

На правах рукописи



**Солдатова Евгения Александровна**

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

Специальность 25.00.07 – Гидрогеология

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата геолого-минералогических наук

Томск – 2016

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальном исследовательском Томском политехническом университете».

**Научный руководитель:** **Шварцев Степан Львович**, доктор геолого-минералогических наук, профессор

**Официальные оппоненты:** **Гаськова Ольга Лукинична**, доктор геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск, ведущий научный сотрудник лаборатории рудно-магматических систем и металлогении

**Борзенко Светлана Владимировна**, кандидат геолого-минералогических наук, ФГБУН Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, г. Чита, и.о. заведующего лабораторией геоэкологии и гидрогеохимии

**Ведущая организация:** ФГБУН Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, г. Владивосток

Защита диссертации состоится 27 апреля в 11<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета ДМ212.269.03 при ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 2а, строение 5, корпус 20, аудитория 504.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» и на сайте <http://portal.tpu.ru/council/2799/worklist>.

Автореферат разослан \_\_\_\_\_ 2016 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
К.Г.-М.Н.

Лепокурова Олеся Евгеньевна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**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 приводят к обогащению вод химическими элементами, концентрации которых локально достигают аномально высоких значений. 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 в лаборатории Китайского геологического университета методами титриметрии, потенциометрии, ионной хроматографии, фотоколориметрии, высокотемпературного каталитического окисления и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Относительные содержания изотопов  $\delta D$ ,  $\delta^{18}O$  в подземных водах были проанализированы в лаборатории Восточно-Китайского Технологического Университета. Определение относительного 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 данной 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 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 получены данные о распространенности большого числа химических элементов в подземных водах района оз. Поянху. Изучено соотношение взвешенной, коллоидной и истинно растворенной форм миграции химических элементов. С помощью анализа поведения стабильных изотопов  $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$  и  $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$  определены

основные источники соединений азота в подземных водах. Выделены основные участки, подверженные антропогенному загрязнению.

Современными методами физико-химических расчетов 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.

Исследования формирования химического состава подземных вод с позиций геохимической эволюции системы вода–порода позволили обосновать их типизацию с учетом влияния как природных, так и антропогенных факторов, а также роль водообмена в формировании их химического состава. В результате были выявлены главные механизмы и основные факторы, влияющие на химический состав подземных вод зоны активного водообмена, и разработана модель их формирования.

**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 примененной для данной территории впервые, 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 Собрание 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., с.н.с. Ю.Г. Копыловой, к.г.-м.н., доценту А.А. Хвощевской, 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.

## ОСНОВНЫЕ ЗАЩИЩАЕМЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

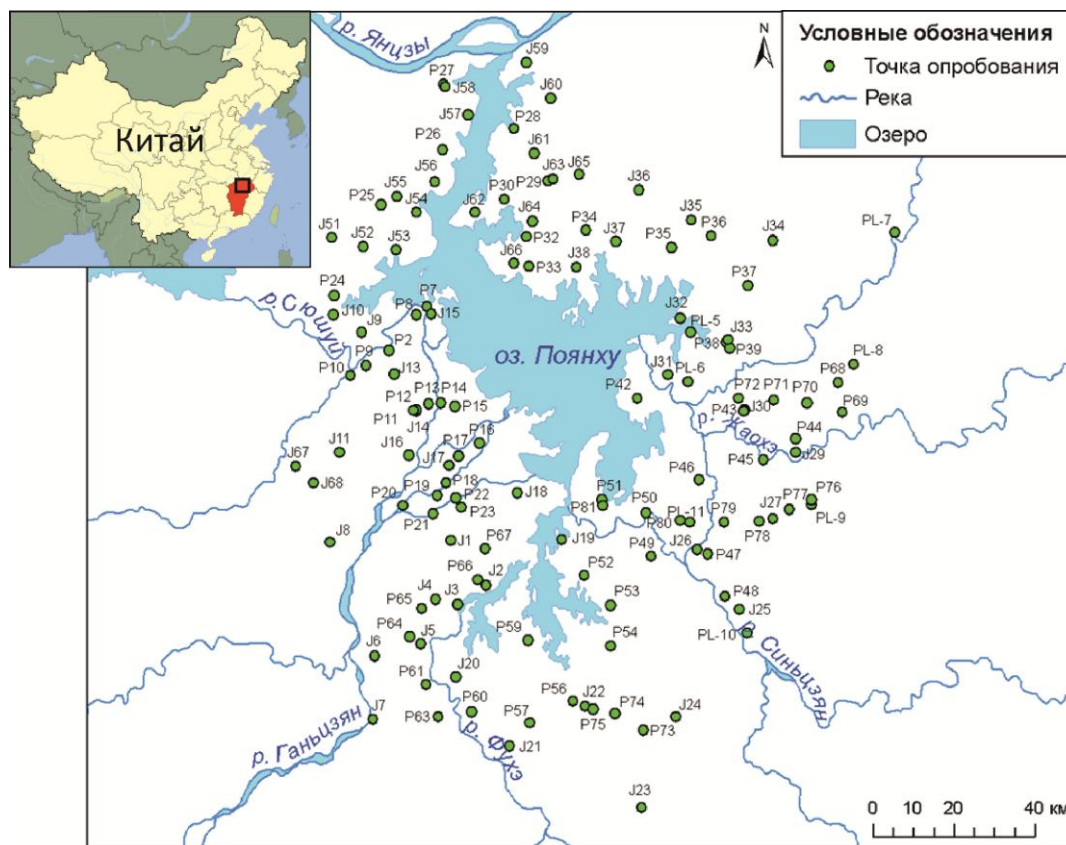
**Первое защищаемое положение.** *На территории исследований в зоне активного водообмена развиты  $\text{HCO}_3\text{--Ca}$  и  $\text{HCO}_3\text{--Ca--Na}$  пресные подземные воды с минерализацией преимущественно до 500 мг/л, слабокислым и нейтральным характером среды, обедненные органическим веществом. 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  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$  и увеличении минерализации.*

Район исследований расположен в северной части провинции Цзянси (юго-восточный Китай) в непосредственной близости от оз. Поянху (рис. 1). Он приурочен к провинции субтропического климата и характеризуется обильными осадками (1400–2400 мм/год), распределение которых по сезонам года крайне неравномерно [Wang Qi et al., 2014]. Здесь преобладает холмистый и равнинный рельеф, а в непосредственной близости от оз. Поянху доминирующим является низинный рельеф. В пределах естественных ландшафтов, практически не затронутых сельскохозяйственной деятельностью, развиты красноцветные каолиновые коры выветривания с примесью гидроксидов Fe, реже Al и соответствующие им красные и красно-бурые почвы (красноземы). Значительную часть территории в районе оз. Поянху занимают техногенно-измененные агроландшафты, почвы в пределах которых не имеют красного оттенка и отнесены к черным монтмориллонитовым почвам [Ковда, 1973]. Подобные ландшафты сформировались в результате обводнения обширных территорий для выращивания риса и других культур.

Водовмещающие породы в районе исследований представлены в основном алюмосиликатами разного возраста и петрографического состава [Geological memoirs..., 1984]. Коренные породы, слагающие окружающие озеро горные массивы, представлены древними алевролитами, аргиллитами, сланцами, туфогенными песчаниками, туффитами, роговиками и полимиктовыми конгломератами протерозойского возраста, прорванными гранитоидами. На этих породах широко развиты древние меловые, палеогеновые и четвертичные красноцветные коры выветривания, представленные каолинитом с гидроксидами Fe, реже Al. Пониженные участки рельефа заполнены в основном четвертичными песчано-глинистыми отложениями, мощность которых растет в долинах рек и в низменности по мере приближения к оз. Поянху. Наиболее водообильными являются аллювиальные и аллювиально-озерные песчано-глинистые четвертичные отложения, приуроченные к долинам основных рек водосбора оз. Поянху – Ганьцзян, Фухе,

Сюшуй, Синьцзян, Жаохэ [The hydrogeological map..., Jiangxi Provincial Bureau of Geological Exploration... 2013].

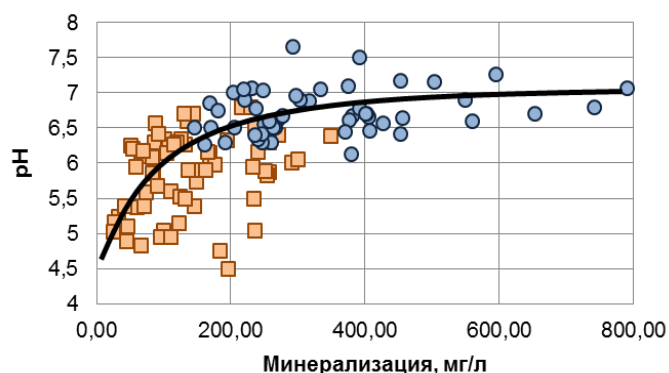
Опробованные подземные воды зоны активного водообмена залегают, как правило, на небольшой глубине (2–10 м). Расположение точек опробования показано на рис. 1.



**Рисунок 1 – Расположение точек опробования подземных вод**

Величина минерализации подземных вод изменяется от 25 до 800 мг/л при среднем значении 183 мг/л (табл. 1). Однако преимущественным распространением в исследуемом районе пользуются воды с минерализацией до 500 мг/л. Значение рН варьирует от 4,5 до 7,7, среднее значение составляет 6,2 (табл. 1), среда изменяется преимущественно от слабокислой до нейтральной. По мере роста минерализации вод рН увеличивается, при этом в ультрапресных водах отмечается резкое увеличение рН, а в водах с более высокой минерализацией этот рост замедляется (рис. 2).

Следует отметить, что минерализация и характер среды изменяются в зависимости от типа ландшафта. Подземные воды агроландшафтов с преобладанием черных почв, которые сформировались в результате длительной сельскохозяйственной деятельности с применением обводнения и террасирования склонов, характеризуются более высокими значениями рН и минерализации, чем воды, приуроченные к естественным ландшафтам с преобладанием красноземов (рис. 2).



Подземные воды, приуроченные к ландшафтам с преобладанием:  
■ красноземов; ● черных почв.

**Рисунок 2 – Зависимость значений pH от общей минерализации исследуемых подземных вод**

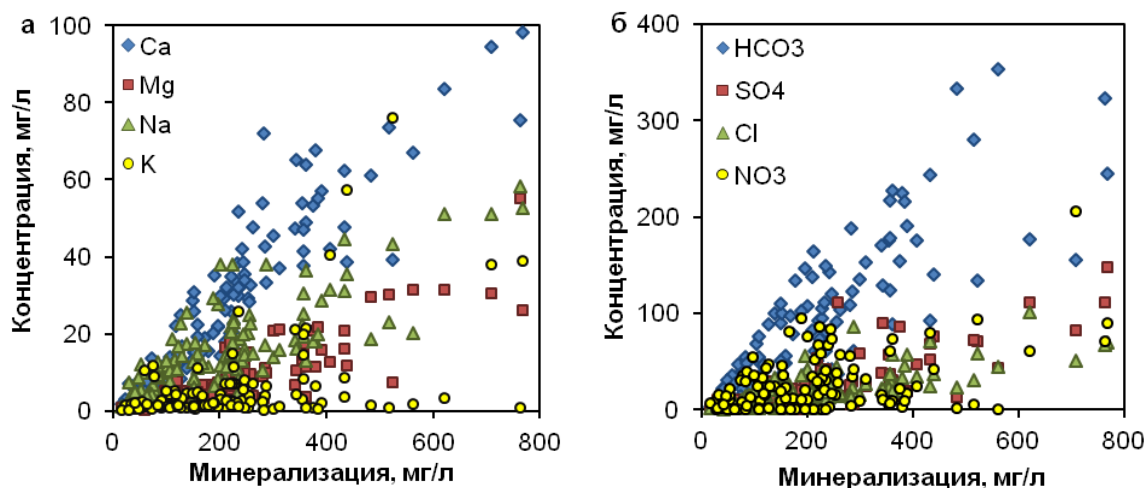
Значения Eh варьируют от -91 до 382 мВ (табл. 1). Однако преобладают воды с окислительной обстановкой ( $Eh > 100$  мВ). Значения Eh менее 100 мВ характерны главным образом для подземных вод района, расположенного к западу от оз. Поянху в бассейнах рр. Ганьцзян и Сюшуй.

**Таблица 1 – Химический состав подземных вод района оз. Поянху, мг/л**

| Компонент          | Содержание |      |         | $n^*$ | Компонент                                   | Содержание |       |         | $n^*$ |
|--------------------|------------|------|---------|-------|---------------------------------------------|------------|-------|---------|-------|
|                    | Min        | Max  | Среднее |       |                                             | Min        | Max   | Среднее |       |
| pH                 | 4,5        | 7,7  | 6,2     | 132   | $\text{Na}^+$                               | 1,0        | 58,3  | 12,1    | 132   |
| Eh, мВ             | -91        | 382  | 194     |       | $\text{K}^+$                                | 0,23       | 76,0  | 2,7     |       |
| $\text{HCO}_3^-$   | 2,44       | 353  | 50,5    |       | $\text{NH}_4^+$                             | <0,05      | 6,4   | 0,10    | 78    |
| $\text{SO}_4^{2-}$ | 0,16       | 148  | 10,4    |       | $\text{SiO}_2$                              | 2,8        | 76,9  | 15,7    | 132   |
| $\text{Cl}^-$      | 0,99       | 102  | 14,2    |       | Минерализация                               | 25,1       | 800   | 183     |       |
| $\text{NO}_2^-$    | 0,01       | 4,3  | 0,02    | 78    | $\text{CO}_2(\text{св.})$                   | 3,5        | 141   | 18,2    | 78    |
| $\text{NO}_3^-$    | 0,1        | 206  | 17,9    |       | $\text{C}_{\text{орг}}$                     | 0,34       | 7,6   | 1,2     |       |
| $\text{PO}_4^{3-}$ | <0,01      | 1,8  | 0,05    |       | $\delta\text{D-H}_2\text{O}, \text{‰}$      | -42,6      | -21,5 | -33,5   | 55    |
| $\text{F}^-$       | 0,01       | 1,4  | 0,07    | 132   | $\delta^{18}\text{O-H}_2\text{O}, \text{‰}$ | -7,1       | -3,5  | -5,8    |       |
| $\text{Br}^-$      | 0,01       | 0,69 | 0,05    |       | $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-, \text{‰}$      | 9,3        | 30,5  | 15,1    | 15    |
| $\text{Ca}^{2+}$   | 1,8        | 98,2 | 19,0    |       | $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-, \text{‰}$      | -4,1       | 13,9  | 5,3     |       |
| $\text{Mg}^{2+}$   | 0,23       | 55,2 | 5,5     |       |                                             |            |       |         |       |

Примечание –  $n^*$  – количество точек опробования, шт.

В ультрапресных водах сложно выделить преобладающий катион, однако доминирующую роль играют  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Na}^+$  (рис. 3а). В водах с минерализацией более 200 мг/л преобладающим катионом является  $\text{Ca}^{2+}$ . Доминирующим анионом в исследуемых подземных водах является  $\text{HCO}_3^-$  (рис. 3б). Таким образом, в районе исследований распространены преимущественно  $\text{HCO}_3\text{-Ca}$  и  $\text{HCO}_3\text{-Ca-Na}$  подземные воды.



**Рисунок 3 – Зависимость концентрации основных катионов (а) и анионов (б) в подземных водах от их минерализации**

Несмотря на то что ландшафты субтропического климата обычно характеризуются высокой биологической продуктивностью, исследуемые воды бедны органическим веществом. Содержание  $C_{\text{орг}}$  изменяется в пределах 0,3–7,6 мг/л при среднем 1,2 мг/л. 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  $\text{CO}_2$  в почвах поднимается до  $10^{-1,5}$ – $10^{-2,5}$  атм. Все это и определяет слабокислый и нейтральный характер геохимической среды и невысокое содержание органических веществ в исследуемых подземных водах.

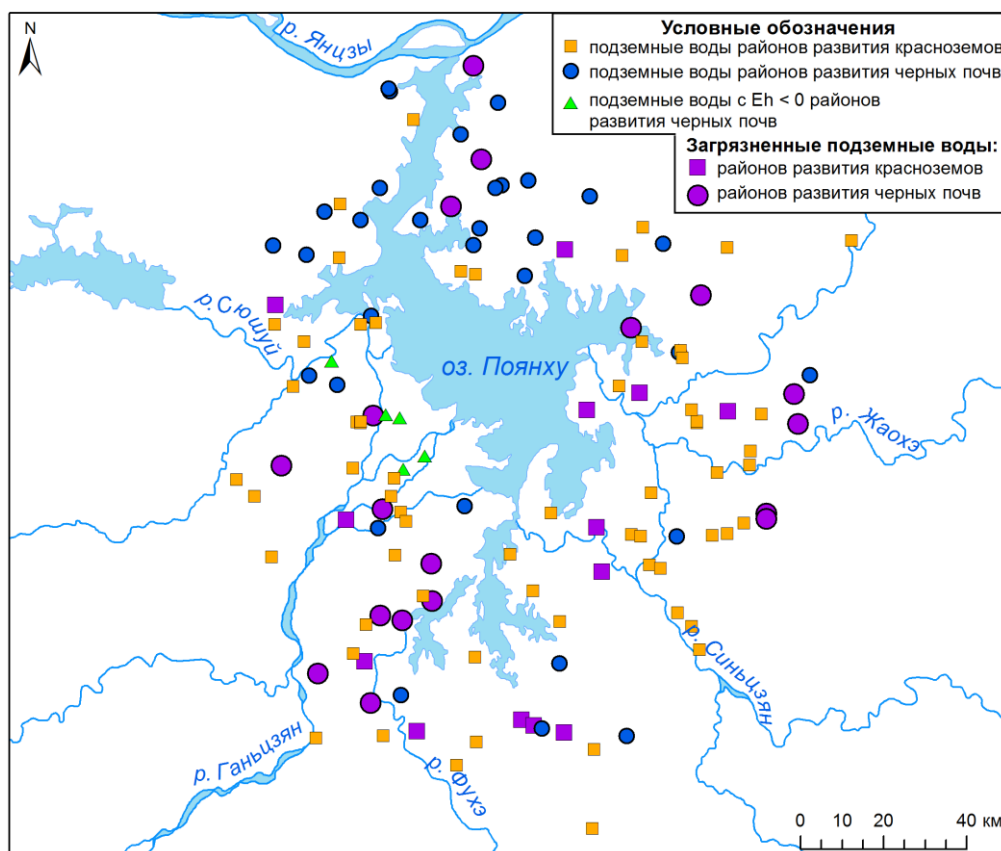
Значительная плотность населения (средняя плотность по провинции 270 чел./км<sup>2</sup>) и применение удобрений приводят к возрастанию в подземных водах содержаний отдельных компонентов, таких как  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$ , реже  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Na}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$ . При этом наиболее распространенными загрязнителями изучаемых подземных вод являются соединения азота. Основными их источниками согласно анализу стабильных изотопов  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  и  $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$  являются навоз и бытовые сточные воды. Загрязнение приводит к увеличению минерализации подземных вод до 0,8 г/л и изменению химического типа до  $\text{Cl}-\text{NO}_3$ ,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{SO}_4-\text{HCO}_3$ ,  $\text{SO}_4-\text{Cl}-\text{HCO}_3$  по анионному составу и  $\text{K}-\text{Na}-\text{Ca}$ ,  $\text{Ca}-\text{K}$ ,  $\text{Ca}-\text{Na}-\text{K}$  по катионному составу. Анализ распределения в водах ионов, для которых характерны аномально высокие содержания, показал, что они встречаются главным образом в бассейнах рр. Фухэ и Ганьцзян, и в меньшей степени, в бассейне р. Жаохэ (рис. 4).

Анализ поведения микрокомпонентов в исследуемых подземных водах показал, что их миграция происходит преимущественно в растворенной форме

(<0,45 мкм). При этом большинство микрокомпонентов склонны мигрировать в истинно растворенной форме (<0,001 мкм). Исключение составляют Al и редкоземельные элементы (РЗЭ), миграция которых согласно имеющимся данным происходит в основном в форме коллоидов (0,45–0,001 мкм). В ряде случаев отмечается повышенная роль взвешенной фракции (>0,45 мкм) в миграции Fe, Al и РЗЭ, вплоть до преобладания взвешенной формы этих элементов.

**Второе защищаемое положение.** *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.*

Подземные воды исследуемой территории можно разделить на два основных типа: 1) подземные воды, приуроченные к районам развития красноземов и 2) подземные воды, приуроченные к районам развития черных почв. Их распределение по территории района оз. Поянху показано на рис. 4.



**Рисунок 4 – Распределение подземных вод различных типов по территории района исследований**

Подземные воды районов развития красноземов приурочены к ландшафтам, которые относительно слабо затронуты сельскохозяйственной деятельностью и сохранили свой естественный облик. Они отличаются  $\text{HCO}_3\text{--Ca--Na}$  составом и невысокой минерализацией, 25–130 мг/л, при среднем значении 75 мг/л (табл. 2), и характеризуются главным образом слабокислым характером среды, рН подземных вод этого типа изменяется от 4,5–6,6. Подземные воды районов развития черных почв развиты на территориях активно осваиваемых человеком в течение нескольких тысячелетий, ландшафты которых полностью изменены сельскохозяйственной деятельностью. Эти воды характеризуются более высокой минерализацией, достигающей иногда почти 600 мг/л при среднем значении 318 мг/л (табл. 2),  $\text{HCO}_3\text{--Ca}$  химическим составом, повышенными значениями рН (6,3–7,6) и более высоким содержанием основных ионов, по сравнению с водами районов развития красноземов.

**Таблица 2 – Химический состав подземных вод районов развития красноземов и черных почв, мг/л**

| Компонент                                                                       | Подземные воды, приуроченные к районам распространения |             | Компонент                     | Подземные воды, приуроченные к районам распространения |             | Компонент             | Подземные воды, приуроченные к районам распространения |             |
|---------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|-------------|-------------------------------|--------------------------------------------------------|-------------|-----------------------|--------------------------------------------------------|-------------|
|                                                                                 | красно-земов                                           | черных почв |                               | красно-земов                                           | черных почв |                       | красно-земов                                           | черных почв |
|                                                                                 | Среднее значение                                       |             |                               | Среднее значение                                       |             |                       | Среднее значение                                       |             |
| рН                                                                              | 5,80                                                   | 6,84        | PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> | 0,03                                                   | 0,09        | Мин*                  | 74,7                                                   | 318         |
| Eh, мВ                                                                          | 218                                                    | 164         | Ca <sup>2+</sup>              | 10,9                                                   | 43,3        | C <sub>орг</sub>      | 1,24                                                   | 1,51        |
| HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>                                                   | 22,5                                                   | 146         | Mg <sup>2+</sup>              | 3,21                                                   | 9,32        | CO <sub>2</sub> (св.) | 20,5                                                   | 15,5        |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>                                                   | 4,65                                                   | 24,3        | Na <sup>+</sup>               | 6,29                                                   | 16,6        | Fe <sub>общ</sub>     | 0,07                                                   | 0,08        |
| Cl <sup>-</sup>                                                                 | 4,81                                                   | 20,1        | K <sup>+</sup>                | 1,29                                                   | 2,09        | F <sup>-</sup>        | 0,04                                                   | 0,12        |
| NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>                                                    | 0,02                                                   | 0,03        | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>  | 0,06                                                   | 0,08        | Br <sup>-</sup>       | 0,03                                                   | 0,06        |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>                                                    | 6,89                                                   | 7,46        | SiO <sub>2</sub>              | 13,0                                                   | 21,1        | n**                   | 75                                                     | 57          |
| Примечания: 1) *Мин – минерализация; 2) **n – количество точек опробования, шт. |                                                        |             |                               |                                                        |             |                       |                                                        |             |

Физико-химические расчеты показали, что ассоциации вторичных минералов, которыми насыщены подземные воды естественных и агроландшафтов, отличаются друг от друга.

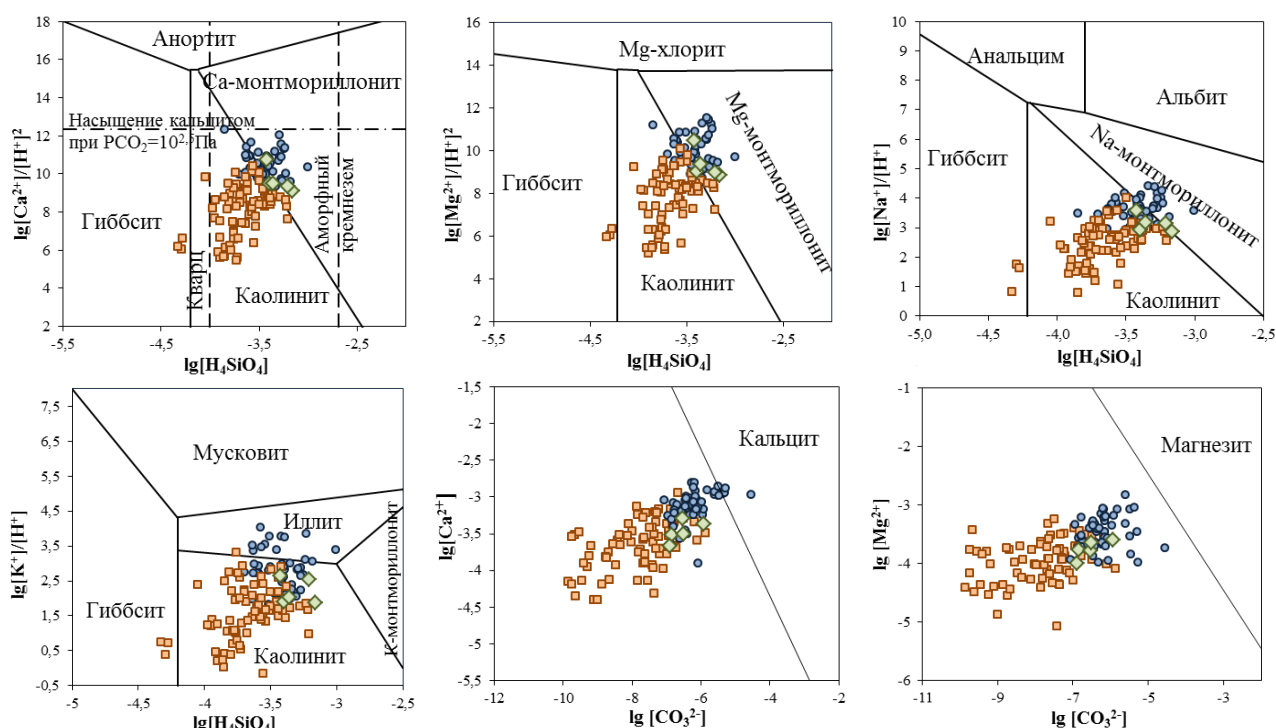
Подземные воды, приуроченные к районам развития красноземов (естественные ландшафты), равновесны преимущественно с каолинитом и гидроксидами Fe и Al (табл. 3, рис. 5). В то же время они неравновесны с кальцитом, магнезитом, гидроксиапатитом, монтмориллонитом, иллитом, хлоритом и др., которые в этих условиях не образуются.

В пределах техногенно-измененных агроландшафтов характер равновесия подземных вод изменяется. Воды, приуроченные к районам развития черных почв, равновесны в основном с монтмориллонитами и частично с иллитом и каолинитом (рис. 5). Это обусловлено более высокими значениями pH, ростом содержания SiO<sub>2</sub> и всех основных ионов в водах этого типа (табл. 2). По этим же причинам они находятся ближе к насыщению кальцитом, а в нескольких точках достигают равновесия с этим минералом (рис. 5).

**Таблица 3 – 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 5 – Диаграммы степени насыщенности исследуемых подземных вод основными минералами горных пород (T=25 °C, P=1 атм)**

Особый интерес в этом типе представляют подземные воды с отрицательными значениями  $E_h$ , приуроченные к районам развития черных почв. Когда геохимическая обстановка становится глеевой, Fe накапливается в подземных водах и достигает концентраций 17–56 мг/л (табл. 4). В этом случае воды достигают равновесия с такими минералами Fe как сидерит, дафнит, нонтронит (табл. 4).

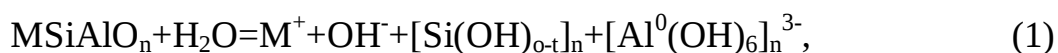
**Таблица 4 – Особенности химического состава подземных вод с  $E_h < 0$  и их насыщенность железистыми минералами**

| Точка<br>опробования | Параметры химического состава |                     |                     |                       | Значение параметра насыщенности<br>железистыми минералами |        |           |
|----------------------|-------------------------------|---------------------|---------------------|-----------------------|-----------------------------------------------------------|--------|-----------|
|                      | $E_h$ ,<br>мВ                 | $Fe^{2+}$ ,<br>мг/л | $C_{орг}$ ,<br>мг/л | $CO_2$ (св.),<br>мг/л | Сидерит                                                   | Дафнит | Нонтронит |
| P2                   | –73                           | 35,8                | 1,0                 | 88                    | 0,15                                                      | 1,25   | 3,67      |
| P14                  | –68                           | 56,0                | 1,6                 | 88                    | 0,19                                                      | 2,18   | 3,98      |
| P15                  | –78                           | 20,8                | 2,0                 | 26,4                  | 0,12                                                      | 0,35   | 0,68      |
| P16                  | –91                           | 16,5                | 5,5                 | 17,6                  | 0,17                                                      | –0,12  | 0,05      |
| P17                  | –85                           | 44,4                | 2,0                 | 70,4                  | 0,19                                                      | 1,18   | 3,75      |

Следует также отметить, что все подземные воды изучаемой территории неравновесны с эндогенными минералами, такими как полевые шпаты, слюды, гранаты, пироксены, оливин, роговая обманка и т.д. (табл. 3, рис. 5). 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.

**Третье защищаемое положение.** *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.*

Ведущая роль в формировании химического состава исследуемых подземных вод принадлежит процессам их взаимодействия с горными породами. Водовмещающие породы в районе оз. Поянху представлены преимущественно алюмосиликатами метаморфического и магматического генезиса и продуктами их выветривания. 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 осаждаются различные вторичные минералы.

В пределах естественных ландшафтов, где распространены красноземы, подземные воды равновесны преимущественно с каолинитом и гидроксидами Fe, реже Al. 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  $20 \text{ л/с*км}^2$ , 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]:



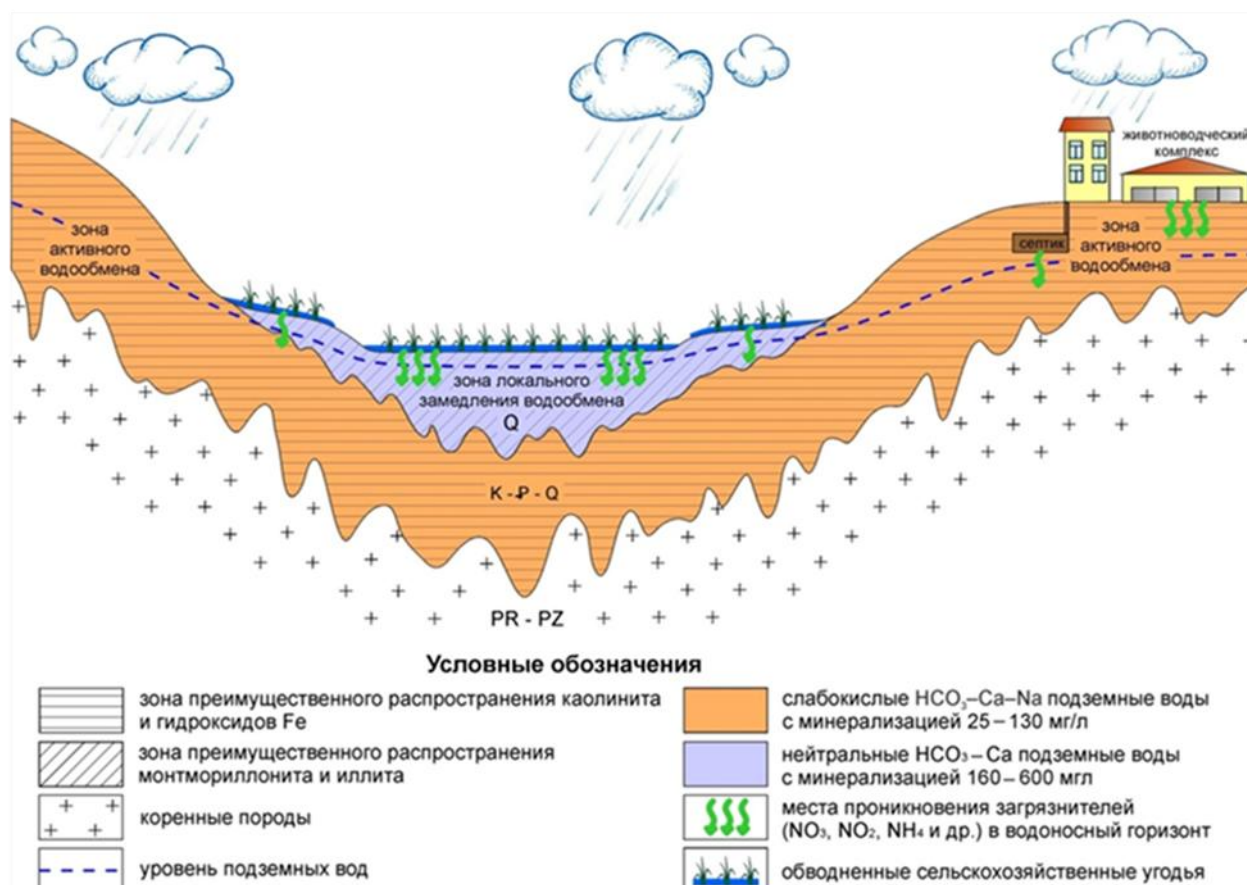
Нейтрализация гидроксильной группы  $\text{OH}^-$  осуществляется за счет  $\text{CO}_2$ , которая образуется в результате минерализации органических веществ в формирующихся окислительных условиях:



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.

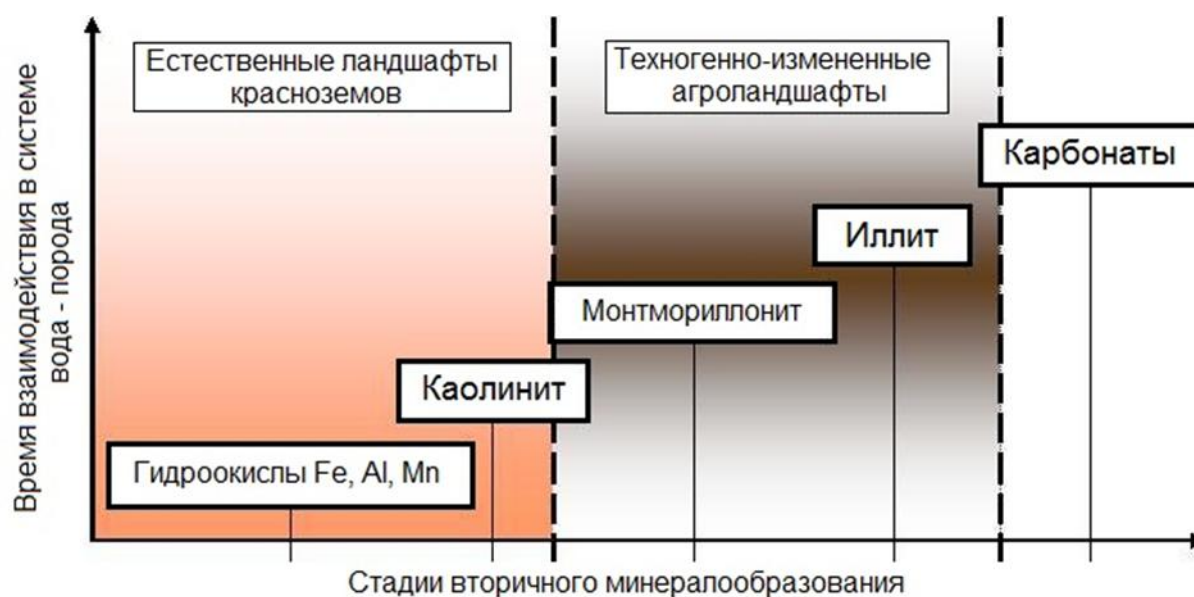
Таким образом, в пределах районов развития красноземов формируются подземные воды с невысокой минерализацией и слабокислым характером среды, гидрокарбонатным анионным и разнообразным катионным составом (преимущественно кальциево-натриевым (рис. 6)). Такие воды развиваются главным образом на участках с расчлененным рельефом, который способствует формированию активного водообмена.



**Рисунок 6 – Схема формирования химического состава подземных вод района оз. 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. Вторичное минералообразование в подобных условиях достигает более поздних стадий (рис. 7): термодинамическое равновесие сдвигается в область устойчивости монтмориллонитов и иллита, реже кальцита. Вторичные продукты выветривания, включая почвы, в подобных условиях 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. Тем самым в случае равновесия подземных вод с монтмориллонитами железо связывается этими минералами, и вместо красноземов с преобладанием каолинитов и примесью гидроксидов Fe формируются черные монтмориллонитовые почвы.



**Рисунок 7 – Стадийность вторичного минералообразования**

Окисление органических веществ, которые накапливаются в подземных водах в результате снижения интенсивности водообмена, ведет к увеличению содержания  $\text{CO}_2$  в системе в результате минерализации органических веществ по реакции (3). При этом рост содержаний  $\text{CO}_2$  и в этом случае компенсируется реакцией нейтрализации гидроксильной группы  $\text{OH}^-$  с образованием  $\text{HCO}_3^-$  (2), в результате чего pH в условиях замедления водообмена остается относительно низким: среда подземных вод районов развития черных почв преимущественно является нейтральной.

В случае, когда геохимическая обстановка подземных вод агроландшафтов становится глеевой и в них растет содержание  $\text{Fe}^{2+}$ , они достигают равновесия с такими минералами как сидерит, дафнит и нонтронит. Формирование глеевой геохимической обстановки возможно в результате замедления водообмена и избыточного поступления органических веществ, окисление которых обеспечивает расходование  $\text{O}_2$ , что в свою очередь приводит к снижению Eh и росту содержания  $\text{CO}_2$  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. Устанавливается новый этап взаимодействия воды с горными породами. Подземные воды в этом случае отличаются более высокой минерализацией и повышенными значениями pH, по сравнению с водами естественных ландшафтов, и характеризуются преимущественно  $\text{HCO}_3\text{--Ca}$  составом (рис. 6).

## 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, среда которых изменяется главным образом от слабокислой до нейтральной. Значения Eh вод 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 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 придают 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 расчлененным 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 рН (6,3–7,7) по сравнению с водами районов развития красноземов. Равновесие в этом случае смещается в сторону монтмориллонитов и иллита, а в условиях глеевой геохимической обстановки – в сторону сидерита, дафнита, нонтронита и возможно других железистых алюмосиликатов. Устанавливается новый этап взаимодействия воды с горными породами.

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  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$  и других элементов. Загрязнение приводит к росту минерализация вод до 0,8 г/л и изменению их химического типа до  $\text{Cl--NO}_3$ ,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{SO}_4\text{--HCO}_3$ ,  $\text{SO}_4\text{--Cl--HCO}_3$  по анионному составу и  $\text{K--Na--Ca}$ ,  $\text{Ca--K}$ ,  $\text{Ca--Na--K}$  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 ОСНОВНЫХ РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

**Работы, опубликованные в изданиях, входящих в перечень ВАК или  
международные реферативные базы данных**

1. **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.

2. **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.

3. **Soldatova, E.** Characteristic features of groundwater pollution in the Poyang Lake catchment / E. Soldatova, N. Guseva, G. Wang // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. – 2014. – Vol. 21. – P. 1–6.

4. **Soldatova, E.** Size fractionation of trace elements in the surface water and groundwater of the Ganjiang River and Xiushui River basins, China / E. Soldatova, N. Guseva, Z. Sun, I. Mazurova // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. – 2015. – Vol. 27. – P. 1–6.

#### **Прочие издания**

5. Sun, Z. Impact of human activity on the groundwater chemical composition of the south part of the Poyang Lake basin / Z. Sun, **E.A. Soldatova**, N.V. Guseva, S.L. Shvartsev // *IERI Procedia*. – 2014. – Vol. 8. – P. 113–118.

6. **Солдатова, Е.А.** Изотопный состав подземных вод водосборного бассейна озера Поянху (Китай) / Е.А. Солдатова // *Современные проблемы гидрогеологии, инженерной геологии и гидрогеоэкологии Евразии: Материалы Всероссийской конференции с международным участием «Современные проблемы гидрогеологии, инженерной геологии и гидрогеоэкологии Евразии» с элементами научной школы*. – Томск: Изд-во ТПУ, 2015. – С. 782–785.

7. **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.* – Владивосток: Изд-во Дальнаука, 2015. – С. 431–434.

8. **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.

9. **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.

10. **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. – Якутск: Изд-во Института мерзлотоведения им. П. И. Мельникова СО РАН, 2015. – С. 321–325.

11. **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.

12. **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.