93	<0,05	30,7	392	0,56	4,40	0,03	0,07	<0,02
P38	6,55	193	149	15,2	11,2	<0,02	0,57	<0,05	48,0	4,4	5,01	1,10	0,09	13,9	250	1,05	22,0	0,05	0,05	0,06
P54	7,65	220	188	5,97	12,9	<0,02	4,02	<0,05	68,0	1,02	1,82	0,32	<0,05	8,60	292	1,03	4,40	0,04	0,01	<0,02
Среднее	6,84	164	146	24,3	20,1	0,03	7,46	0,09	43,3	9,32	16,6	2,09	0,08	21,1	318	1,51	15,5	0,08	0,12	0,06
Среднее для субтропич./умеренно-влажного климата [Шварцев, 1998]	6,90/ 6,88	-	119/ 129	6,2/ 13,0	8,2/ 13,3	-	2,4/ 5,32	0,18/ -	19,8/ 26,7	9,31/ 8,67	12,5/ 16,1	2,40/ 3,02	0,14/ 0,37	23,1/ 14,9	203/ 231	8,15/ 5,56	-/ 14,7	0,19/ 0,47	0,37/ 0,29	-/ 0,06

Примечания:

- 1) *Min – минерализация;
- 2) « - » – данные отсутствуют.

В этих условиях доминирует окислительный характер геохимической среды, преобладают значения $Eh > 100$ мВ. В тоже время, в отличие от районов красноземов здесь встречаются подземные воды, для которых характерны отрицательные значения Eh от -68 до -91 мВ (табл. 10), то есть воды с глеевой геохимической обстановкой. Глеевая обстановка вероятно формируется в результате поступления в подземные воды избыточного количества органических соединений в сочетании с замедлением водообмена. Органические вещества окисляются содержащимся в воде кислородом, в результате чего понижается окислительно-восстановительный потенциал и возрастает концентрация CO_2 . Дополнительным источником органических веществ в подземных водах исследуемого района могут быть органические удобрения, используемые в сельском хозяйстве [Солдатова, 2015]. В данных условиях формируются воды, которые отличаются очень малым содержанием NO_3^- (0,20–0,24 мг/л), но относительно высокими содержаниями ряда других элементов и соединений: Fe^{2+} 16,5–56,0 мг/л, SiO_2 22,6–41,2 мг/л, F^- 0,33–1,0 мг/л, NH_4^+ 2,0–6,4 мг/л, $C_{орг}$ 1,0–5,5 мг/л, CO_2 17,6–88,0 мг/л.

Таблица 10 – Химический состав подземных вод (мг/л) с $Eh < 0$ мВ

Компонент	Номер точки опробования					Компонент	Номер точки опробования				
	P2	P14	P15	P16	P17		P2	P14	P15	P16	P17
pH, ед. pH	6,3	6,4	6,5	7,1	6,5	Na^+	8,8	8,4	10,7	8,3	11,7
Eh	-73	-68	-78	-91	-85	K^+	1,5	1,3	4,4	1,7	1,4
HCO_3^-	100	165	54,9	146	134	NH_4^+	2,9	3,4	2,0	6,4	3,3
SO_4^{2-}	0,67	0,75	6,10	0,94	0,72	SiO_2	41,2	24,2	37,2	22,6	26,3
Cl^-	17,3	1,7	16,6	3,7	4,9	Min*	192	236	145	220	205
NO_2^-	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	$C_{орг}$	1,0	1,6	2,0	5,5	2,0
NO_3^-	0,22	0,22	0,20	0,24	0,20	CO_2 (св.)	88,0	88,0	26,4	17,6	70,4
PO_4^{3-}	<0,05	<0,05	0,09	<0,05	<0,05	Fe^{2+}	35,8	56,0	20,8	16,5	44,4
Ca^{2+}	15,2	26,2	10,3	21,8	15,7	F^-	0,9	0,1	0,3	1,0	0,3
Mg^{2+}	5,1	5,0	2,9	7,6	6,8	Br^-	<0,02	0,14	0,14	0,03	0,6

*Примечание – *Min – минерализация.*

Следовательно, в пределах техногенно-измененных агроландшафтов, где преобладают черные почвы, подземные воды являются более минерализованными и более щелочными по сравнению с водами, приуроченными к районам развития красноземов. Повышенные содержания NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ могут свидетельствовать как о применении минеральных или органических удобрений, так и о загрязнении бытовыми сточными водами. О техногенном загрязнении подземных вод свидетельствуют в отдельных пробах также повышенные содержания Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , PO_4^{3-} , F^- , которые сопровождаются ростом минерализации до 800 мг/л. Высокие содержания Ca^{2+} в отдельных точках, вероятно, также частично обусловлены техногенным фактором – добавлением карбоната кальция для борьбы с вредителями.

4.4.3 Геохимия техногенно-загрязненных подземных вод

Как уже отмечалось, в некоторых точках опробования наблюдаются повышенные концентрации ряда химических элементов: NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , реже NH_4^+ , NO_2^- , PO_4^{3-} , F^- , Ca^{2+} , которые содержатся в удобрениях, используемых при сельскохозяйственном производстве, а также входят в состав отходов животноводства, бытовых сточных вод и твердых отходов [Soldatova et al., 2014; Sun et al., 2014]. Особенно впечатляет в этом плане содержания соединений азота. Так, содержания NO_3^- при среднем значении для района исследований 17,9 мг/л достигают 206 мг/л (табл. 4, 11), концентрации NO_2^- при среднем значении 0,02 мг/л достигают 4,3 мг/л, NH_4^+ , соответственно, 0,1 и 6,4 мг/л (табл. 4, 10). Таким образом, максимальные значения концентрации этих ионов превышают средние в десятки и даже сотни раз. Содержания этих ионов не коррелируются или крайне слабо коррелируются с минерализацией, и не растут с глубиной. Концентрации NO_3^- , превышающие 50 мг/л, обнаружены в 24 точке опробования из 132, т.е. в 18 % всех опробованных водопунктов. Повышенные концентрации NH_4^+ встречаются преимущественно в точках опробования, характеризующихся глеевой обстановкой, особенно в точках, где значения Eh опускаются ниже 0 мВ (табл. 10).

Таблица 11 – Химический состав подземных вод с признаками техногенного загрязнения, мг/л, Eh – мВ

Номер точки опробования	pH, ед. pH	Eh	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	SiO ₂	Min*	C _{орг}	CO _{2(св.)}	Fe _{общ}	F ⁻	Br ⁻
Загрязненные подземные воды районов развития красноземов																				
J5	4,75	248	5,41	12,9	25,6	-	80,7	-	15,1	11,2	11,9	3,64	-	17,4	184	-	-	-	0,11	-
J37	6,8	332	13,2	8,92	42,6	-	75,5	-	14,5	4,80	38,0	4,32	-	14,2	216	-	-	-	0,02	-
PL-6	5,04	319	3,66	7,33	60,9	0,04	86,1	0,11	16,7	4,80	38,2	7,24	0,53	11,6	236	2,27	17,6	0,06	0,25	0,01
P20	6,00	79	36,6	111	14,7	<0,02	28,8	0,06	32,6	9,70	22,9	2,46	<0,05	31,6	291	0,69	48,4	0,09	0,02	0,02
P24	6,30	256	42,7	33,7	25,4	0,13	73,7	0,29	35,4	8,65	20,7	8,14	0,09	11,2	257	1,60	13,2	0,08	0,07	<0,02
P42	4,50	252	-	2,48	35,2	0,05	95,4	<0,05	20,4	4,91	29,3	2,06	0,09	7,62	197	1,25	22,0	0,07	0,14	<0,02
P49	5,83	265	29,3	35,3	25,8	<0,02	83,5	0,07	38,0	1,52	19,9	5,47	<0,05	10,3	255	1,74	22,0	0,08	0,05	<0,02
P50	5,88	148	26,8	40,3	31,2	0,52	58,5	0,37	30,2	2,40	23,1	11,6	0,23	25,2	252	2,17	22,0	0,10	0,02	0,04
P56	6,05	233	61,0	6,23	86,1	0,03	42,5	<0,05	33,4	9,70	37,9	6,56	<0,05	12,2	301	<1	30,8	0,04	0,04	0,25
P60	6,38	188	129	89,8	21,8	0,06	10,2	<0,05	62,0	17,9	16,3	4,41	0,18	5,35	348	1,14	30,8	0,05	0,05	<0,02
P71	4,60	185	1,22	9,30	28,0	0,04	61,1	<0,05	14,0	5,0	19,2	1,80	0,28	8,26	151	-	30,0	<0,05	0,15	<0,02
P74	6,30	180	54,0	66,0	22,0	0,65	59,9	0,37	24,0	10,0	13,0	44,0	0,88	10,5	310	-	25,0	<0,05	<0,05	<0,02
P75	6,00	198	48,8	12,0	21,0	0,11	93,3	0,06	32,0	8,90	11,0	13,0	0,76	8,54	258	-	32,0	<0,05	<0,05	<0,02
Загрязненные подземные воды районов развития черных почв																				
J2	6,64	248	141	75,8	37,0	-	42,2	-	38,7	11,7	35,6	57,4	-	17,5	457	-	-	-	0,09	0,14
J3	6,57	242	175	46,6	34,5	-	24,5	-	42,2	12,8	31,4	40,5	-	18,3	426	-	-	-	0,20	0,56
J4	6,41	230	92,0	68,5	70,9	-	80,2	-	47,7	20,8	44,4	8,70	-	19,1	452	-	-	-	0,03	0,18
J6	6,53	246	245	148	69,4	-	89,9	-	98,2	26,3	52,7	39,0	-	32,2	800	-	-	-	0,03	-
J11	6,80	252	155	82,1	51,2	-	206	-	94,5	30,5	51,2	38,0	-	32,2	741	-	-	-	0,14	-
J32	6,13	341	89,2	31,2	57,8	-	73,8	-	49,1	3,77	36,3	21,5	-	16,6	379	-	-	-	0,17	-
J59	6,71	236	177	111	102	-	61,0	-	83,7	31,3	51,3	3,56	-	32,2	653	-	-	-	0,18	0,69
J61	6,78	231	155	86,1	19,4	-	21,7	-	53,4	20,8	18,2	0,93	-	16,8	392	-	-	-	0,14	0,11
PL-4	7,06	169	323	111	67,8	0,02	71,3	0,05	75,4	55,2	58,3	0,94	0,39	27,6	791	2,99	17,6	0,03	0,34	0,01
PL-9	6,96	167	109	25,7	15,3	0,03	55,5	0,03	53,9	9,19	10,5	2,48	0,14	15,4	297	2,12	14,1	0,04	0,09	0,01

Продолжение таблицы 11

Номер точки опробования	pH, ед. pH	Eh	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	SiO ₂	Min*	C _{орг}	CO _{2(св.)}	Fe _{общ}	F ⁻	Br ⁻
P13	6,60	23	134	70,7	58,9	<0,02	93,9	0,58	39,3	7,36	43,4	76,0	<0,05	35,5	559	1,34	35,2	0,79	1,41	0,08
P19	6,50	47	73,2	34,3	26,7	<0,02	26,9	0,23	20,7	9,06	17,9	14,9	0,38	39,7	264	0,84	30,8	0,08	0,09	0,03
P30	7,10	190	123	37,1	36,6	0,02	61,2	1,64	46,0	6,09	19,3	18,0	<0,05	18,6	375	2,54	4,40	0,06	0,20	0,03
P37	6,68	229	104	13,9	16,4	<0,02	56,7	<0,05	46,0	2,50	14,8	6,56	<0,05	15,5	278	0,92	8,80	0,03	0,04	<0,02
P61	6,60	186	61,0	42,7	18,7	0,05	41,0	1,79	32,0	3,42	8,42	26,0	<0,05	21,1	257	2,74	8,80	0,06	0,08	<0,02
P67	6,45	60	178	30,4	36,8	4,29	6,89	<0,05	38,0	14,7	30,4	14,6	0,48	14,3	371	2,80	28,2	0,18	0,04	<0,02
P69	6,92	174	173	81,5	12,6	0,08	29,5	0,12	81,0	10,0	12,3	17,0	0,35	14,0	431	-	26,4	<0,05	<0,05	<0,02
P76	7,30	143	188	31,2	16,7	0,17	11,2	0,36	59,0	6,00	13,0	23,0	0,20	15,9	364	-	30,0	<0,05	0,12	<0,02

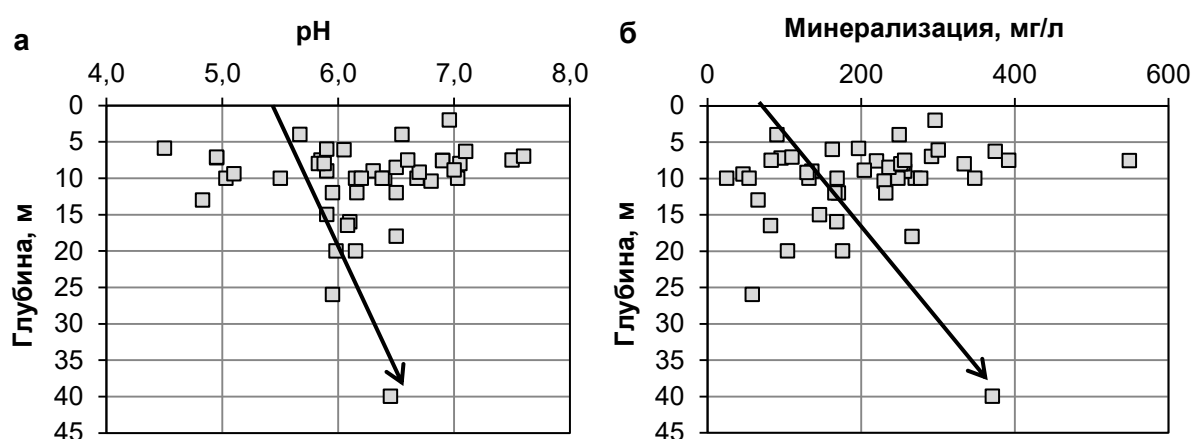
Примечания

- 1) *Min – минерализация;
- 2) « - » – данные отсутствуют.

Формирование глеевой обстановки, вероятно, также обусловлено влиянием антропогенного фактора, а именно избыточным поступлением в подземные воды органических соединений в результате применения органических удобрений, что подтверждается результатами физико-химического моделирования [Солдатов, 2015], в сочетании с замедлением водообмена.

Менее впечатляющая, но достаточно яркая картина характерна и для ионов Cl^- и SO_4^{2-} : при среднем содержании SO_4^{2-} 10,4 мг/л максимальное его значение достигает 148 мг/л (табл. 4, 11), т.е. превышает среднее в 14 раз. Максимальная концентрация Cl^- (102 мг/л) превышает среднее значение (14,2 мг/л) более чем в 7 раз. Среди катионов наибольший разброс значений характерен для K^+ : при его среднем содержании для вод района исследований 2,7 мг/л максимальное достигает 76,0 мг/л, что превышает среднее более чем в 28 раз. Для Na и Ca характерно превышение средних значений в 5 раз. Все это говорит о возможном техногенном загрязнении части изученных вод, по крайней мере, на отдельных локальных участках. Это подтверждается характером распределения химических элементов в подземных водах с глубиной.

Проведенный анализ показал, что воды с повышенными значениями pH и минерализации залегают в верхнем горизонте, глубина которого не превышает 12 м (рис. 30).



Условные обозначения: стрелка – возможный тренд изменения показателя с глубиной для подземных вод не подверженных техногенному загрязнению.

Рисунок 30 – Изменения значений pH (а) и общей минерализации (б) подземных вод с глубиной

На максимальной опробованной глубине (40 м) минерализация подземных вод составляет около 0,4 г/л, а рН 6,5, т.е. с глубиной рН и минерализация растут, но, очевидно, этот рост местами нарушается. Важно, что аномально высокие концентрации ряда химических элементов, также как максимальные значения рН и минерализации, наблюдаются именно на небольшой глубине (рис. 31).

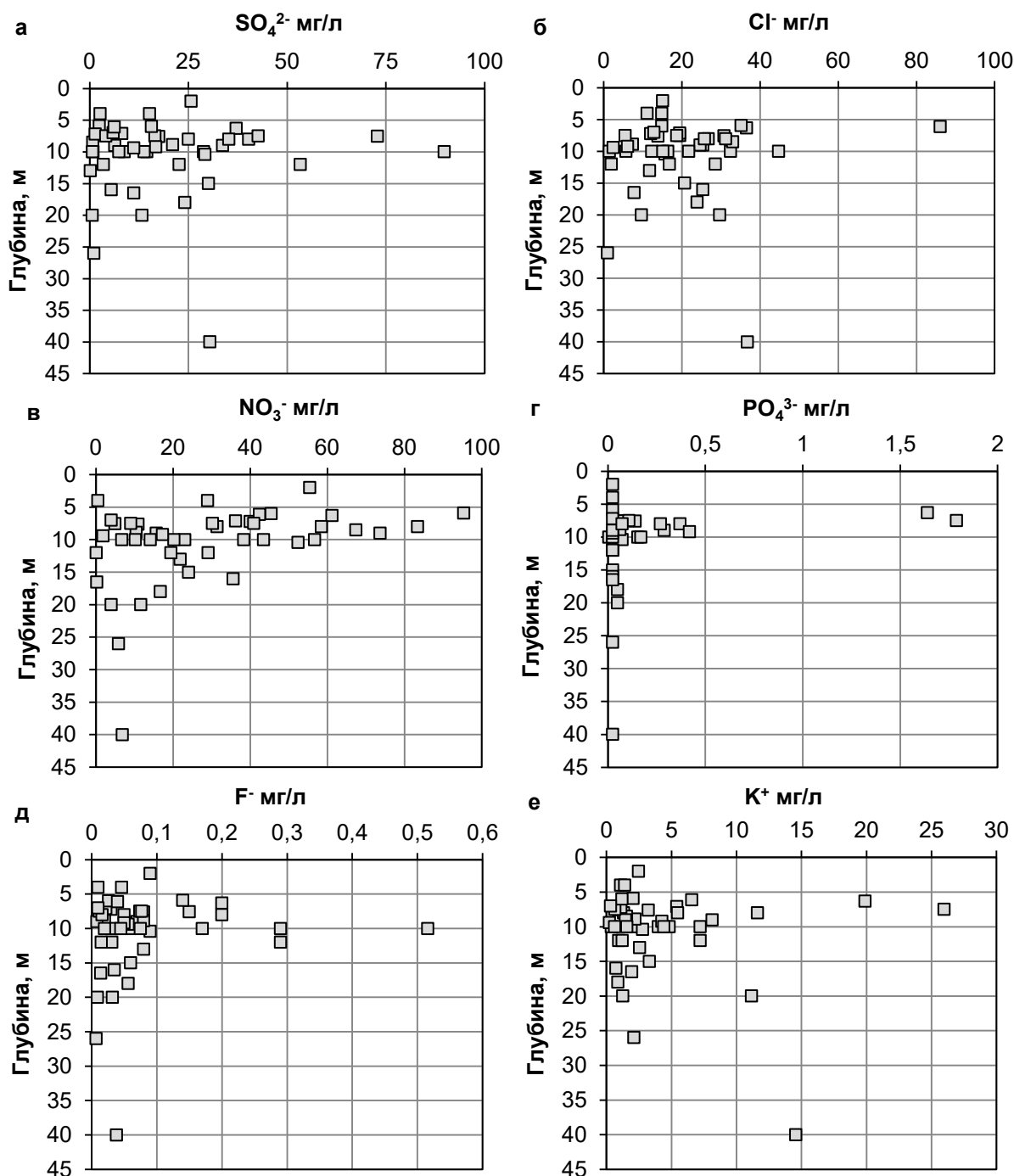


Рисунок 31 – Изменения концентраций SO_4^{2-} (а), Cl^- (б), NO_3^- (в), PO_4^{3-} (г), F^- (д) и K^+ (е) в подземных водах с глубиной

Выявленную в данном случае картину можно объяснить тем, что обогащение подземных вод химическими элементами происходит не только за счет природных факторов, но и за счет антропогенного загрязнения. Высказанное предположение подтверждается и набором химических элементов, которые образуют аномалии: NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , реже NH_4^+ , NO_2^- , PO_4^{3-} , F^- , Ca^{2+} . Ассоциация именно этих элементов характерна для загрязнения, связанного с сельскохозяйственным производством, в котором используются минеральные и органические удобрения, а также с загрязнением бытовыми сточными водами и отходами животноводства.

Анализ распределения в водах ионов, для которых характерны аномально высокие содержания, показал, что они большей частью встречаются в ограниченном количестве точек опробования. В свою очередь, все эти точки на карте ложатся достаточно компактно в бассейнах рр. Фухэ и Ганьцзян, и в меньшей степени, в бассейне р. Жаохэ (рис. 28).

5 РАВНОВЕСИЕ ПОДЗЕМНЫХ ВОД РАЙОНА ОЗЕРА ПОЯНХУ С МИНЕРАЛАМИ ГОРНЫХ ПОРОД

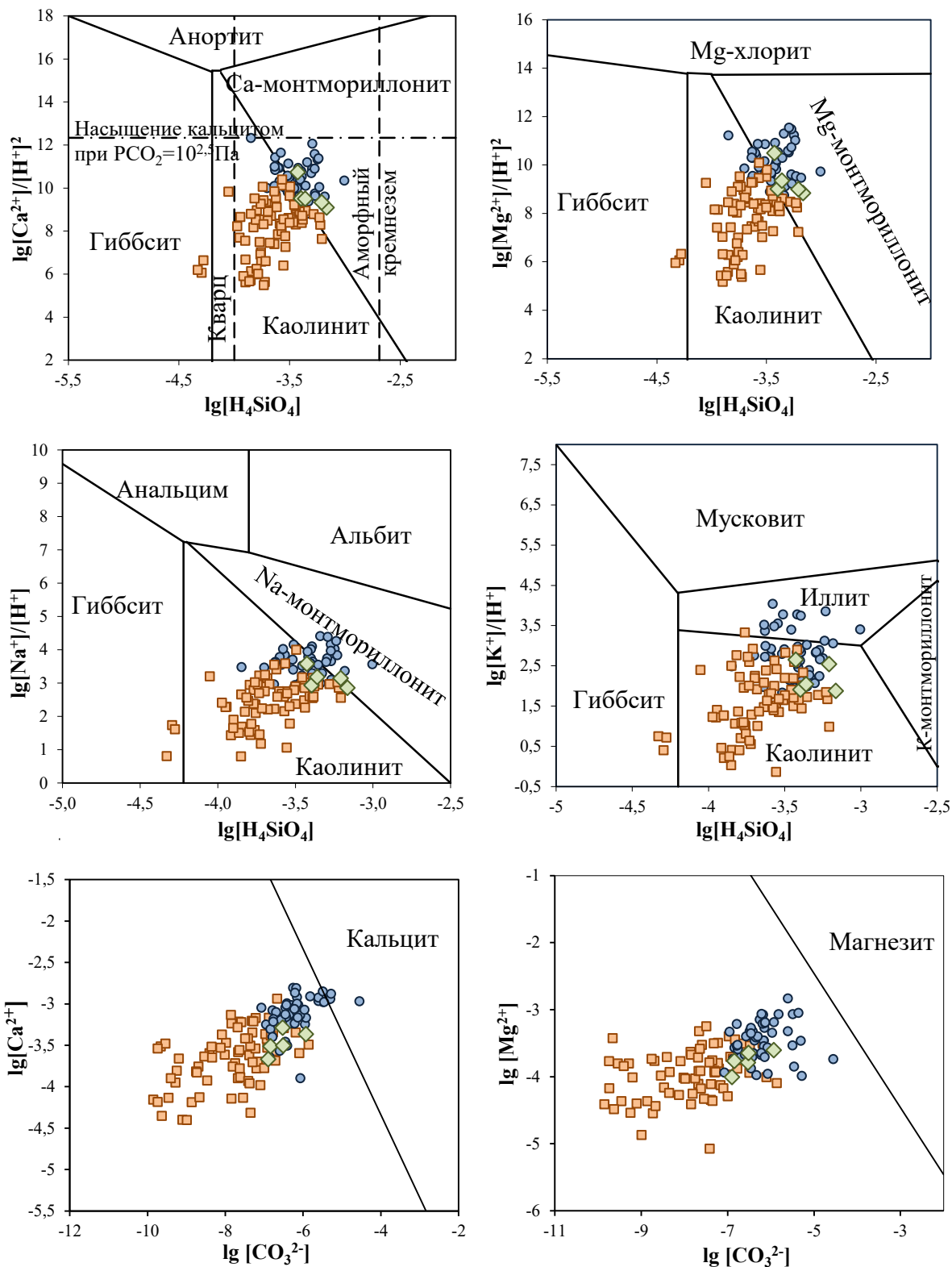
Изучение процессов, происходящих в системе вода–порода, позволяет не только определить этап эволюционного развития системы, но и прогнозировать дальнейшие изменения ее состава, в частности перераспределение элементов между жидкой и твердой фазами системы.

Физико-химические расчеты показали, что воды, приуроченные к районам развития красноземов, равновесны в основном с каолинитом, а также с гидроксидами Fe, и редко Al. В то же время они неравновесны с кальцитом, магнезитом, гидроксиапатитом, монтмориллонитом, иллитом, хлоритом и др. (рис. 32, табл. 12), которые в этих условиях не образуются. Наконец, рассматриваемые воды неравновесны со всеми эндогенными минералами, такими как полевые шпаты, оливины, роговые обманки, слюды, гранаты, пироксены и т.д. [Солдатова, 2013].

Таблица 12 – Значение параметра насыщенности подземных вод районов развития красноземов и черных почв основными минералами горных пород

Тип подземных вод	Гетит	Лепидокрокит	Манганит	Fe-монтмориллонит	Гроссуляр	Диопсид	Оливин	Роговая обманка	Гидроксиапатит
Тип 1	6,49	1,35	-2,12	-6,07	-21,62	-21,77	-32,08	-46,95	-9,24
Тип 2	9,76	3,71	-1,74	25,45	-9,76	-14,69	-25,92	-23,31	-1,80

Примечание – тип 1 – подземные воды районов развития красноземов; тип 2 – подземные воды районов развития черных почв.



Условные обозначения: ■ подземные воды, приуроченные к красноземам; ● подземные воды, приуроченные к черным почвам; ◆ подземные воды с $Eh < 0$, приуроченные к черным почвам

Рисунок 32 – Диаграммы степени насыщенности исследуемых подземных вод основными минералами горных пород ($T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P=1\text{ атм}$)

Таким образом, система вода–порода в исследуемом районе, как и других регионах мира, является равновесно-неравновесной: вода растворяет минералы, с которыми она неравновесна, и формирует те, с которыми она равновесна [Шварцев и др., 2007]. К последним в пределах естественных ландшафтов относится небольшой набор минералов: в основном это каолинит, гидроксиды Fe, и редко Al, что подтверждается данными о минералогическом составе кор выветривания, в составе которых преобладает каолинит. Красный и красно-бурый оттенок этих образований обусловлен присутствием гидроксидов Fe и Al [Qafoku et al., 2004; Jiang Jun, 2010; Hong Hanlie et al., 2010, 2012].

Анализ равновесия подземных вод, приуроченных к районам развития черных почв, с минералами вмещающих пород показал, что оно существенно изменилось по сравнению с водами районов развития красноземов (рис. 32). Прежде всего, это касается глинистых минералов: воды, приуроченные к районам развития черных почв, равновесны в основном с монтмориллонитами, частично с иллитом, и реже с каолинитом (рис. 32). Это обусловлено более высокими значениями pH, ростом содержания SiO₂ и всех основных ионов в водах этого типа. По этим же причинам они находятся ближе к насыщению кальцитом, а в нескольких точках достигают равновесия с этим минералом.

С позиций оценки физико-химического равновесия особый интерес представляют воды районов развития черных почв с отрицательными значениями Eh, содержащие высокие концентрации Fe²⁺ (табл. 10). Такие воды, как правило, насыщены к сидериту, а некоторые и к вторичным алюмосиликатам Fe: дафниту и нонтрониту (табл. 13).

Таблица 13 – Значение параметра насыщенности подземных вод (с Eh<0) железистыми минералами

Минерал	Точка опробования				
	P2	P14	P15	P16	P17
Сидерит	0,15	0,19	0,12	0,17	0,19
Дафнит	1,25	2,18	0,35	-0,12	1,18
Нонтронит	3,67	3,98	0,68	0,05	3,75

С первичными алюмосиликатами, такими как полевые шпаты, оливин, роговые обманки, слюды, гранаты, пироксены и т.д. воды районов развития черных почв неравновесны и продолжают их растворять (рис. 32). Таким образом, и в этом случае система вода–порода является равновесно-неравновесной, которая, однако, находится на другой, более поздней, стадии взаимодействия воды с горными породами, поскольку образование монтмориллонита, иллита и кальцита возможно только при более длительном взаимодействии воды с горными породами (рис. 33). Формирование глеевой геохимической обстановки в подземных водах районов развития черноземов оказывает существенное влияние на характер равновесия подземных вод с минералами. Воды достигают стадии равновесия с сидеритом, дафнитом, нонтронитом и возможно, с другими железистыми алюмосиликатами.

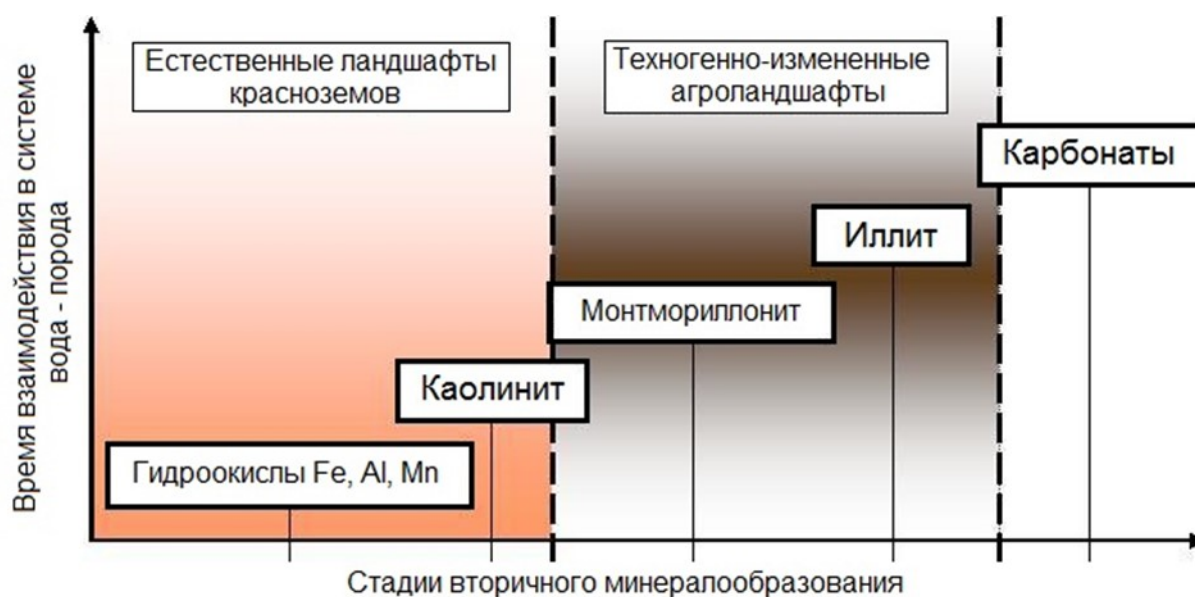
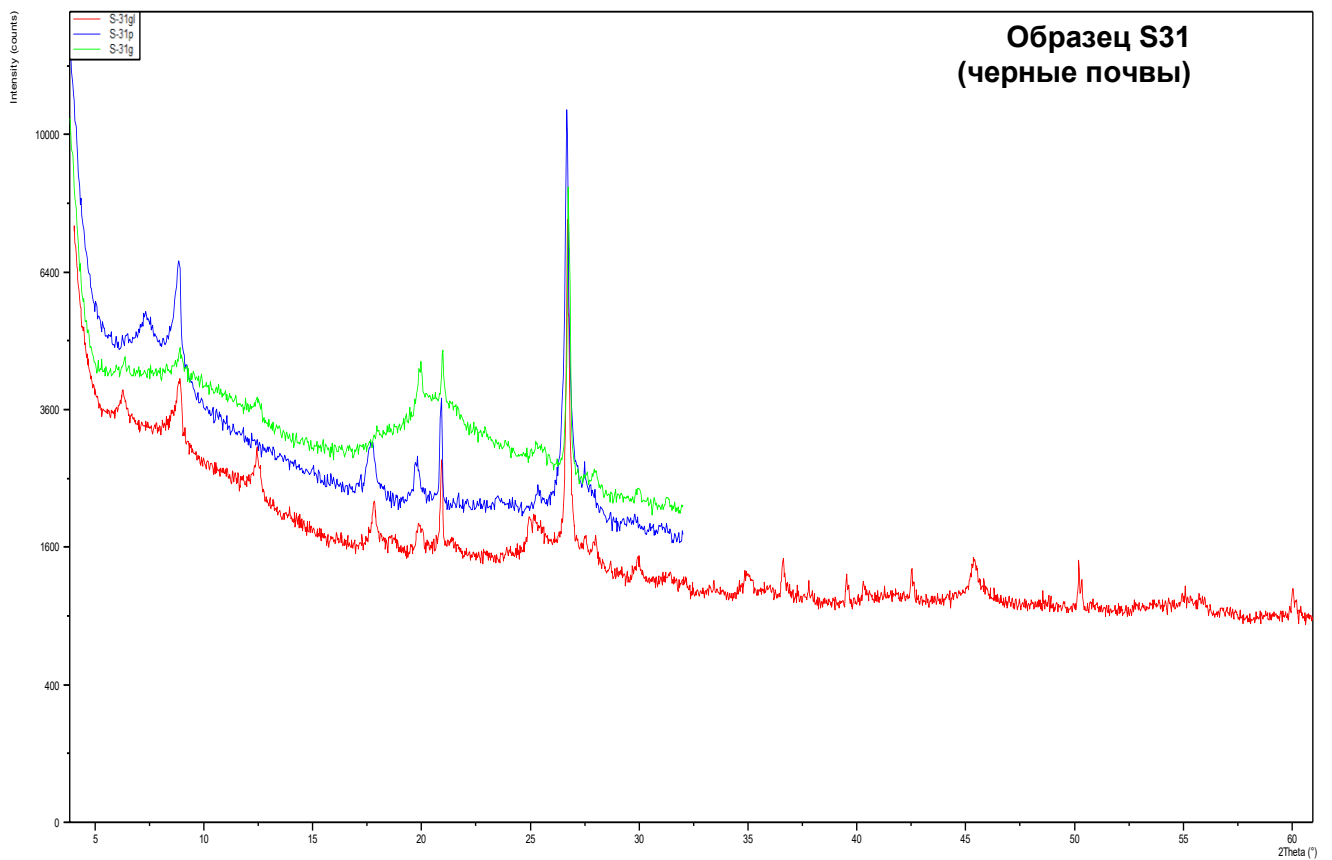
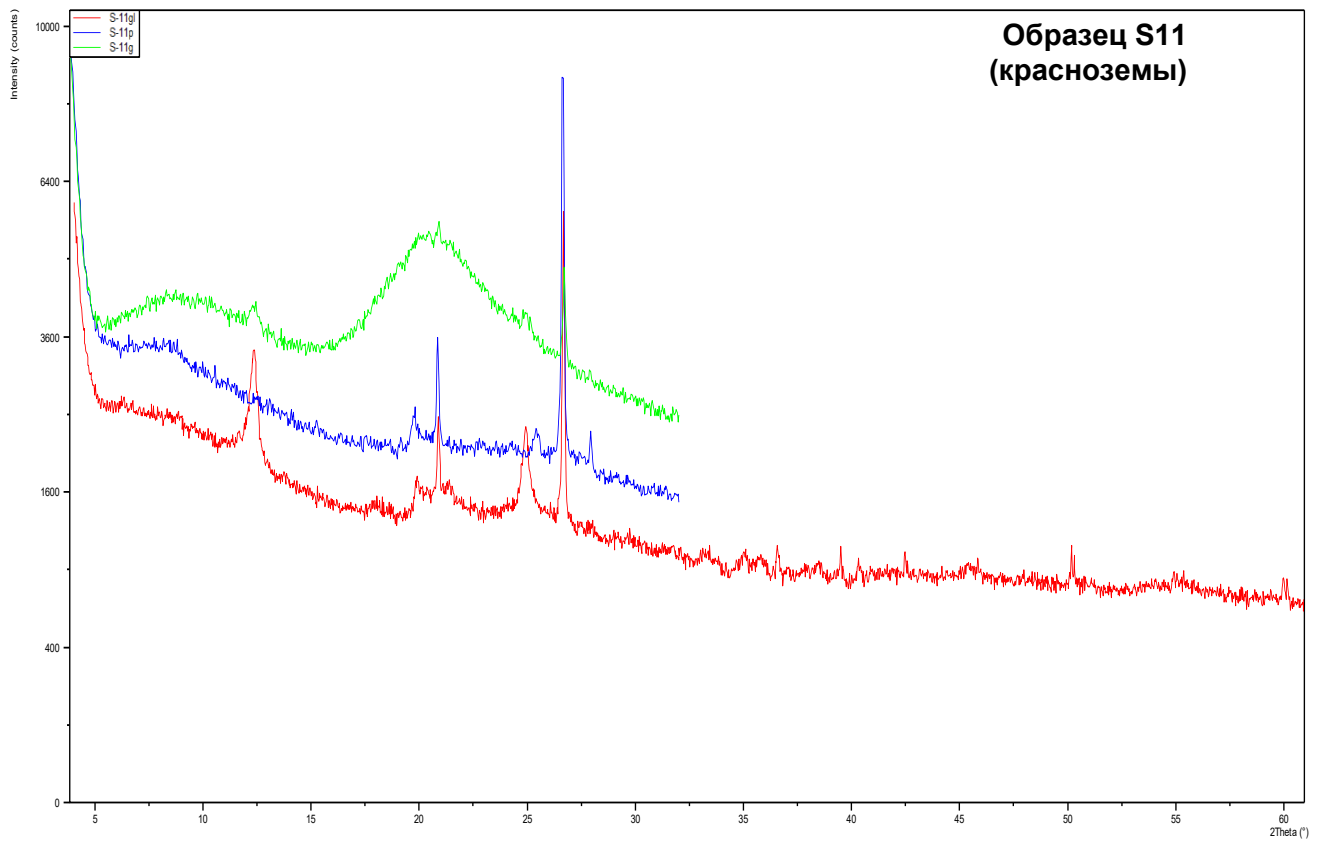


Рисунок 33 – Стадийность вторичного минералообразования

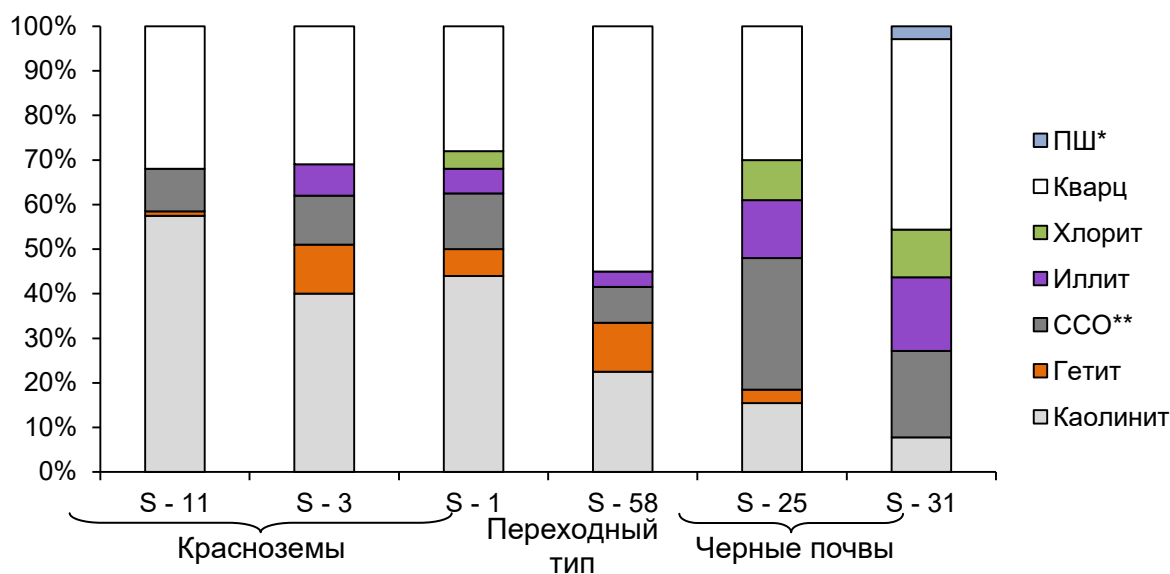
Результаты физико-химических расчетов подтверждаются минералогическим анализом образцов вторичной минеральной фазы. Рентгенофазовый анализ показал, что минералогический состав отобранных образцов красноцветных кор выветривания и черных почв имеет ряд различий (рис. 34).



Условные обозначения: красным – общая рентгенограмма, синим – рентгенограмма после прокаливания, зеленым – рентгенограмма после насыщения глицерином

Рисунок 34 – Рентгенограммы минералов красноцветных кор выветривания и черных почв района оз. Поянху

В образцах красноцветных кор выветривания преобладающим минералом является каолинит и в некотором количестве присутствует гетит (рис. 35). В образцах черных почв совокупное содержание каолинита и гетита снижается, вместе с тем возрастает доля монтмориллонита, иллита и хлорита в валовом содержании вторичных минералов. Однако вопрос масштабов вторичного минералообразования в исследуемом районе требует дальнейшего изучения.



Условные обозначения: ПШ* – полевые шпаты; ССО** – смешаннослойные образования гидрослюда-монтмориллонитового ряда

Рисунок 35 – Минералогический состав образцов красноцветных кор выветривания и черных почв района оз. Поянху

6 ФОРМИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД РАЙОНА ОЗЕРА ПОЯНХУ

6.1 Генезис подземных вод района озера Поянху

Корреляционная зависимость между относительным содержанием стабильных изотопов дейтерия и кислорода-18 позволяет определить возможное происхождение природных вод и оценить вклад различных процессов в формирование их химического состава. Так Г. Крейг [Craig, 1961] впервые установил зависимость между величинами δD и $\delta^{18}O$ для атмосферных осадков, и выразил ее в виде следующего уравнения, называемого глобальной линией метеорных вод или прямой Крейга (10):

$$\delta D = 8\delta^{18}O + 10\text{‰}, \quad (10)$$

где 10‰ – это параметр d (*excess parameter*), определяющий избыток дейтерия в атмосферных осадках по сравнению с его количеством в равновесном процессе, где $d=0$ [Ферронский, 2009; Мокк, 2000]. Однако тангенс угла наклона прямой, выражающейся уравнением (10), и параметр d могут несколько варьироваться в зависимости от удаленности источника формирования водяного пара от места выпадения осадков, температуры и других факторов. Поскольку уравнение (10) справедливо при усреднении среднегодовых данных об изотопном составе атмосферных осадков для различных районов земного шара, часто необходимо вводить региональные коэффициенты [Ферронский, 2009].

Соотношение относительных содержания изотопов дейтерия и кислорода-18 в исследуемых подземных водах оценивалось на основе уравнения Г. Крейга, модифицированного для регионов со среднегодовой температурой менее 20 °C и с учетом удаленности района исследований от океана, как основного источника формирования водяного пара, по эмпирической зависимости, приведенной в работах [Поляков, Колесникова, 1978; Ферронский, 2009]. Таким образом, уравнение получило следующий вид:

$$\delta D = 8\delta^{18}O + 9,83\text{‰}, \quad (11)$$

Также при изучении генезиса подземных вод учитывалось положение локальной прямой метеорных вод [Zhou Wenbin et al., 1996; Sun Zhanxue, Li Xueli, 2001; Sun Zhanxue et al., 2010]:

$$\delta D = 7,16\delta^{18}O + 8,88\text{‰}, (R^2=0,98) \quad (12)$$

Значения δD в исследуемых подземных водах изменяются от -21,5 до -42,6‰ (табл. 14). Значения $\delta^{18}O$ варьируются в пределах от -3,5 до -7,1‰ (табл. 14), что лишь несколько отличается от данных, приведенных Г. Крейгом и Л. Гордоном для атмосферных осадков приповерхностного слоя морей и океанов тропических и субтропических областей ($\delta^{18}O$ от 0 до -5‰) [Craig, Gordon, 1965].

Таблица 14 – Изотопный состав (δD , $\delta^{18}O$) подземных вод района оз. Поянху, ‰

Номер пробы	δD	$\delta^{18}O$	Номер пробы	δD	$\delta^{18}O$
P2	-29,1	-3,5	P37	-42,1	-6,3
P7	-37,2	-6,1	P38	-41,2	-5,3
P8	-37,4	-6,1	P39	-34,4	-6,6
P9	-29,1	-5,1	P42	-39,4	-6,7
P10	-38,2	-6,2	P43	-39,0	-6,8
P11	-37,5	-6,2	P44	-32,8	-5,2
P12	-29,6	-5,8	P45	-26,8	-4,5
P13	-38,0	-6,5	P46	-28,7	-5,0
P14	-25,5	-4,6	P47	-40,0	-6,9
P15	-21,5	-3,7	P48	-35,3	-6,3
P16	-29,5	-4,6	P49	-37,1	-6,4
P17	-30,4	-4,3	P50	-37,2	-6,5
P18	-34,6	-5,5	P51	-42,6	-7,1
P19	-32,4	-5,3	P52	-39,7	-6,8
P20	-29,6	-4,9	P53	-38,9	-6,7
P24	-39,2	-6,4	P54	-30,4	-5,1
P25	-30,2	-5,8	P56	-35,4	-6,3
P27	-32,2	-5,9	P57	-25,0	-4,7
P28	-28,9	-5,8	P59	-35,3	-6,2
P29	-34,9	-6,8	P60	-34,0	-6,0
P30	-31,3	-5,6	P61	-31,4	-6,3
P32	-32,2	-6,2	P63	-28,2	-5,6
P33	-30,3	-5,9	P64	-31,8	-5,3
P34	-32,3	-6,0	P65	-29,6	-4,6
P35	-36,4	-6,3	P66	-30,3	-5,4
P36	-35,0	-6,2	P67	-32,7	-5,7

Точки, соответствующие значениям δD и $\delta^{18}O$ в изучаемых водах ложатся в непосредственной близости от линии Крэйга, однако локальная линия метеорных вод несколько лучше аппроксимирует полученные данные (рис. 36).

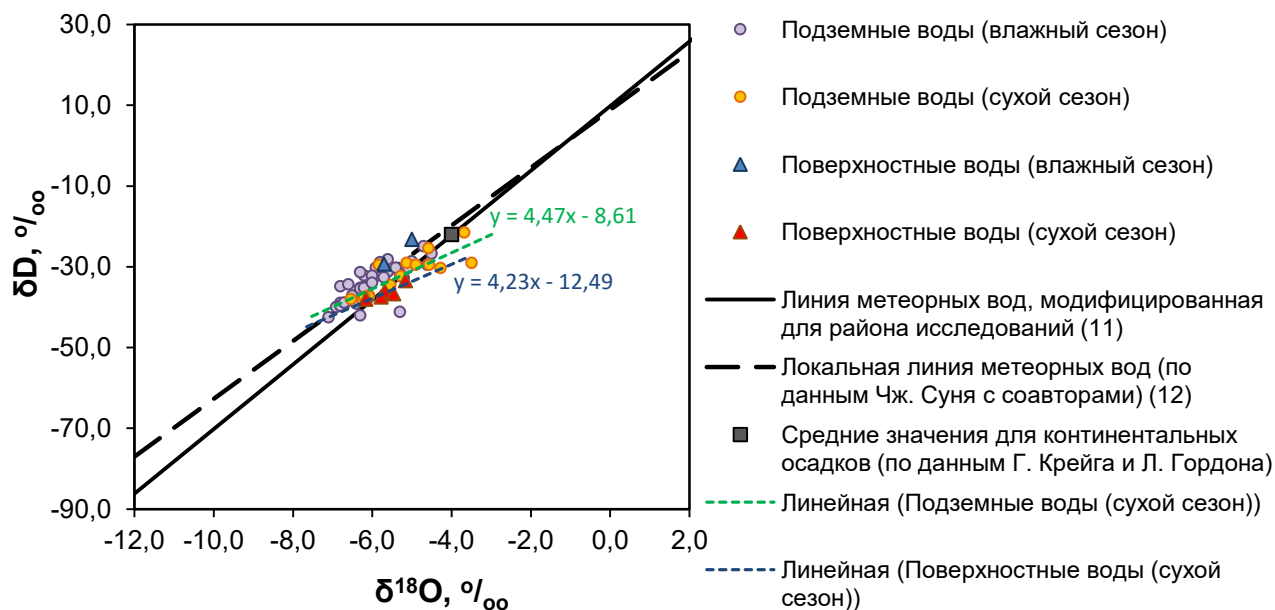


Рисунок 36 – Зависимость $\delta^{18}O$ от δD для исследуемых подземных вод

Также величины δD и $\delta^{18}O$ в подземных водах района оз. Поянху близки к средним значениям, рассчитанным для континентальных осадков Г. Крейгом и Л. Гордоном [Craig, Gordon, 1965], однако исследуемые воды несколько обеднены по сравнению с ними тяжелыми изотопами (рис. 36). Это может быть связано с большим количеством выпадающих осадков, поскольку установлено, что значения δD и $\delta^{18}O$ зависят от объема выпадающих осадков («количественный эффект») – чем больше на территории выпадает атмосферных осадков, тем сильнее они обеднены тяжелыми изотопами [Dansgaard, 1964; Yurtsever, Gat, 1981].

Стоит отметить, что подземные воды, отобранные во время сухого сезона, несколько обогащены тяжелыми изотопами кислорода и водорода, в сравнении с водами, отобранными в начале влажного сезона (рис. 37). Это можно объяснить климатическими особенностями региона. Период, во время которого проводилось опробование, характеризуется относительно высокими значениями суммарной испаряемости и низким количеством осадков. Интенсивное испарение в процессе инфильтрации через зону аэрации обуславливает обогащение атмосферных

осадков тяжелыми изотопами, главным образом ^{18}O . Угловой коэффициент линии тренда для точек, отобранных во время сухого сезона, имеет значение близкое к 5 (рис. 36), что в целом соответствует наклону линии испарительного концентрирования [Ферронский, 2009; Gonfiantini et al., 1974; Mook, 2000]. Таким образом, редкие отклонения от локальной линии метеорных вод и обогащение подземных вод тяжелыми изотопами, вероятно, вызваны влиянием испарительного концентрирования на формирование их изотопного состава в течение сухого сезона. Также следует отметить, что тренд для точек, отобранных в сухой сезон, близок по наклону к линии регрессии точек опробования поверхностных вод, также отобранных во время сухого сезона. Принимая во внимание, что поверхностные воды подвержены более интенсивному испарению и, как следствие, обогащены тяжелыми изотопами ^{18}O и D, можно предположить, что на локальных участках возможно подпитывание грунтовых вод поверхностными. Благоприятными условиями для этого являются пониженные участки рельефа, распространение искусственно обводненных сельскохозяйственных угодий, искусственное повышение уровня воды в поверхностных водных объектах в результате регулирования стока и т.п.

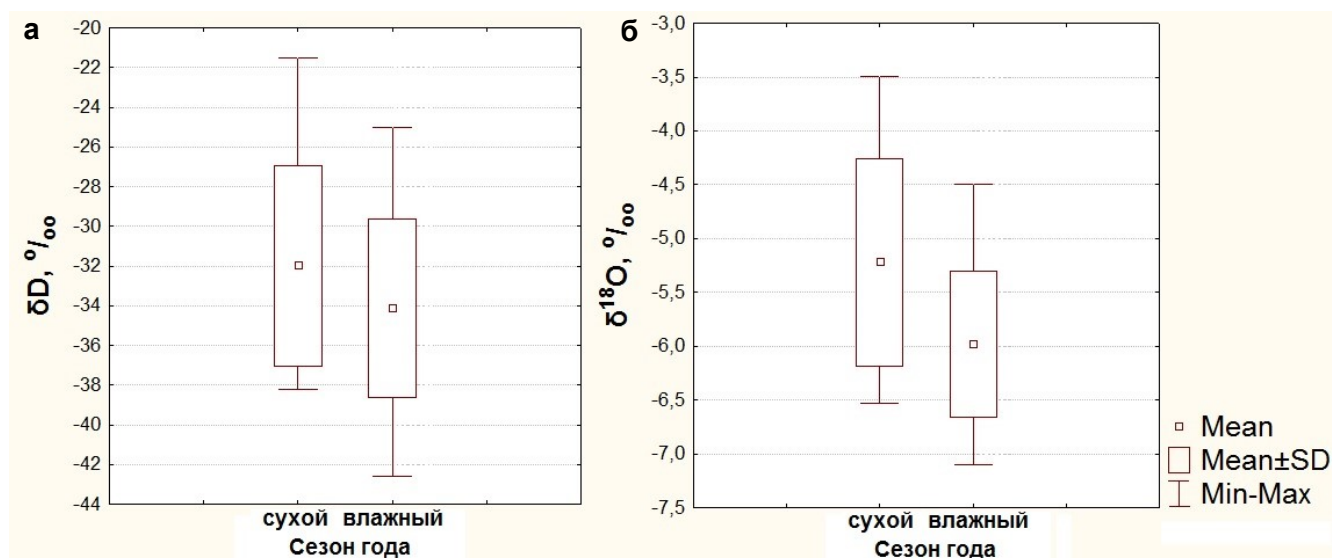


Рисунок 37 – Статистическая характеристика изотопного состава исследуемых подземных вод: а. δD , б. $\delta^{18}\text{O}$

В начале влажного сезона, количество осадков резко увеличивается, в результате чего происходит обеднение подземных вод тяжелыми изотопами

кислорода и водорода. Однако и среди проб, отобранных во влажный период, встречаются заметные отклонения от линии метеорных вод, которые связаны в основном с обогащением вод ^{18}O . В этом случае отклонения от линии метеорных вод согласно некоторым авторам [Ферронский, 2009; Zamana, 2012] могут объясняться процессами, происходящими в системе вода–порода, которые также приводят к фракционированию изотопов кислорода и водорода.

Таким образом, можно заключить, что согласно исследованиям изотопного состава подземные воды района оз. Поянху имеют метеорное происхождение. Влияние испарительного концентрирования на формирование их химического состава незначительно и проявляется главным образом во время сухого сезона. Испарение может влиять на изотопный состав подземных вод опосредованно через смешивание подземных вод с поверхностными, обогащенными тяжелыми изотопами, на локальных участках. Отклонения от локальной линии метеорных вод во время влажного сезона вероятнее всего являются отражением процессов, происходящих в системе вода–порода, однако этот вопрос требует дальнейшего изучения.

6.2 Источники и процессы преобразования соединений азота в подземных водах района озера Поянху

С целью выявления источников соединений азота в подземных водах района исследований был изучен изотопный состав соединения NO_3^- . Для выявления максимального количества источников соединений азота были опробованы подземные воды, приуроченные к разнообразным объектам хозяйственной деятельности человека – рисовым полям (P28, P30, P35, P44, P49, P57, P63), относительно крупным населенным пунктам (P42, P64, P66, P67), тепличным комплексам (P61), полям рапса (P52), а также к сравнительно малоосвоенным территориям (P54, P65). Точки опробования, в которых проводилось определение содержания изотопов $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ и $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$, распределены вокруг оз. Поянху, исключая северо-западную часть района (рис. 38). Результаты определения $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ и $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ приведены в таблице 15.

Таблица 15 – Изотопный состав соединения NO_3^- ($\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{15}\text{N}$) и особенности химического состава изучаемых подземных вод

Точка опробования	$\delta^{18}\text{O}\text{-H}_2\text{O}$, ‰	$\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3^-$, ‰	$\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$, ‰	NO_3^- , мг/л	NO_2^- , мг/л	NH_4^+ , мг/л	CO_2 , мг/л	Eh, мВ
Рисовые поля								
P28	-5,8	8,8	15,2	20,3	0,07	0,09	3,5	88
P30	-5,6	2,9	14,0	61,2	0,02	<0,05	4,4	190
P35	-6,3	7,0	14,3	67,5	<0,02	<0,05	7,0	206
P44	-5,2	6,3	14,4	15,7	0,02	<0,05	26,4	273
P49	-6,4	5,9	16,5	83,5	<0,02	<0,05	22,0	265
P57	-4,7	4,9	15,4	17,3	0,03	<0,05	4,4	244
P63	-5,6	8,4	14,3	19,5	<0,02	<0,05	17,6	205
Рапсовое поле								
P52	-6,8	5,4	19,5	45,5	<0,02	<0,05	24,6	228
Тепличный комплекс								
P61	-6,3	4,8	9,3	41,0	0,05	<0,05	8,8	186
Крупные населенные пункты								
P42	-6,7	5,9	11,7	95,4	<0,02	0,09	22,0	252
P64	-5,3	2,3	13,6	29,1	<0,02	<0,05	30,8	143
P66	-5,4	4,5	11,5	5,92	<0,02	<0,05	13,2	102
P67	-5,7	13,9	30,5	6,89	4,29	0,48	28,2	60
Малоосвоенные территории								
P54	-5,1	2,5	12,6	4,02	<0,02	<0,05	4,4	220
P65	-4,6	-4,1	13,7	0,30	<0,02	<0,05	13,2	184

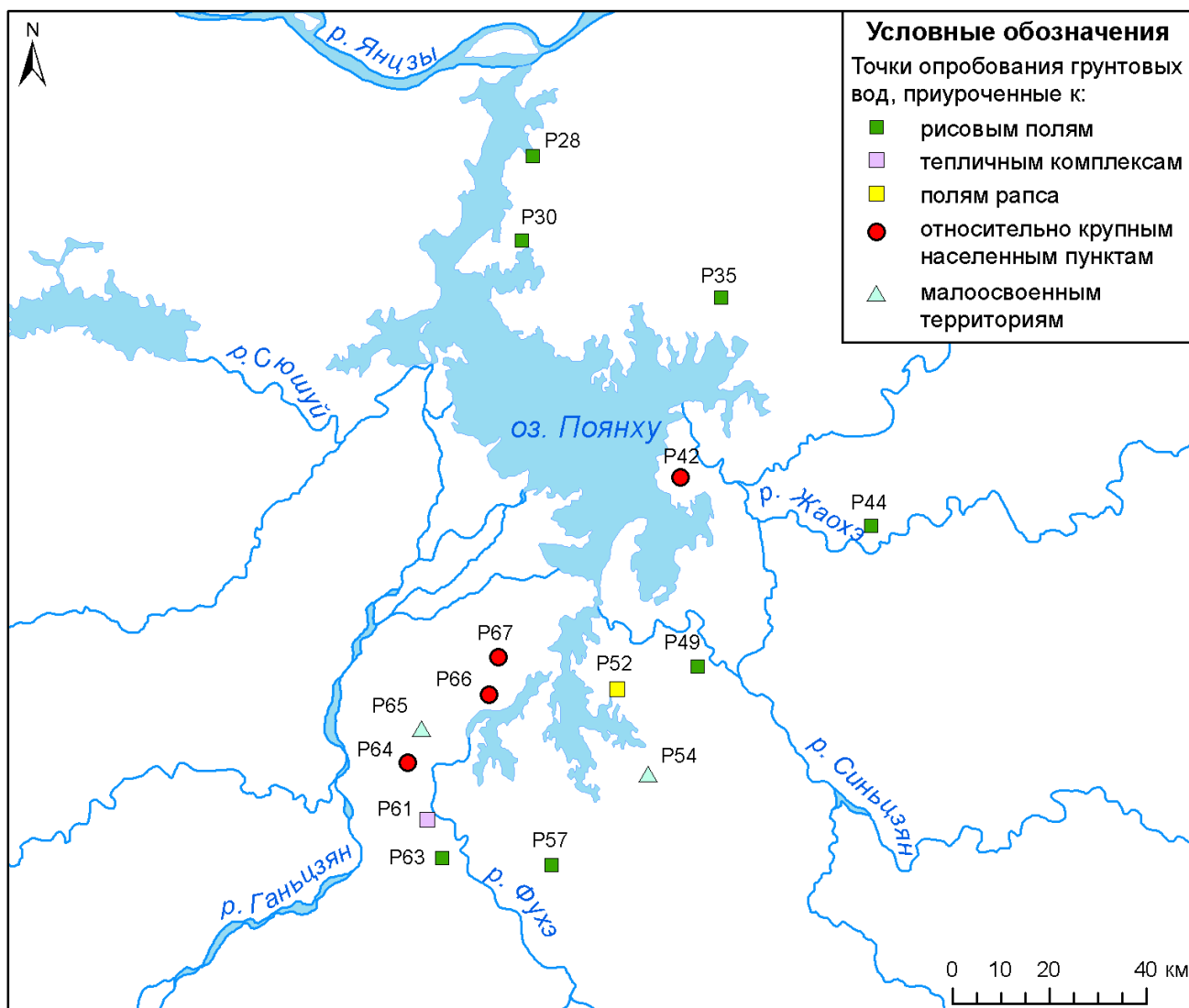


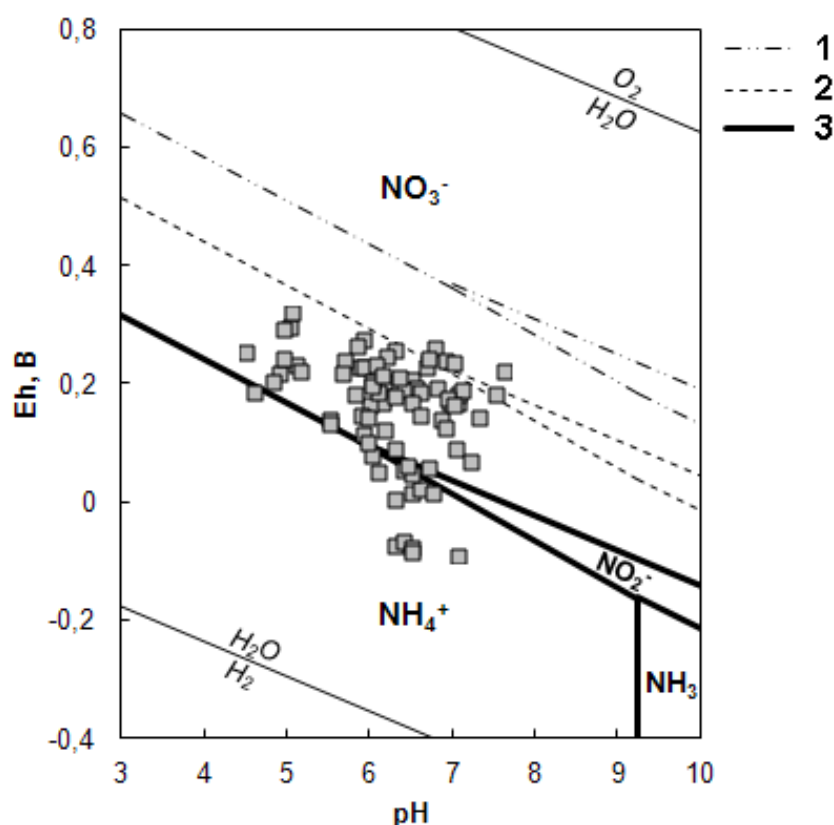
Рисунок 38 – Схема отбора проб воды для анализа изотопов $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ и $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$

Значения $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ варьируются от 9,3 до 30,5 ‰ (табл. 15), при среднем 15,1 ‰, т.е. соединение NO_3^- в подземных водах обогащено тяжелыми изотопами азота. Согласно исследованиям ряда авторов [Kendall, 1998; Kendall et al., 2007; Widory et al., 2004, 2005, 2013] повышенные содержания тяжелых изотопов азота характерны для бытовых сточных вод и отходов животноводства, таких как навоз, который в данной местности применяется в качестве удобрения. Так по данным, приведенным в работе [Widory et al., 2013], величина $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ в бытовых стоках и отходах животноводства может достигать 30 ‰.

Значения $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ изменяется от -4,1 до 13,9 ‰ (табл. 15) со средним 5,3 ‰. Такие значения обычно наблюдаются при протекании процесса нитрификации, которое приводит к фракционированию изотопов кислорода

в процессе формирования нитрат-иона [Mariotti et al., 1981, Casciotti et al., 2003, Sebillo et al., 2006]. Подобная ситуация складывается в том случае, когда основными источниками соединений азота являются аммонийные удобрения, навоз, бытовые сточные воды или органические соединения азота почвы, т.е. вещества основными формами азота которых являются аммиак, ион аммония и их производные [Солдатова, Гусева, 2015 (а)].

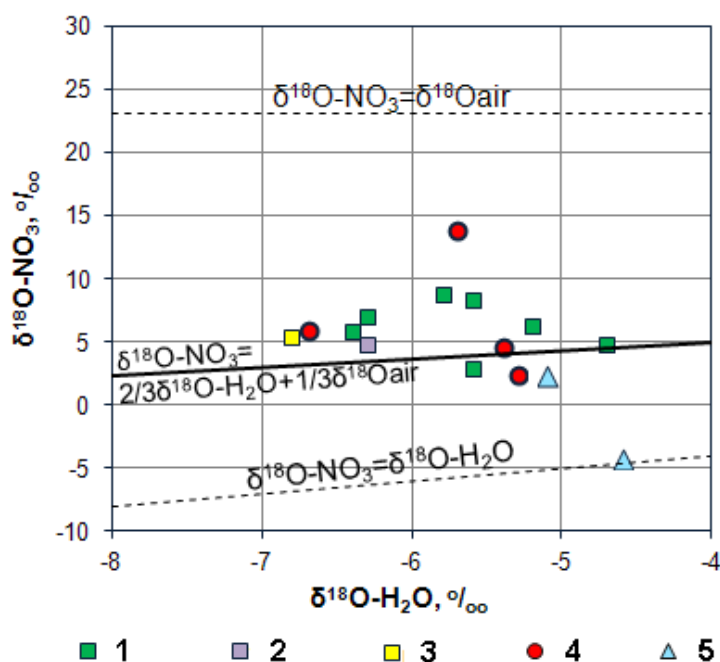
Баланс форм азота в исследуемых подземных водах также указывает на значительную активность нитрификации. Изучение стабильности форм азота показало, что соединение NO_3^- в подземных водах района оз. Поянху обладает повышенной стабильностью [Солдатова, 2014, Sun et al., 2014]. Для определения устойчивости различных форм азота была использована диаграмма Eh–рН (рис. 39).



Условные обозначения: 1 – теоретические поля устойчивости соединений азота [Крайнов и др., 1991]; 2 – поля устойчивости, построенные на основе практических концентраций соединений азота в загрязненных водах [Крайнов и др., 1991]; 3 – поля устойчивости, построенные на основе концентраций соединений азота в подземных водах района оз. Поянху

Рисунок 39 – Диаграмма Eh–рН для системы N–O–H (T=25 °C P=10⁵ Па) с нанесением данных по составу исследуемых подземных вод

Границы перехода окисленных форм азота в восстановленные уточнялись относительно точек опробования, в которых очевидно преобладали те или иные соединения азота. Результаты построения полей устойчивости основных форм азота указывают, что, несмотря на локальное повышение концентрации NH_4^+ , для подземных вод района оз. Поянху отмечается значительное расширение поля стабильности нитрат-иона, по сравнению с данными С.Р. Крайнова, полученными для вод, загрязненных соединениями азота [Крайнов и др., 1991]. Это может свидетельствовать как об активном протекании процесса нитрификации в самом водоносном горизонте, так и о поступлении в подземные воды окисленных форм азота, который был преобразован в ходе нитрификации в почвенном горизонте.



Условные обозначения: содержание изотопов $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ и $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ в подземных водах водосбора оз. Поянху, приуроченных к рисовым полям (1), тепличным комплексам (2), полям рапса (3), крупным населенным пунктам (4), малоосвоенным территориям (5).

Рисунок 40 – Зависимость $\delta^{18}\text{O-H}_2\text{O}$ от $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ для исследуемых подземных вод

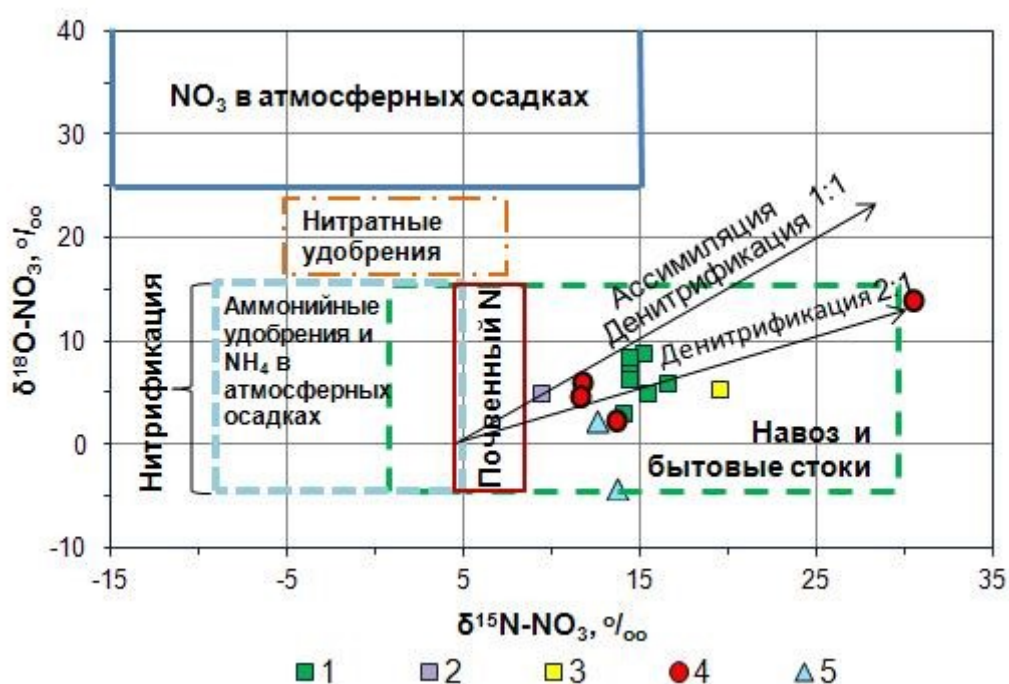
Согласно лабораторным исследованиям в процессе нитрификации при формировании нитрат-иона в его состав входят один атом кислорода воздуха (или растворенного в воде O_2) и два атома кислорода из воды [Anderson and Hooper, 1983; Dispirito and Hooper, 1986; Kendall et al., 2007]. Таким образом, теоретически в результате нитрификации значения $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ должны ложиться на линию $\delta^{18}\text{O-NO}_3^- = 2/3\delta^{18}\text{O-H}_2\text{O} + 1/3\delta^{18}\text{O-O}_2$ на диаграмме $\delta^{18}\text{O-H}_2\text{O} - \delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ (рис. 40). Однако в природных условиях наблюдается

фракционирование изотопов кислорода в результате фотосинтеза, жизнедеятельности микроорганизмов, испарения и других процессов, изотопные эффекты которых накладываются на фракционирование, связанное

с нитрификацией. Отклонение от «теоретической» линии нитрификации характерно для проб, приуроченных к рисовым полям. Вероятно, это связано с просачиванием обогащенных тяжелыми изотопами поверхностных вод, применяемых для обводнения рисовых полей, в водоносный горизонт. При этом поверхностные воды обогащаются тяжелыми изотопами в процессе испарения (см. раздел 6.1). В других точках опробования увеличение значений $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ вероятно связано с низким рН исследуемых почв, что приводит к повышенному вовлечению атомов кислорода из воздуха в состав новообразованного нитрат-иона [Böhlke et al., 1997, Kendall, 1998, Xue et al., 2009] при протекании нитрификации в почвенном горизонте. В подземных водах, отобранных на территории крупного населенного пункта в точке Р67, повышенные содержания ^{18}O связано с протеканием процесса денитрификации, особенности которого будут описаны ниже.

Для подземных вод, отобранных в точке Р65, которая относится к малоосвоенным территориям, наоборот характерно обеднение нитрат-иона тяжелыми изотопами кислорода. Подобное уменьшение значений $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$, и, соответственно, приближение к линии $\delta^{18}\text{O-NO}_3^- = \delta^{18}\text{O-H}_2\text{O}$, может происходить при быстром протекании цикла превращений азота в условиях низких его концентраций (~ 15 мкмоль/л) [Wankel et al., 2006].

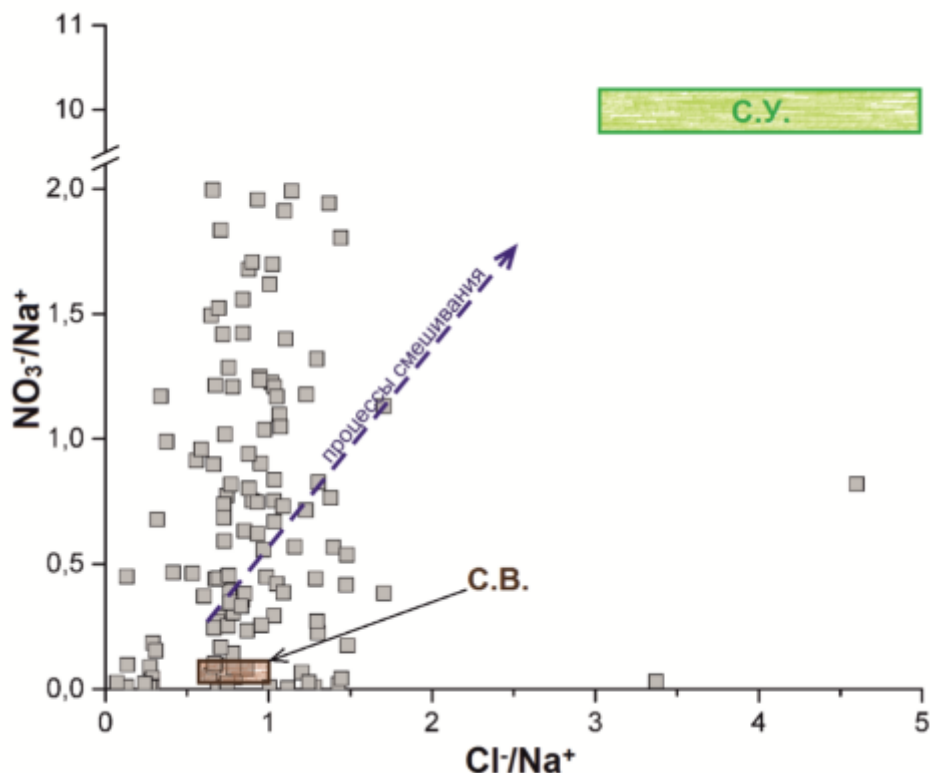
Для детальной оценки источников поступления соединений азота в подземные воды использовалась диаграмма зависимости $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ от $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ с нанесением данных об изотопном составе соединения NO_3^- в исследуемых водах и возможных источниках азота: атмосферных осадках, нитратных и аммонийных удобрениях, почве, навозе и бытовых сточных водах. Как показано на рисунке 41, большинство точек лежит в пределах поля, соответствующего изотопному составу нитрат-иона в отходах животноводства (навозе) и сточных водах [Солдатова, Гусева, 2015 (а)].



Условные обозначения: содержание изотопов $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ и $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ в исследуемых подземных водах, приуроченных к рисовым полям (1), тепличным комплексам (2), полям рапса (3), крупным населенным пунктам (4), малоосвоенным территориям (5).

Рисунок 41 – Зависимость $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ от $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ в исследуемых подземных водах (адоптированные данные [Amundson et al. (2003); Widory et al., 2004, 2005; Xue Dongmei, 2009])

Особенности химического состава подземных вод также косвенно подтверждают, что основными источниками повышенных концентраций NO_3^- , а также Cl^- и Na^+ являются бытовые сточные воды. Анализ соотношения коэффициентов Cl^-/Na^+ и $\text{NO}_3^-/\text{Na}^+$ для подземных вод района оз. Поянху показал, что основной вклад в обогащение подземных вод этими элементами вносят бытовые сточные воды (рис. 42). Данные о соотношениях коэффициентов Cl^-/Na^+ и $\text{NO}_3^-/\text{Na}^+$ для сточных вод и сельскохозяйственных удобрений заимствованы из работ [Roy et al., 1999; Nisi et al., 2013]. Однако в этих работах не приведены значения коэффициентов для отходов животноводства. Исходя из анализа химического и изотопного состава, можно предположить, что повышение значений коэффициента $\text{NO}_3^-/\text{Na}^+$ в исследуемых водах обусловлено именно поступлением продуктов разложения отходов животноводства в водоносный горизонт.



Условные обозначения: С.У. – сельскохозяйственные удобрения; С.В. – бытовые сточные воды (по данным [Roy et al., 1999; Nisi et al., 2013])

Рисунок 42 – Зависимость коэффициента Cl^-/Na^+ от коэффициента NO_3^-/Na^+ (в молярных концентрациях) для исследуемых подземных вод

При исследовании процессов преобразования соединений азота не следует забывать и о таких процессах как ассимиляция азота растениями и денитрификация. Как показывает ряд исследований [Aravena and Robertson, 1998; Fukada et al., 2003; Needoba et al., 2004; Panno et al., 2006; Kendall et al., 2007; Granger et al. 2004, 2008, 2010], изотопный эффект от ассимиляции и денитрификации выражается в парном фракционировании изотопов N и O соединения NO_3^- . В ряде случаев изотопный эффект от этих процессов может затруднять выявление источников азота.

Процессом ассимиляции, при котором содержание тяжелых изотопов $\delta^{15}N$ и $\delta^{18}O$ растет в соотношении 1:1 [Granger et al., 2004, 2010], можно пренебречь практически для всех точек опробования. Только для подземных вод, приуроченных к тепличным комплексам и рапсовым полям, вегетация в период пробоотбора достигала уровня, при котором растения потребляют значительное количество азота. Другие объекты, к которым приурочены точки опробования,

в период пробоотбора исключали значительное влияние ассимиляции на фракционирование изотопов нитрат-иона (крупные населенные пункты, малоосвоенные территории) или находились на этапе засева или начальном этапе появления всходов (рисовые поля), когда растения потребляют питательные вещества собственного эндосперма. При учете влияния возможной ассимиляции точка P61, относящаяся к тепличным комплексам, может сместиться в поле, соответствующее изотопному составу аммонийных удобрений.

Что касается денитрификации, то по данным различных авторов [Aravena, Robertson, 1998; Fukada et al., 2003; Panno et al., 2006; Sigman et al., 2005; Granger et al. 2008] этот процесс приводит к утяжелению изотопного состава соединения NO_3^- в соотношении $\delta^{15}\text{N}:\delta^{18}\text{O}$ от 2:1 до 1:1 (рис. 41). Таким образом, наклон прямой, соответствующей денитрификации, на графике зависимости $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ от $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ будет изменять от 0,5 до 1. Протекание денитрификации наиболее вероятно в подземных водах, отобранных в точках P28 и P67. Эти воды характеризуются достаточно низкими значениями Eh – 88 и 60 мВ, соответственно. Однако только в точке P67 протекание денитрификации подтверждается достаточно низкой концентрацией NO_3^- и относительно высоким содержанием CO_2 (табл. 15). Выделение CO_2 происходит в результате гетеротрофной денитрификации, которая по данным Кендал [Kendall et al., 2007] наиболее характерна для водных систем. Таким образом, утяжеление изотопного состава NO_3^- в точке P67 объясняется влиянием денитрификации. В других точках опробования существенное фракционирование изотопов в результате денитрификации маловероятно и поэтому не оказывает влияния на выявление источников нитратов.

Отдельно следует рассмотреть подземные воды, приуроченные к малоосвоенным территориям, где наблюдаются низкие концентрации NO_3^- (P54, P65). Здесь прямое влияние антропогенного фактора на изотопный состав соединения NO_3^- можно исключить. Источником соединений азота в этом случае вероятнее всего является почва. По данным некоторых исследований [Amundson et al., 2003] величина $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ в почвах данного региона изменяется от 4,8 до

7,6‰ (рис. 41). Однако она может существенно изменяться в зависимости от истории хозяйственного использования территории, достигая 15‰ в почвах, на которых применялись органические удобрения [Kendall, 1998]. Как показано в работе Хе с соавторами [He et al., 2015] органическое вещество органических удобрений хорошо гумифицируется, в то время как азот с характерно высоким содержанием ^{15}N накапливается в почве и, впоследствии, может вымываться из нее атмосферными осадками, просачивающимися в водоносный горизонт. Тот факт, что нитрат-ион в подземных водах малоосвоенных территорий обогащен тяжелыми изотопами азота свидетельствует о влиянии на почвы района исследований антропогенных факторов в прошлом.

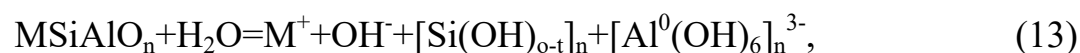
Таким образом, согласно анализу химического и изотопного состава подземных вод и NO_3^- , в них растворенного, основными источниками соединений азота выступают антропогенные загрязнители – навоз и бытовые сточные воды. Наибольшее влияние на баланс форм азота оказывает процесс нитрификации. Он обуславливает высокую стабильность и преобладание в грунтовых водах нитрат-иона, несмотря на доминирующую роль восстановленных форм азота в составе выявленных загрязнителей. Ассимиляция и денитрификация не оказывают значительного влияния на фракционирование изотопов азота и кислорода нитрат-иона. Таким образом, эти процессы не могут вносить существенных погрешностей в определение источников соединений азота в подземных водах.

6.3 Модель формирования химического состава подземных вод

Процессами и факторами, определяющими обогащение химическими элементами подземных вод, являются состав горных пород, испарительное концентрирование, состав атмосферных осадков, питающих подземные воды, антропогенное воздействие. Ведущая роль в формировании химического состава исследуемых подземных вод принадлежит процессам их взаимодействия с горными породами.

Горные породы в районе оз. Поянху представлены преимущественно алюмосиликатами метаморфического и магматического генезиса и продуктами их

геологически длительного выветривания, часть из которых уже сцементирована (древняя кора выветривания мел-палеогенового возраста) и залегает в среднегорной местности. Другая часть подверглась эрозии и перенесена в пониженные участки рельефа (долины рек и прибрежные районы озера). Растворение алюмосиликатных пород происходит по механизму гидролиза:



где n – неопределенное атомное отношение; o и t – соответственно октаэдрическая и тетраэдрическая координация; M – металлический катион.

Как показано в работах некоторых авторов [Алексеев, 2002; Алексеев и др., 2004, 2005; O'Neil and Taylor, 1967; Putnis, 2002; Helmann et al., 2003], при гидролизе все без исключения химические элементы переходят в раствор и из раствора высаживают различные вторичные минералы в последовательности, определенной константами реакций их осаждения, т.е. в соответствии с законами термодинамики.

Изучаемые подземные воды неравновесны с первичными минералами, которые они растворяют, и равновесны с вторичными минералами, которые они формируют. Среди последних доминируют гидроксиды Fe, каолинит и монтмориллонит, реже гидроксиды Al, иллит, кальцит, сидерит и алюмосиликаты Fe (рис. 32, табл. 12, 13). При этом ассоциации вторичных минералов, которыми насыщены подземные воды естественных и агроландшафтов, отличаются друг от друга.

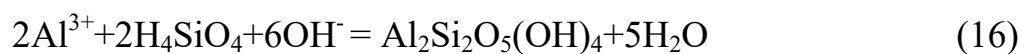
В пределах естественных ландшафтов, где распространены красноземы, подземные воды равновесны преимущественно с каолинитом и гидроксидами Fe. Как можно видеть из таблицы 8, содержания Fe в подземных водах районов развития красноземов составляет лишь 0,04–0,35 мг/л. Поскольку геохимическая среда этих вод является окислительной, железо мигрирует в трехвалентной форме. При этом значение произведения растворимости гидроксидов Fe^{3+} весьма низкое (14), и они осаждаются из раствора одними из первых [Шварцев и др., 2007].

$$[Fe^{3+}] \cdot [OH^-]^3 = 10^{-32,81} \quad (14)$$

Расчет равновесий исследуемых вод с гидроксидами Fe^{3+} показал, что они насыщены этими соединениями. Таким образом, в современных условиях идет осаждение Fe^{3+} из подземных вод с образованием гетита (15), лепидокрокита (табл. 12), и, вероятно, других соединений. Все эти минералы имеют красный, темно-красный, красно-бурый цвет.



В пределах почвенного горизонта и коры выветривания подземные воды обогащаются таким количеством SiO_2 , которое обеспечивает равновесие с каолинитом, образующимся по реакции:



В естественном состоянии каолинит является белым, но в смеси с гидроксидами Fe^{3+} приобретает красный цвет с разными оттенками. Красноцветная кора выветривания широко развита в зоне тропического и субтропического климата [Шварцев, 1998]. Почвы, формирующиеся на таких красноцветных корах выветривания, также приобретают красноватый, красно-бурый или желто-бурый оттенок. Более поздние стадии минералообразования в этих условиях обычно не встречаются, потому что вода покидает горную породу раньше, чем достигает равновесия с монтмориллонитом или кальцитом. Причиной этого является активный водообмен, определяемый высоким значением модуля подземного стока, достигающим в районе исследований $20 \text{ л/с} \cdot \text{км}^2$, что по данным С.Л. Шварцева [Шварцев и др., 2007] соответствует ориентировочно 60–100 годам взаимодействия воды с горными породами. Таким образом, подземные воды медленно, но непрерывно растворяют алюмосиликатные породы, обогащаясь химическими элементами, при этом Fe, Al, Si и некоторые микрокомпоненты удаляются из раствора образующимися гидроксидами Fe и каолинитом. Такие элементы как Ca, Mg, Na, K в этих условиях своих минералов не образуют, а только в небольших количествах сорбируются вторичными продуктами и поглощаются растениями, поэтому они накапливаются в растворе. Поскольку на этой стадии эволюции системы вода–порода для накопления

основных катионов практически отсутствуют геохимические барьеры, катионный состав вод определяется типом растворяемых пород.

Анионный состав подземных вод формируется несколько иным путем. Обогащение вод HCO_3^- происходит за счет атмосферных осадков, а также в результате нейтрализации продуктов гидролиза алюмосиликатных пород, а именно гидроксильной группы OH^- [Шварцев, 1998]:



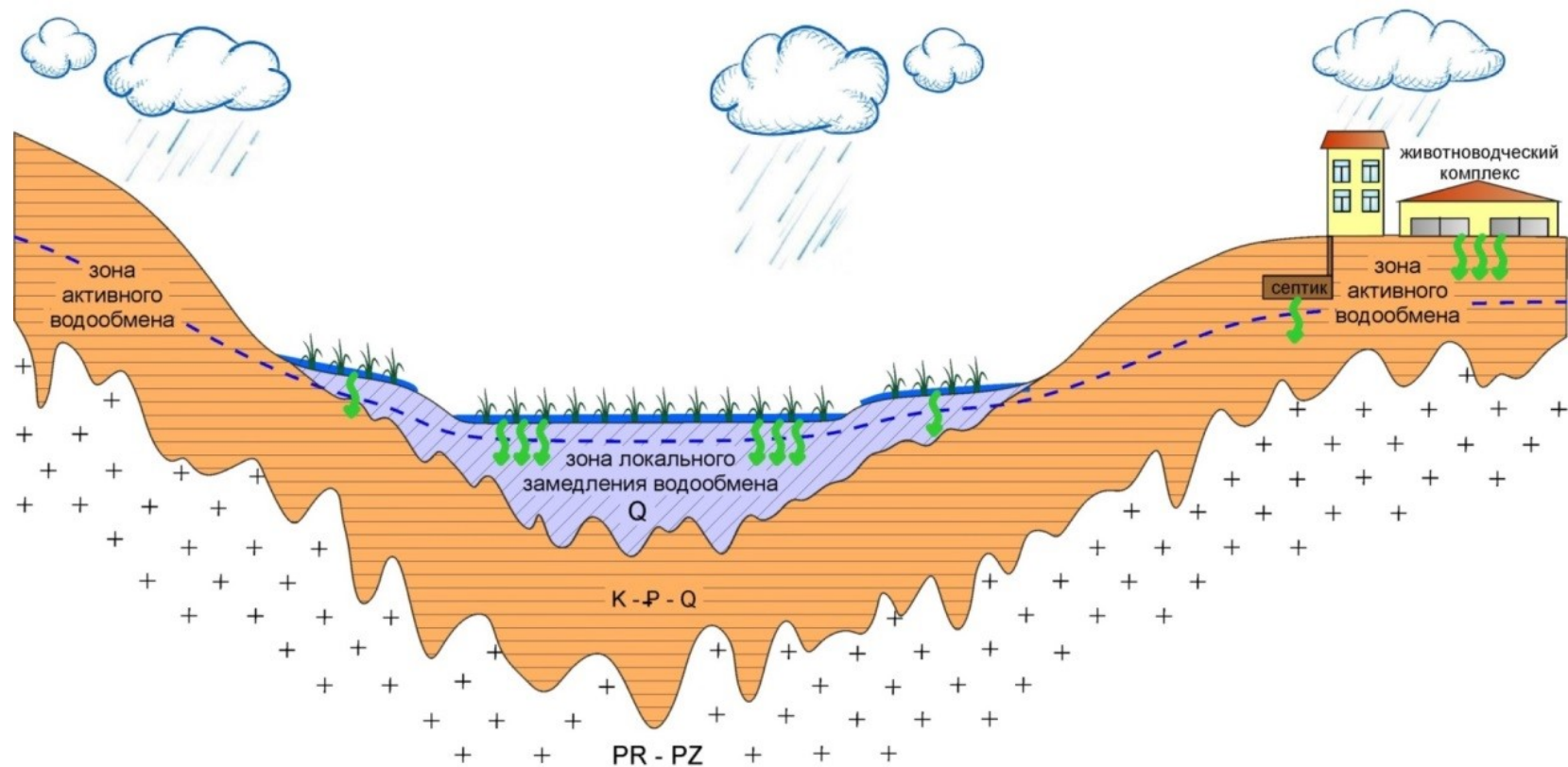
Нейтрализация гидроксильной группы OH^- осуществляется за счет CO_2 , которая образуется в результате минерализации органических веществ в складывающихся окислительных условиях:



Таким образом, содержание органических веществ в водах остается достаточно низким, что обусловлено высокой интенсивностью водообмена и активно протекающим процессом их минерализации.

Содержания сульфат-иона и хлорид-иона в естественных условиях обычно невелики. Источниками их поступления в подземные воды являются атмосферные осадки и вмещающие алюмосиликатные породы.

Таким образом, в пределах районов развития красноземов формируются подземные воды равновесные с каолинитом, характеризующиеся невысокой минерализацией 25–130 мг/л, слабокислым характером среды с рН 4,5–6,6 (рис.43), гидрокарбонатным анионным и разнообразным катионным составом (преимущественно, кальциево-натриевым). Такие воды развиваются главным образом на участках с холмистым рельефом, который способствует формированию активного водообмена.

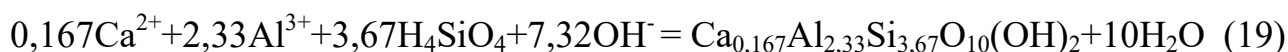


Условные обозначения

	зона преимущественного распространения каолинита и гидроксидов Fe		слабокислые $\text{HCO}_3\text{-Ca-Na}$ подземные воды с минерализацией 25 – 130 мг/л
	зона преимущественного распространения монтмориллонита и иллита		нейтральные $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ подземные воды с минерализацией 160 – 600 мг/л
	коренные породы		места проникновения загрязнителей (NO_3 , NO_2 , NH_4 и др.) в водоносный горизонт
	уровень подземных вод		обводненные сельскохозяйственные угодья

Рисунок 43 – Схема формирования химического состава подземных вод района озера Поянху

Однако освоение территории – выращивание риса и других культур с применением обводнения полей, террасирования и выравнивания склонов – приводит к замедлению водообмена и тем самым к увеличению времени взаимодействия воды с породой. Особенно показательны в этом плане рисовые поля, которые требуют обводнения в течение всего вегетационного периода. В результате происходит коренное преобразование ландшафтов, охватывающее все их компоненты. Это приводит к формированию своеобразных ландшафтов типа рисовых. Вторичное минералообразование в подобных условиях достигает более поздних стадий (рис. 33): термодинамическое равновесие сдвигается в область устойчивости монтмориллонитов (19) и иллита, редко кальцита (рис. 32, табл. 12):



Окисление органических веществ, которые накапливаются в подземных водах в результате снижения интенсивности водообмена, ведет к увеличению содержания CO_2 в системе (18). При этом рост содержания CO_2 и в этом случае компенсируется реакцией нейтрализации гидроксильной группы OH^- с образованием HCO_3^- по реакции (17), в результате чего pH в условиях замедления водообмена остается относительно низким: среда подземных вод районов развития черных почв, преимущественно, является нейтральной.

Следует отметить, что подземные воды агроландшафтов, также как воды естественных ландшафтов с преобладанием красноземов, за редким исключением, содержат невысокие концентрации Fe – менее 0,08 мг/л (табл. 9), которое удаляется из раствора образующейся вторичной фазой. Однако вторичные продукты выветривания, включая почвы, при этом не имеют красного оттенка. Это объясняется тем, что монтмориллониты связывают Fe в своей решетке, и дополнительно оно участвует в катионном обмене, замещая Ca, Mg, Na и другие катионы в кристаллической решетке монтмориллонитов, поскольку эти минералы обладают высокой емкостью катионного обмена, которая составляет обычно от 80 до 150 мг-экв/100 г [Роде, 1972; Сергеев, 1983], но может достигать и больших значений. Тем самым в случае равновесия подземных вод с монтмориллонитами

железо полностью связывается этими минералами, и вместо красноземов с преобладанием каолинитов и примесью гидроксидов Fe формируются черные монтмориллонитовые почвы.

И только в случае, когда геохимическая обстановка становится глеевой, Fe получает возможность накапливаться в подземных водах до 16,5–56 мг/л. В этих условиях подземные воды агроландшафтов достигают равновесия с такими минералами Fe как сидерит, дафнит и нонтронит (табл. 13). Формирование глеевой геохимической обстановки возможно в результате замедления водообмена и избыточного поступления органических веществ, окисление которых обеспечивает расходование O_2 , что в свою очередь приводит к снижению окислительно-восстановительного потенциала и росту содержания CO_2 в подземных водах.

Таким образом, в условиях агроландшафтов, когда в результате особенностей сельскохозяйственной деятельности интенсивность водообмена уменьшается, т.е. увеличивается время взаимодействия воды с горными породами, в растворе растут содержания химических элементов и, как следствие, подземные воды насыщаются монтмориллонитами и иллитом, а в условиях глеевой геохимической обстановки сидеритом, дафнитом, нонтронитом, и, возможно, другими железистыми алюмосиликатами. В результате устанавливается новый этап взаимодействия воды с горными породами. Подземные воды в этом случае отличаются более высокой минерализацией (160–600 мг/л) и повышенными значениями pH (6,3–7,7), по сравнению с водами естественных ландшафтов, и характеризуются преимущественно HCO_3 –Ca составом (рис. 43). То есть в пределах техногенно-измененных агроландшафтов с преобладанием черных почв формируется новый геохимический тип подземных вод.

При этом в подземных водах независимо от интенсивности водообмена, типа выветривания и вмещающих пород в результате антропогенного воздействия растут содержания NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , NO_2^- , F^- , PO_4^{3-} , а вместе с ними и Ca^{2+} . Этому способствует применение удобрений, средств химической защиты

растений, складирование отходов животноводства, сброс бытовых сточных вод и других загрязнителей. Таким образом, важным процессом, оказывающим влияние на формирование химического состава исследуемых подземных вод, является загрязнение. Проникновение загрязнителей в водоносный горизонт приводит к существенным изменениям химического состава подземных вод (табл. 11), в результате чего их минерализация возрастает до 0,8 г/л и изменяется химический тип, воды становятся Cl-NO₃, NO₃, SO₄-HCO₃, SO₄-Cl-HCO₃ по анионному составу и K-Na-Ca, Ca-K, Ca-Na-K по катионному составу [Sun et al., 2014; Soldatova et al., 2014]. Однако следует подчеркнуть, что, несмотря на неглубокое залегание подземных вод, большую плотность населения и высокую хозяйственную освоенность территории, загрязнение подземных вод в изучаемом районе распространено лишь локально, преимущественно в бассейнах рр. Ганьцзян и Фухэ, а также в бассейне р. Жаохэ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В районе исследований развиты пресные подземные воды с минерализацией преимущественно до 500 мг/л и $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ или $\text{HCO}_3\text{-Ca-Na}$ химическим составом. Среднее значение минерализации для подземных вод района исследований составляет 183 мг/л. Кислотно-щелочные свойства среды изменяются в широких пределах, значения рН варьируются от 4,5 до 7,7, среда изменяется главным образом от слабокислой до нейтральной. Среднее значение рН составляет 6,2. Значения Eh природного раствора изменяются от -91 до 382 мВ, однако преобладает окислительная обстановка с Eh более 100 мВ. Характерным для исследуемых подземных вод является относительно низкое содержание органического вещества.

Отличительной особенностью района исследований является развитие контрастных ландшафтов, представленных естественными ландшафтами с преобладанием красноземов и техногенно-измененными агроландшафтами с преобладанием черных почв, к которым приурочены различные геохимические типы подземных вод. Причиной формирования подземных вод различных типов является изменение характера водообмена, которое выражается в его локальном замедлении в пределах техногенно-измененных агроландшафтов по сравнению с естественными ландшафтами. Уменьшение интенсивности водообмена происходит в результате сельскохозяйственной деятельности – широкого применения орошения и обводнения, террасирования склонов с обводнением и т.п.

Таким образом, в районе исследований формируются два основных типа подземных вод: 1) подземные воды, приуроченные к естественным ландшафтам с преобладанием красноземов и 2) подземные воды, приуроченные к техногенно-измененным агроландшафтам с преобладанием черных почв.

В пределах естественных ландшафтов красноземов развиты подземные воды $\text{HCO}_3\text{-Ca-Na}$ по химическому составу с невысокой минерализацией (25–130 мг/л) и в основном слабокислым характером среды (рН изменяется от 4,5 до 6,6). В силу активного водообмена эти воды равновесны с каолинитом и

гидроксидами Fe, реже Al, которые и передают каолинитовой коре выветривания красный оттенок. Поскольку на этой стадии эволюции системы вода–порода нет геохимических барьеров для накопления основных катионов, их содержание в подземных водах определяется типом растворяемых горных пород. Такие воды развиваются преимущественно на участках с холмистым рельефом, который способствует формированию активного водообмена.

В пределах техногенно-измененных агроландшафтов, где интенсивность водообмена уменьшается, растут содержания химических элементов в растворе и формируются $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ подземные воды, которые отличаются более высокой минерализацией (160–600 мг/л) и повышенными значениями pH (6,3–7,7) по сравнению с водами районов развития красноземов. Равновесие в этом случае смещается в сторону монтмориллонитов и иллита. Устанавливается новый этап взаимодействия воды с горными породами. В условиях глеевой геохимической обстановки в подземных водах растет содержание Fe^{2+} , раствор насыщается сидеритом, дафнитом, нонтронитом и возможно другими железистыми алюмосиликатами.

Также следует отметить, что в подземных водах района оз. Поянху независимо от интенсивности водообмена, типа выветривания и вмещающих пород в результате антропогенного воздействия растут содержания NO_3^- , Cl, SO_4^{2-} , K^+ , Na^+ , NH_4^+ , NO_2^- и других элементов. Загрязнение приводит к росту минерализация вод до 0,8 г/л и изменению их химического типа до Cl- NO_3 , NO_3 , $\text{SO}_4\text{-HCO}_3$, $\text{SO}_4\text{-Cl-HCO}_3$ по анионному составу и K-Na-Ca, Ca-K, Ca-Na-K по катионному составу. Однако, несмотря на неглубокое залегание подземных вод, большую плотность населения и высокую хозяйственную освоенность территории, загрязнение подземных вод в изучаемом районе распространено лишь локально.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алексеев, В.А. Кинетика и механизмы реакций полевых шпатов с водными растворами / В.А. Алексеев. – М.: Геос, 2002. – 256 с.
2. Алексеев, В.А. Экспериментальное и математическое моделирование реакций конгруэнтного и инконгруэнтного растворения щелочных полевых шпатов / В.А. Алексеев, Л.С. Медведева, Л.Н. Банных // Геохимия. – 2004. – № 9. – С. 969–982.
3. Алексеев, В.А. Геологическая эволюция и самоорганизация системы вода–порода. Т. 1. Система вода–порода в земной коре: взаимодействие, кинетика, равновесие, моделирование / В.А. Алексеев, Б.Н. Рыженко, С.Л. Шварцев и др. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005. – 244 с.
4. Гаррелс, Р.М. Растворы, минералы, равновесия / Р.М. Гаррелс, Ч.Л. Крайст; под ред. И.Д. Рябчикова, В.В. Щербины; пер. с англ. И.В. Витовской. – М.: Мир, 1968. – 368 с.
5. Гидрогеология Азии / под. Ред. Н.А. Маринова. – М.: Недра, 1974. – 576 с.
6. Глазовская, М.А. Почвы мира : в 2 т. / М.А. Глазовская. – Москва: Изд-во МГУ, 1972–1973. – Т.1: 1972. – 234 с.; Т.2: 1973. – 431 с.
7. ГОСТ Р 52501–2005. Вода для лабораторного анализа. – Введ. 2005-12-30. – М., 2006. – III, 7 с.
8. Закс, Л. Статистическое оценивание / Л. Закс; пер. с нем. – М.: Статистика. 1976. – 598 с.
9. Зверев, В.П. Подземная гидросфера. Проблемы фундаментальной гидрогеологии / В.П. Зверев. – Москва: Научный мир, 2011. – 260 с.
10. Классификация и диагностика почв России / отв. ред. Г.В. Добровольский. – Смоленск: Ойкумена, 2004. – 342 с.
11. Кобзарь, А.И. Прикладная математическая статистика. Для инженеров и научных работников / А.И. Кобзарь. – 2-е изд., испр. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2012. – 816 с.

12. Ковда, В.А. Основы учения о почвах : в 2 кн. / Ковда В.А. – М.: Наука, 1973.
13. Ковда В.А. Почвоведение. В 2 ч. Ч. 2. Типы почв, их география и использование / под ред. В.А. Ковды, Б.Г. Розанова. – М.: Высшая школа, 1988. – 368 с.
14. Крайнов, С.Р. Окислительно-восстановительные условия трансформации соединений азота в подземных водах (в связи с решением геохимико-экологических проблем) / С.Р. Крайнов, Г.А. Соломин, В.П. Закутин // Геохимия. – 1991. – №6. – С. 822 – 831.
15. Миротворная коррелятивная база почвенных ресурсов: основа для международной классификации и корреляции почв (World reference base for soil resources 2006: framework for international classification, correlation and communication) / под ред. В.О. Таргульян, М.И. Герасимовой; пер. М.И. Герасимовой. – М.: Товарищество научных изданий КМК, 2007. – 278 с.
16. Перельман, А.И. Геохимия ландшафта / А.И. Перельман, Н.С. Касимов. – М.: МГУ, 1999. – 610 с.
17. Поляков, В.А. Некоторые региональные аспекты формирования изотопного состава атмосферных осадков / В.А. Поляков, Л.Н. Колесникова // Тезисы докладов VII Всесоюзного симпозиума по стабильным изотопам в геохимии. – М.: ГЕОХИ, 1978. – С. 148–149.
18. Провинция Цзянси [Электронный ресурс] // Энциклопедия Китая : [сайт]. – 2012 –2014. – Режим доступа: <http://infokitai.com/provintsiya-tszyansi.html>, свободный. – Загл. с экрана (дата обращения: 17.07.2015).
19. Роде А.А. Почвоведение / А.А. Роде, В.Н. Смирнов. – 2-е изд., испр. и доп.– М.: Высшая школа, 1972. – 480 с.
20. Сергеев Е.М. Грунтоведение / под ред. Е.М. Сергеева. – 5-е изд., перераб. и доп. – М.: Изд-во МГУ, 1983. – 389 с.
21. Смирнов, С.И. О вероятностно-статистических закономерностях распределения химических элементов в природных водах / С.И. Смирнов // Геохимия. – 1963. – № 4. – С. 417–424.

22. Солдатова, Е.А. Равновесия природных вод района озера Поянху с минералами горных пород / Е.А. Солдатова // Современные проблемы геохимии: Материалы конференции молодых ученых (Иркутск, 23-28 сентября 2013 г.). – Иркутск: Издательство Института географии им. В.Б. Сочавы СО РАН, 2013. – С. 101–102.
23. Солдатова, Е.А. Особенности поведения соединений азота в подземных водах водосборной площади озера Поянху (Китай) / Е.А. Солдатова // Проблемы геологии и освоения недр: труды XVIII Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, Томск, 7-11 Апреля 2014 г.: в 2 т. – Томск: Изд-во ТПУ, 2014. – Т. 1. – С. 554–556.
24. Солдатова, Е.А. Моделирование формирования восстановительных условий в грунтовых водах бассейна озера Поянху (Китай) / Е.А. Солдатова // Проблемы геологии и освоения недр: труды XIX Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, Томск, 6-10 Апреля 2015 г.: в 2 т. – Томск: Изд-во ТПУ, 2015. – Т. 1. – С. 451–453.
25. Солдатова, Е.А. Химический состав грунтовых вод водосборной площади озера Поянху (Китай) / Е.А. Солдатова, Г. Ван, С.Л. Шварцев, Н.В. Гусева // Вестник Томского государственного университета. – 2014. – № 389. – С. 235–245.
26. Солдатова, Е.А. Источники нитратов в грунтовых водах бассейна озера Поянху, Китай / Е.А. Солдатова, Н.В. Гусева // Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами: материалы Второй Всероссийской конференции с международным участием, г. Владивосток, 06–11 сентября 2015 г./ Дальневосточный федеральный университет, Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Национальный исследовательский Томский политехнический университет и др.; [отв. ред.:

- д.г.-м.н. Н.А. Харитонова, д.г.-м.н., проф. О.В. Чудаев] – Владивосток: Изд-во Дальнаука, 2015. – С. 431–434 (а).
27. Солдатова, Е.А. Особенности химического состава грунтовых вод центральной части Наньчанского артезианского бассейна, Китай / Е.А. Солдатова, Н.В. Гусева // *Фундаментальные и прикладные проблемы гидрогеологии: материалы Всероссийского совещания по подземным водам Востока России (XXI Совещание по подземным водам Сибири и Дальнего Востока с международным участием), г. Якутск, 22–28 июня 2015 г. / Институт мерзлотоведения им. П. И. Мельникова СО РАН, Институт земной коры СО РАН, Государственный комитет по инновационной политике и науке РС(Я) и др. ; [отв. ред.: д.г.-м.н. С.В. Алексеев, д.г.-м.н., проф. В.В. Шепелев]. – Якутск: Изд-во Института мерзлотоведения им. П.И. Мельникова СО РАН, 2015. – С. 321–325 (б).*
 28. Солдатова, Е.А. Микрокомпонентный состав природных вод западной части бассейна оз. Поянху, Китай / Е.А. Солдатова, Н.В. Гусева, И.С. Мазурова // *Фундаментальные исследования. – 2015. – № 2 (8). – С. 1703–1708.*
 29. Солдатова, Е.А. Химический состав природных вод района озера Поянху (Китай) / Е.А. Солдатова, Н.В. Гусева, О.С. Наймушина // *Проблемы геологии и освоения недр: труды XVII Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, Томск, 1-6 Апреля 2013 г.: в 2 т. – Томск: Изд-во ТПУ, 2013. – Т. 1. – С. 580–582.*
 30. Соловов, А.П. Справочник по геохимическим поискам полезных ископаемых / А.П. Соловов, А.Я. Архипов, В.А. Бугров и др. – М.: Недра, 1990. – с.9–10.
 31. Ферронский, В.И. Изотопия гидросферы земли / В.И. Ферронский, В.А. Поляков. – М.: Научный мир, 2009. – 632 с.
 32. Фортыгина, Е.А. Геоэкологическая оценка ландшафтов Южного Китая : автореф. дис. ... канд. геогр. наук : 25.00.36 / Фортыгина Екатерина Андреевна. – Москва, 2004. – 25 с.

33. Фортыгина, Е.А. Экологические проблемы Китая [Электронный ресурс] / Е.А. Фортыгина // Отечественные записки. – 2008. – № 3 (42). – Режим доступа: <http://www.strana-oz.ru/content/экологические-проблемы-китая>, свободный. – Загл. с экрана (дата обращения: 15.07.2015).
34. Цзянси [Электронный ресурс] // Российско-Китайское торгово-экономическое сотрудничество : [сайт]. – Режим доступа: <http://www.crc.mofcom.gov.cn/crweb/rcc/china/jiangxi.htm>, свободный. – Загл. с экрана (дата обращения: 17.07.2015).
35. Четвертичная геология зарубежной Азии / В.Э. Мурзаева [и др.]. – М.: Наука, 1991. – 247 с.
36. Шварцев, С.Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза / С.Л. Шварцев. – 2-е изд., испр. и доп. – М.: Недра, 1998. – 366 с.
37. Шварцев, С.Л. Геологическая эволюция и самоорганизация системы вода–порода. Т. 2: Система вода–порода в условиях зоны гипергенеза / С.Л. Шварцев, Б.Н. Рыженко, В.А. Алексеев и др. ; отв. ред. Б.Н. Рыженко. – Новосибирск: Издательство СО РАН, 2007. – 389 с.
38. Andersson, K.K. O₂ and H₂O are each the source of one O in NO₂⁻ produced from NH₃ by Nitrosomonas: ¹⁵N-NMR evidence / K.K. Andersson, A.V. Hooper // FEBS Lett. – 1983. – Vol. 164. – P. 236–240.
39. Appelo, C.A.J. Geochemistry, groundwater and pollution / C.A.J. Appelo, D. Postma. – 2nd ed. – New York: Balkema, 2005. – 668 p.
40. Aravena, R. Use of multiple isotope tracers to evaluate denitrification in ground water: study of nitrate from a large-flux septic system plume / R. Aravena, W.D. Robertson // Ground water. – 1998. – Vol. 36. – P. 975–982.
41. Böhlke, J.K. Stable isotope evidence for an atmospheric origin of desert nitrate deposits on northern Chile and southern California, USA / J.K. Böhlke, G.E. Eriksen, K. Revesz // Chemical Geology. – 1997. – Vol. 136. – P. 135–152.
42. Casciotti, K.L. Linking diversity and stable isotope fractionation in ammonia-oxidizing bacteria / K.L. Casciotti, D.M. Sigman, B.B. Ward // Geomicrobiology

- Journal. – 2003. – Vol. 20. – P. 335-353.
43. Cheng, Yue-Qin Chronosequential changes of selected pedogenic properties in paddy soils as compared with non-paddy soils / Yue-Qin Cheng, Lin-Zhang Yang, Zhi-Hong Cao et al. // *Geoderma*. – 2009. – Vol. 151. – P. 31–41.
 44. China: Administrative Division of Jiangxi [Электронный ресурс] // City Population. Population Statistics for Countries, Administrative Areas, Cities and Agglomerations – Interactive Maps and Charts : [сайт]. – Режим доступа: <http://www.citypopulation.de/php/china-jiangxi-admin.php>, свободный. – Загл. С экрана (дата обращения: 25.12.2015).
 45. Craig, H. Isotopic variations in meteoric water / H. Craig // *Science*. – 1961. – Vol. 133. – P. 1702–1703.
 46. Craig, H. Deuterium and oxygen-18 variations in ocean and marine atmosphere / H. Craig, L. Gordon // *Stable Isotopes in Oceanographic Studies and Paleotemperatures*. – Spoleto, 1965. – P. 9–130.
 47. Dansgaard, W. Stable isotopes in precipitation / W. Dansgaard // *Tellus*. – 1964. – Vol.19. – P. 435–463.
 48. Dispirito, A.A. Oxygen exchange between nitrate molecules during nitrite oxidation by *Nitrobacter* / A.A. Dispirito, A.B. Hooper // *Journal of Biological Chemistry*. – 1986. – Vol. 261. – № 23. – P. 10534–10537.
 49. Dong, Yanyan Contingent valuation of Yangtze finless porpoises in Poyang Lake, China : diss. ... Doktor der Wirtschaftswissenschaft / Yanyan Dong. – Leipzig, 2010. – 268 p.
 50. Drever, J.I. *The Geochemistry of Natural Waters* / J.I. Drever. – N.J.: Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1982. – 388 p.
 51. FAO soils portal. Other Global Soils Maps and Databases [Электронный ресурс] // Food and Agriculture Organization of the United Nations : [сайт]. – Режим доступа: <http://www.fao.org/soils-portal/soil-survey/soil-maps-and-databases/other-global-soil-maps-and-databases/en/>, свободный. – Загл. с экрана (дата обращения: 14.01.2016).

52. Feng, Lian MODIS observations of the bottom topography and its inter-annual variability of Poyang Lake / Lian Feng, Chuanmin Hu, Xiaoling Chen, Rongfang Li, Liqiao Tian, B. Murch // *Remote Sensing of Environment*. – 2011. – Vol. 115. – № 10. – P. 2729–2741.
53. Fukada, T. A dual isotope approach to identify denitrification in groundwater at a river-bank infiltration site / T. Fukada, K.M. Hiscocka, P.F. Dennisa, T. Grischek // *Water Research*. – 2003. – Vol. 37. – P. 3070–3078.
54. Geological memoirs. Series 1. Number 2. Regional geology of Jiangxi province. – Beijing: Geological publishing house, 1984. – 922 p. – (People's Republic of China, Ministry of Geology and Mineral Resources. Jiangxi Bureau of Geology and Mineral Resources).
55. Guidelines for drinking-water quality. – 4th ed. – Geneva: World Health Organization, 2011. – 541 p.
56. Gonfiantini, R. Environmental isotope hydrology in the Bodna region, Algeria / R. Gonfiantini, S. Gratzini, E. Tongiorgi // *Isotope Techniques in Groundwater Hydrology. Proc. Symp. IAEA*. – 1974. – Vol. 1. – P. 293–316.
57. Gong, Zi-tong Development of soil classification in China / Zi-tong Gong, Gan-lin Zhang, Zhi-cheng Chen // *Soil classification: a global desk reference* / edited by H. Eswaran [et al.]. – CRC Press LLC, 2003. – P. 101–125.
58. Granger, J. Coupled nitrogen and oxygen isotope fractionation of nitrate during assimilation by cultures of marine phytoplankton / J. Granger, D.M. Sigman, J.A. Needoba, P.J. Harrison // *Limnology and Oceanography*. – 2004. – Vol. 49. – № 5. – P. 1763–1773.
59. Granger, J. N and O isotope effects during nitrate assimilation by unicellular prokaryotic and eukaryotic plankton cultures / J. Granger, D.M. Sigman, M.M. Rohde, M.T. Maldonado, P.D. Tortell // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2010. – Vol. 74. – P. 1030–1040.
60. Granger, J. Nitrogen and oxygen isotope fractionation during dissimilatory nitrate reduction by denitrifying bacteria / J. Granger, D.M. Sigman, M.F. Lehmann,

- P.D. Tortell // *Limnol. Oceanogr.* – 2008. – Vol. 53. – P. 2533–2545.
61. Guo, Jiali Daily runoff simulation in Poyang Lake intervening basin based on remote sensing data / Jiali Guo, Shenglian Guo, Tianyuan Li // *Procedia Environmental Sciences* / 2011 3rd International Conference on Environmental Science and Information Application Technology (ESIAT 2011). – 2011. – Vol. 10 (C). – P. 2740–2747.
 62. He, T.Y. Long-term combined chemical and manure fertilizations increase soil organic carbon and total nitrogen in aggregate fractions at three typical cropland soils in China / T.Y. He, W.J. Zhang, M.G. Xu, X.G. Tong, F.X. Sun, J.Z. Wang, S.M. Huang, P. Zhu, X.H. He // *Science of the Total Environment.* – 2015. – Vol. 532. – P. 635–644.
 63. Helmann, R. An EFTEM/HRTEM high resolution study of the near surface of labradorite feldspar altered at acid pH: evidence for interfacial dissolution reprecipitation / R. Helmann, J.-M. Penisson, R.L. Hervig, J.-H. Thomassin, M.-F. Abrioux // *Physics and Chemistry of Minerals.* – 2003. – Vol. 30. – P. 192–197.
 64. Hong, Hanlie Red soils with white net-like veins and their climate significance in south China / Hanlie Hong, Yansheng Gu, Ke Yin, Kexin Zhang, Zhaohui Li // *Geoderma.* – 2010. – Vol. 160. – № 2. – P. 197–207.
 65. Hong, Hanlie Kaolinite-smectite mixed-layer clays in the Jiujiang red soils and their climate significance / Hanlie Hong, G. Jock Churchman, Yansheng Gu et al. // *Geoderma.* – 2012. – Vol. 173–174. – P. 75–83.
 66. Hu, Chunhua Spatial and temporal variation of shallow groundwater chemical characteristics around Poyang Lake / Chunhua Hu, Le Tong, Qiyuan Wan, Meiting Li, Chunyi Fu, Wenbin Zhou // *Environmental chemistry.* – 2013. – Vol. 32. – № 6. – P. 974–979 [на китайском].
 67. Huang, Lai-Ming The use of chronosequences in studies of paddy soil evolution: A review / Lai-Ming Huang, A. Thompson, Gan-Lin Zhang, Liu-Mei Chen, Guang-Zhong Han, Zi-Tong Gong // *Geoderma.* – 2015. – Vol. 237–238. – P. 199–210.

68. Jiang, Jun Comparison of the surface chemical properties of four soils derived from Quaternary red earth as related to soil evolution / Jun Jiang, Ren-kou Xu, An-zhen Zhao // *Catena*. – 2010. – Vol. 80. – Issue 3. – P. 154–161.
69. Jiangxi [Электронный ресурс] // Wikipedia, the free encyclopedia : [сайт]. – Дата обновления: 12.12.2015. – Режим доступа: <https://en.wikipedia.org/wiki/Jiangxi>, свободный. – Загл. с экрана (дата обращения: 25.12.2015).
70. Jiangxi sustainable forest ecosystem development project. Final report / Jiangxi Provincial Government. – 2010. – 38 p. – Project number 42022.
71. Kendall, C. Tracing nitrogen sources and cycling in catchments / C. Kendall // *Isotope tracers in catchment hydrology* / Eds. C. Kendall, J.J. McDonnell. – Amsterdam: Elsevier, 1998. – P. 519–576.
72. Kendall, C. Tracing anthropogenic inputs of nitrogen to ecosystems / C. Kendall, E.M. Elliott, S.D. Wankel // *Stable isotopes in ecology and environmental science* / Eds. R.H. Michener, K. Lajtha. – 2nd edition. – Blackwell Publishing, 2007. – P. 375–449.
73. Lei, Sheng Analysis the changes of annual for Poyang Lake wetland vegetation based on MODIS monitoring / Sheng Lei, Xiu-Ping Zhang, Rong-Fang Li, Xiao-Hua Xu, Qun Fu // *Procedia Environmental Sciences* / 2011 3rd International Conference on Environmental Science and Information Application Technology (ESIAT 2011). – 2011. – Vol. 10 (C). – P. 1841–1846.
74. Li, Xianghu Estimating the potential evapotranspiration of Poyang Lake basin using remote sense data and Shuttleworth-Wallace model / Xianghu Li, Qi Zhang // *Procedia Environmental Sciences* / 2011 3rd International Conference on Environmental Science and Information Application Technology (ESIAT 2011). – 2011. – Vol. 10 (C). – P. 1575–1582.
75. Liang, Xing Sedimento-tectonic features and geological evolution of the Poyang basin / Xing Liang, Zhou Ye, Genyao Wu, Huaping Zheng, Keding Xu, Tingshan Zhang, Jiaduo Liu // *Chinese Journal of Geology*. – 2006. – Vol. 41. – № 3. – pp. 404–429.

76. Liu, Xiao-zhi Analysis the hydrological situation of the influx runoff series for Poyang Lake / Xiao-zhi Liu, Rong-fang Li, Da-youn Qing, Yun-zhong Jiang // *Procedia Environmental Sciences* / 2011 3rd International Conference on Environmental Science and Information Application Technology (ESIAT 2011). – 2011. – Vol. 10 (C). – P. 2594–2600.
77. Locke, C. The use of *U*-statistics for testing normality against alternatives with both tails heavy or both tails light / C. Locke, J.D. Sprurrier // *Biometrika*. – 1977. – Vol. 64. – № 3. – P. 638–640.
78. MapMaker Interactive [Электронный ресурс] // National Geographic. Education : [сайт]. – Режим доступа: <http://mapmaker.education.nationalgeographic.com>, свободный. – Загл. с экрана (дата обращения: 15.07.2015).
79. Mariotti, A. Experimental determination of nitrogen kinetic isotope fractionation: some principles; illustration for the denitrification and nitrification processes / A. Mariotti, J.C. Germon, P. Hubert, P. Kaiser, R. Letolle, A. Tardieux, P. Tardieux // *Plant Soil*. – 1981. – Vol. 62. – P. 413–430.
80. McCarthy, J.F. Subsurface transport of contaminants – mobile colloids in the subsurface environment may alter the transport of contaminants / J.F. McCarthy, J.M. Zachara // *Environmental Science and Technology*. – 1989. – Vol. 23. – P. 496–502.
81. Michishita, R. Monitoring two decades of urbanization in the Poyang Lake area, China through spectral unmixing / R. Michishita, Zh. Jiang, B. Xu // *Remote Sensing of Environment*. – 2012. – Vol. 117. – P. 3–18.
82. Mook, W.G. Environmental isotopes in the hydrological cycle: Principles and applications. Vol. IV: Groundwater. Saturated and unsaturated zone. – Paris: Technical documents in hydrology. №39. UNESCO/IAEA, 2000. – 196 p.
83. Needoba, J.A. The mechanism of isotope fractionation during algal nitrate assimilation as illuminated by the $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ of intracellular nitrate / J.A. Needoba, D.M. Sigman, P.J. Harrison // *Journal of Phycology*. – 2004. – Vol. 40. – P. 517–522.

84. Nisi, B. Dissolved nitrates in the groundwater of the Cecina Plain (Tuscany, Central-Western Italy): Clues from the isotopic signature of NO_3^- / B. Nisi, O. Vaselli, A. Delgado Huertas, F. Tassi // *Applied Geochemistry*. – 2013. – Vol. 34. – P. 38–52.
85. Nystrand, M. Metal species in a Boreal river system affected by acid sulfate soils / M. Nystrand, P. Österholm // *Applied Geochemistry*. – 2013. – Vol. 31. – P. 133–141.
86. O'Neil, J.R. The oxygen isotope and cation exchange chemistry of feldspars / J.R. O'Neil, H.P. Taylor // *American Mineralogist* – 1967. – Vol. 52. – Issues 9–10. – P. 1414–1437.
87. Panno, S.V. Isotopic evidence of nitrate sources and denitrification in the Mississippi River, Illinois / S.V. Panno, K.C. Hackley, W.R. Kelly, H.H. Hwang // *Journal of Environmental Quality*. – 2006. – Vol. 35. – Issue 2. – P. 495–504.
88. Putnis, A. Mineral replacement reactions: from macroscopic observations to microscopic mechanisms / A. Putnis // *Mineralogical Magazine*. – 2002. – Vol. 66. – P. 689–708.
89. Qafoku, N.P. Variable charge soils: their mineralogy, chemistry and management / N.P. Qafoku, E. Van Ranst, A. Noble, G. Baert // *Advanced in Agronomy*. – 2004. – Vol. 84. – P. 159–215.
90. Roy, S. Geochemistry of dissolved and suspended loads of the Seine river, France. Anthropogenic impact, carbonate and silicate weathering / S. Roy, J. Gaillardet, C.J. Allègre // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1999. – Vol. 63. – P. 1277–1292.
91. Saito, T. Size and elemental analyses of nano colloids in deep granitic groundwater: Implications for transport of trace elements / T. Saito, Y. Suzuki, T. Mizuno // *Colloids and Surfaces, A*. – 2013. – Vol. 435. – P. 48–55.
92. Sigman, D.M. A bacterial method for the nitrogen isotopic analysis of nitrate in seawater and freshwater / D.M. Sigman, K.L. Casciotti, M. Andreani, C. Barford, M. Galanter, J.K. Böhlke // *Analytical Chemistry*. – 2001. – Vol. 73. – P. 4145–4153.

93. Sigman, D.M. Coupled nitrogen and oxygen isotope measurements of nitrate along the eastern North Pacific margin [Электронный ресурс] / D.M. Sigman, J. Granger, P.J. DiFiore, M.M. Lehmann, R. Ho, G. Cane, A. van Geen // *Global Biogeochemical Cycles*. – 2005. – Vol. 19. – GB4022. – Режим доступа: http://www.ldeo.columbia.edu/~avangeen/publications/documents/Sigman_GBC_05.pdf, свободный. – Загл. с экрана (дата обращения: 04.09.2015).
94. Sebilo, M. Assessing nitrification and denitrification in the Seine River and estuary using chemical and isotopic techniques / M. Sebilo, G. Billen, B. Mayer, D. Billiou, M. Grably, J. Garnier, A. Mariotti // *Ecosystems*. – 2006. – Vol. 9. – P. 564–577.
95. Soldatova, E. Characteristic features of groundwater pollution in the Poyang Lake catchment [Электронный ресурс] / E. Soldatova, N. Guseva, G. Wang // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science: XVIII International Scientific Symposium in Honor of Academician M.A. Usov: Problems of Geology and Subsurface Development*. – Bristol: IOP Publishing Ltd., 2014. – Vol. 21. – P. 1–6. – Режим доступа: <http://dx.doi.org/10.1088/1755-1315/21/1/012023>, свободный. – Загл. с экрана (дата обращения: 18.07.2015).
96. Soldatova, E. Size fractionation of trace elements in the surface water and groundwater of the Ganjiang River and Xiushui River basins, China [Электронный ресурс] / E. Soldatova, N. Guseva, Z. Sun, I. Mazurova // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science: XIX International Scientific Symposium in Honor of Academician M.A. Usov: Problems of Geology and Subsurface Development*. – Bristol: IOP Publishing Ltd., 2015. – Vol. 27. – P. 1–6. – Режим доступа: <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1755-1315/27/1/012037>, свободный. – Загл. с экрана (дата обращения: 09.12.2015).
97. Sun, Zhanxue Isotopic and geochemical evidence for origin of geothermal gases from hot springs in southern Jiangxi Province, SE-China / Zhanxue Sun, Bai Gao, Zhanshi Zhang // *Chinese journal of geology*. – 2014. – Vol. 49 (3). – P. 791–798 [на китайском] (а).

98. Sun, Zhanxue Studies of geothermal waters in Jiangxi Province using isotope techniques / Zhanxue Sun, Xueli Li // Science in China (Series E). – 2001. – Vol. 44. – P. 144–150.
99. Sun, Zhanxue Hydrogeochemistry and direct use of hot springs in Jiangxi Province, SE-China [Электронный ресурс] / Zhanxue Sun, Jinhui Liu, Bai Gao // Proceedings World Geothermal Congress; Bali, Indonesia, 25–29 April 2010. – 2010. – Режим доступа: <http://www.geothermal-energy.org/pdf/IGAstandard/WGC/2010/2807.pdf>, свободный. – Загл. с экрана (дата обращения: 18.07.2015).
100. Sun, Zhanxue Impact of Human Activity on the Groundwater Chemical Composition of the South Part of the Poyang Lake Basin / Zhanxue Sun, E.A. Soldatova, N.V. Guseva // IERI Procedia. – 2014. – Vol. 8. – P. 113–118 (b).
101. Sun, Zhanxue Subsurface temperature estimation of geothermal reservoir in the Hengjing Hot Spring Area, Jiangxi Province, SE-China [Электронный ресурс] / Zhanxue Sun, Weimin Zhang // Proceedings World Geothermal Congress; Antalya, Turkey, 24–29 April 2005. – 2005. – Режим доступа: <http://www.geothermal-energy.org/pdf/IGAstandard/WGC/2005/0834.pdf>, свободный. – Загл. с экрана (дата обращения: 18.07.2015).
102. Sun, Zhanxue Fluid-mineral equilibria and subsurface temperature evaluation of selected hot springs, Jiangxi Province, SE-China [Электронный ресурс] / Zhanxue Sun, Zhanshi Zhang, Jinhui Liu, Bai Gao // Proceedings, Thirty-First Workshop on Geothermal Reservoir Engineering. Stanford University, Stanford, California, January 30–February 1, 2006. – 2006. – Режим доступа: <http://www.geothermal-energy.org/pdf/IGAstandard/SGW/2006/sun.pdf>, свободный. – Загл. с экрана (дата обращения: 18.07.2015).
103. The geological map of Jiangxi Province [Карты] / Jiangxi Provincial Bureau of Geological Exploration and Exploitation for Mineral Resources : Published Report. – Nanchang, China, 1996: JXBGEEMR [на китайском].

104. The hydrogeological map of Poyang Lake area [Карты] / Jiangxi Provincial Bureau of Geological Exploration and Exploitation for Mineral Resources : Published Report. – Nanchang, China, 2013 [на китайском].
105. Wang, Hongdao The water resources of lakes in China / Hongdao Wang // Chinese journal of oceanology and limnology. – 1987. – Vol. 5. – № 3. – P. 263–280.
106. Wang, Lin A new time series vegetation-water index of phonological-hydrological trait across species and functional types for Poyang Lake wetland ecosystem / Lin Wang, I. Dronova, Peng Gong, Wenbo Yang, Yingren Li, Qing Liu // Remote Sensing of Environment. – 2012. – Vol. 125. – P. 49–63.
107. Wang, Qi Impacts of land cover changes on climate trends in Jiangxi province China / Qi Wang, D. Riemann, S. Vogt, R. Glaser // International Journal of Biometeorology. – 2014. – Vol. 58. – № 5. – P. 645–660.
108. Wang, Qing Estimation of wetland vegetation biomass in the Poyang Lake area using Landsat TM and Envisat ASAR data [Электронный ресурс] / Qing Wang, Jingjuan Liao // Proceedings of SPIE – The International Society for Optical Engineering / 6th International Symposium on Digital Earth: Data Processing and Applications, Beijing, China; 9 – 12 September 2009. – 2010. – Vol. 7841. – Issue 1. – Режим доступа: <http://spie.org/Publications/Proceedings/Paper/10.1117/12.873263>, ограниченный. – Загл. с экрана (дата обращения: 15.07.2015).
109. Wankel, S.D. Nitrogen sources and cycling in the San Francisco Bay Estuary: A nitrate dual isotope approach / S.D. Wankel, C. Kendall, C.A. Francis, A. Paytan // Limnology and Oceanography. – 2006. – Vol. 51. – P. 1654–1664.
110. Widory, D. Improving the management of nitrate pollution in water by the use of isotope monitoring: the $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{11}\text{B}$ triptych / D. Widory, E. Petelet-Giraud, A. Brenot., J. Bronders, K. Tirez, P. Boeckx // Isotopes in Environmental and Health Studies. – 2013. – Vol. 49. – № 1. – P. 29–47.
111. Widory, D. Nitrate in groundwater: an isotopic multi-tracer approach / D. Widory, W. Kloppmann, L. Chery, J. Bonnin, H. Rochdi, J.-L. Guinamant // Journal of Contaminant Hydrology. – 2004. – Vol. 72. – P. 165–188.

112. Widory, D. Tracking the sources of nitrate in groundwater using coupled nitrogen and boron isotopes: A synthesis / D. Widory, E. Petelet-Giraud, P. Negrel, B. Ladouche // *Environmental Science and Technology*. – 2005. – Vol. 39. – № 2. – P. 539–548.
113. Wu, Long-hua Influence of Three Gorges Project on water quality of Poyang Lake / Long-hua Wu, Mei Li, Yu-yin Guo, Xiao-li Yang // *Procedia Environmental Sciences / 2011 3rd International Conference on Environmental Science and Information Application Technology (ESIAT 2011)*. – Vol. 10 (C). – № 10. – P. 1496–1501.
114. Xue, Dongmei Nitrate source classification in surface water via isotopic fingerprinting : diss. ... Doctor (PhD) in Applied Biological Sciences / Dongmei Xue. – Ghent, 2011. – 173 p.
115. Xue, Dongmei Comparison of the silver nitrate and bacterial denitrification methods for determination of nitrogen and oxygen isotope ratios of nitrate in surface water / Dongmei Xue, B. De Baets, J. Botte, J. Vermeulen, O. Van Cleemput, P. Boeckx // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. – 2010. – Vol. 24. – P. 833–840 (a).
116. Xue, Dongmei Error assessment of nitrogen and oxygen isotope ratios of nitrate as determined via the bacterial denitrification method / Dongmei Xue, B. De Baets, J. Vermeulen, J. Botte, O. Van Cleemput, P. Boeckx // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. – 2010. – Vol. 24. – P. 1979–1984 (b).
117. Xue, Dongmei Present limitation and prospects of stable isotope methods for nitrate source identification in surface- and groundwater / Dongmei Xue, J. Botte, B. De Baets, F. Accoe, A. Nestler, P. Taylor, O. Van Cleemput, M. Berglund, P. Boeckx // *Water Resources*. – 2009. – Vol. 43. – P. 1159–1170.
118. Yan, Bangyou Analysis on Water Environment Capacity of the Poyang Lake / Bangyou Yan, Jiusheng Xing, Huiru Tan, Shaoping Deng, Yinning Tan // *Procedia Environmental Sciences / 2011 3rd International Conference on Environmental Science and Information Application Technology (ESIAT*

- 2011). – 2011. – Vol. 10 (C). – P. 2754–2759.
119. Yan, Dan Interaction between land use change, regional development, and climate change in the Poyang Lake district from 1985 to 2035 / Dan Yan, U.A. Schneider, E. Schmid, H.Q. Huang, Lihu Pan, O. Dilly // *Agricultural systems*. – 2013. – Vol. 119. – P. 10–21.
120. Yang, Tao Analysis on the Hydrochemical Characteristics of Shallow Groundwater and Cause of Formation around Poyang Lake Area / Tao Yang, Shijie Wang, Shenghua Chen // *Journal of Anhui Agricultural Sciences*. – 2012. – № 1. – P. 405–407 [на китайском].
121. Ye, Xuchun Distinguishing the relative impacts of climate change and human activities on variation of streamflow in the Poyang Lake catchment, China / Xuchun Ye, Qi Zhang, Jian Liu, Xianghu Li, Chong-Yu Xu // *Journal of Hydrology*. – 2013. – Vol. 494. – P. 83–95.
122. Yu, Xinqi Cretaceous extension of the Ganhang Tectonic Belt, southeastern China: constraints from geochemistry of volcanic rocks / Xinqi Yu, Ganguo Wu, Da Zhang, Tiezeng Yan, Yongjun Di, Longwu Wang // *Cretaceous Research*. – 2006. – Vol. 27. – № 5. – P. 663–672.
123. Yurtsever, Y. Stable isotopes in atmospheric waters / Y. Yurtsever, J.R. Gat // *Stable isotope hydrology* / Eds. J.R. Gat and R. Gonfiantini. – Vienna: IAEA, 1981. – P. 103–142.
124. Zamana, L.V. Isotopes of hydrogen and oxygen in nitrogen hot springs of Baikal Rift Zone in terms of interaction in the water–rock system / L.V. Zamana // *Doklady Earth Sciences*. – 2012. – Vol. 442. – № 1. – P. 81–85.
125. Zhao, Xi Modeling spatial-temporal change of Poyang Lake marshland based on an uncertainty theory-random sets / Xi Zhao, A. Stein, Xiaoling Chen, Lian Feng // *Procedia Environmental Sciences* / 1st Conference on Spatial Statistics 2011 – Mapping Global Change. – 2011. – Vol. 3. – P. 105–110.
126. Zhang, Gan-Lin Soil genesis along a paddy soil chronosequence in a millennium scale / Gan-Lin Zhang, Liu-Mei Chen // 19th World Congress of Soil Science, Soil

- Solutions for a Changing World, 1-6 August 2010. – Brisbane, Australia, 2010. – P. 88–91.
127. Zheng, Zhaohua Controlling factors on the formation of groundwater environment background in the area of Poyang Lake, Jiangxi / Zh. Zeng, H. Ding, C. Duo, W. Xu, Q. Rao, F. Zhou, J. Liu // *Hydrogeology and Engineering Geology*. – 1990. – № 3. – P. 46–48 [на китайском].
128. Zheng, Zhaohua The background features and formation of chemical elements of groundwater in the region of the middle and lower reaches of the Yangtze River / Zhaohua Zheng // *Acta geologica sinica*. – 1997. – Vol. 71. – № 1. – P. 80–89.
129. Zhou, Wenbin Application of grey relational analysis in hydrochemical composition characteristics of shallow groundwater in Poyang Lake area / Wenbin Zhou, Chunhua Hu, Nanfang Zhao, Pei Zhang, Qian Lou // *Advanced Materials Research / Progress in Environmental Science and Engineering*. – 2011. – Vol. 356. – № 1. – p. 641–646.
130. Zhou, Wenbin Studies of geothermal background and isotopic geochemistry of thermal waters in Jiangxi Province : China Nuclear Science and Technology Report : CNIC-01104 / Wenbin Zhou, Zhanxue Sun, Xueli Li, Weijun Shi. – Beijing: China Atomic Energy Press, 1996. – 25 p.