

УДК 551.48

Е. А. ЗИМНИК, М. Ю. СЕМЕНОВ

Лимнологический институт СО РАН, г. Иркутск

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОСВЯЗИ СОДЕРЖАНИЙ ОРГАНИЧЕСКИХ И МИНЕРАЛЬНЫХ КОМПОНЕНТОВ В ВОДАХ ПРИТОКОВ ОЗЕРА БАЙКАЛ

Прослежены закономерности изменения соотношения количеств органических и минеральных компонентов в поверхностных водах бассейна оз. Байкал. Рассчитаны вклады источников растворенного вещества поверхностных вод — органического и минерального вещества почв, атмосферных выпадений. Выявлены компоненты-индикаторы источников вещества. Путем анализа связей между компонентами и источниками определены основные процессы, ответственные за формирование химического состава вод.

Ключевые слова: растворенный органический углерод, кислотнейтрализующая способность раствора, поверхностные воды, вклад источника растворенного вещества, компонент-маркер.

We have examined the regularities of change in the relationship between amounts of organic and mineral components in the surface waters of the Lake Baikal watershed basin. We calculated the contributions from the sources of dissolved matter in the surface waters: organic and mineral matter of soils, and atmospheric precipitation. Components-indicators of matter sources have been revealed. By analyzing the linkages between components and sources, we identified the main processes that are responsible for formation of chemical composition of the waters.

Keywords: dissolved organic carbon, acid-neutralizing capacity of solution, surface waters, contribution from dissolved matter source, component-marker.

ВВЕДЕНИЕ

Исследование путей формирования химического состава поверхностных вод представляет собой важную задачу как с научной, так и с практической точки зрения. Существующие сегодня подходы и методы сводятся к выбору компонентов раствора, маркирующих соответствующие источники вещества, и решению уравнений смешения [1].

Ранее нами показано, что индикатором преобладающего источника питания рек является соотношение содержаний органических и неорганических компонентов — $C_{орг}/КНС$ [1, 2], где КНС — кислотнейтрализующая способность раствора, равная разности суммарных концентраций катионов щелочных и щелочноземельных металлов и анионов сильных кислот. Мы исходили из того, что в почве, не насыщенной водой, транспорт растворенного вещества происходит, главным образом, вертикально (радиально). При этом основная масса органического вещества абсорбируется почвой, а

неорганическое выносится из профиля. После насыщения почвы водой латеральный (боковой) сток становится преобладающим, благодаря чему в реку попадает больше органического вещества из верхних горизонтов.

Таким образом, соотношение между количествами органического и неорганического веществ отражает соотношение между интенсивностью водных потоков разных направлений и одновременно — между вкладами источников вещества. Использование этого соотношения для оценки вкладов источников вещества позволяет избежать расчленения гидрографа, данные которого в отношении грунтового стока весьма приблизительны, и обойтись без привлечения информации по наземным объектам, пространственная вариабельность свойств которых крайне велика [1, 2]. Будучи индикатором источника вещества, отношение $C_{\text{орг}}/\text{КНС}$ также представляет собой показатель физико-географических и почвенно-геологических условий водосборного бассейна [3], что делает его необходимым инструментом для раскрытия механизмов формирования химического состава вод.

Данная работа посвящена исследованию закономерностей изменения соотношения содержаний органического и минерального веществ в поверхностных водах бассейна оз. Байкал и выявлению связей отдельных компонентов раствора с их источниками.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

На сегодняшний день достоверные среднемесячные данные по химическому составу вод устьевых участков притоков Байкала приведены только в работе К. К. Вотинцева с соавторами [4]. Из нее мы выбрали девять рек, наблюдения за которыми были регулярными: Слюдянка, Хара-Мурий, Утулик, Снежная, Селенга, Баргузин, Верх. Ангара, Бугульдейка и Голоустная. На основе этих данных рассчитаны вклады источников растворенного вещества поверхностных вод — выветривания, минерализации органического вещества и атмосферных выпадений. Суммарное количество катионов, высвободившихся в результате минерализации и выветривания, принято равным величине КНС. Вклад продуктов выветривания ($V_{\text{в}}$) в величину КНС принят пропорциональным степени сходства химического состава исследуемой воды с составом грунтовой [1, 2]:

$$V_{\text{в}} = (C_{\text{орг}}/\text{КНС})_{\text{грунт}} / (C_{\text{орг}}/\text{КНС})_{\text{исслед}} \quad \text{или} \quad V_{\text{в}} = (\text{КНС}/C_{\text{орг}})_{\text{исслед}} / (\text{КНС}/C_{\text{орг}})_{\text{грунт}},$$

где $(C_{\text{орг}}/\text{КНС})_{\text{исслед}}$ и $(\text{КНС}/C_{\text{орг}})_{\text{исслед}}$ — показатели химического состава исследуемой воды, $(C_{\text{орг}}/\text{КНС})_{\text{грунт}}$ и $(\text{КНС}/C_{\text{орг}})_{\text{грунт}}$ — показатели химического состава грунтовой воды.

В качестве грунтовой использовали воду, отобранную зимой из-под льда и характеризующуюся наименьшей величиной $C_{\text{орг}}/\text{КНС}$. Величина выветривания ($V_{\text{в}}$) рассчитывалась как произведение доли выветривания на величину КНС: $V_{\text{в}}, \text{мэкв}\cdot\text{л}^{-1} = V_{\text{в}} \cdot \text{КНС}$. Количество «органогенного» вещества (ОВ) равно разности между величиной КНС и величиной выветривания: $\text{ОВ}, \text{мэкв}\cdot\text{л}^{-1} = \text{КНС} - V_{\text{в}}$. Величина атмосферных выпадений катионов ($V_{\text{п}}$) рассчитывалась по разнице между величинами суммарной концентрации катионов ($\Sigma_{\text{кат}}$) и КНС: $V_{\text{п}}, \text{мэкв}\cdot\text{л}^{-1} = \Sigma_{\text{кат}} - \text{КНС}$. Доли источников вещества в химическом составе вод рассчитывались как отношения величин $V_{\text{п}}$, $V_{\text{в}}$ и ОВ к $\Sigma_{\text{кат}}$.

Происхождение компонента раствора мы выявляли путем оценки величины корреляции между его содержанием и долей вещества источника. Содержание катионов и анионов выражали в относительных единицах — в долях от суммы катионов и анионов соответственно. Мы предполагаем, что анионы сильных кислот имеют преимущественно атмосферное происхождение. Благодаря этому при поиске связи иона с атмосферным веществом показателем последнего может служить доля катионов, эквивалентных сумме анионов сильных кислот в сумме катионов — $\Sigma_{\text{ан}}/\Sigma_{\text{кат}}$ (доля атмосферного вещества).

Он также отражает кислотно-щелочные условия поверхностных вод: избыток $\Sigma_{\text{кат}}$ над $\Sigma_{\text{ан}}$ эквивалентен титруемой щелочности, избыток $\Sigma_{\text{ан}}$ над $\Sigma_{\text{кат}}$ — кислотности. Пропорциональные изменения двух параметров (увеличение доли иона при подкислении и снижение при подщелачивании) указывают на «кислотное» или атмосферное происхождение иона. Обратные пропорциональные изменения (увеличение при подщелачивании и снижение при подкислении) свидетельствуют о его «грунтовой» природе.

Более жесткий критерий связи иона с грунтовым стоком — пропорциональное изменение содержания иона и $V_{\text{в}}$. Чем ближе химический состав поверхностной воды к составу грунтовой и чем выше доля иона, тем теснее зависимость. Связь между ионом и органогенным веществом, наоборот, заключается в обратном пропорциональном изменении доли иона и $V_{\text{в}}$. Непосредственно с органическим веществом могут быть связаны соединения азота (в нашем случае нитраты) и катионы щелочноземельных металлов — Ca^{2+} и Mg^{2+} . Корреляция остальных с органикой, по большому счету, будет корреляцией с поверхностным стоком.

СООТНОШЕНИЕ СОДЕРЖАНИЙ ОРГАНИЧЕСКИХ И МИНЕРАЛЬНЫХ КОМПОНЕНТОВ И ОБУСЛОВЛИВАЮЩИЕ ЕГО ФАКТОРЫ

В течение периода открытого русла максимальные величины отношений $C_{\text{орг}}/\text{КНС}$ наблюдаются в мае–июне. Для половины исследованных рек характерен также и второй максимум — в июле–августе (рис. 1, а, б). Первый максимум соответствует периоду снеготаяния, второй — периоду выпадения наибольшего количества осадков. На восточном побережье оз. Байкал максимум осадков совпадает с наибольшей водностью рек.

Высокие величины $C_{\text{орг}}/\text{КНС}$ характерны для рек, бассейны которых имеют малую площадь и к тому же характеризуются значительными перепадами высот, обуславливающими малое время добегания вод до основного русла и, соответственно, малое время контакта вод с минеральной частью профиля почв (см. рис. 1, а). Наличие в водосборных бассейнах легкорастворимого минерального вещества, по-видимому, имеет второстепенное значение. Так, малые реки Голоустная и Утулик, в бассейнах которых значительно распространены карбонатные породы, характеризуются высокими величинами $C_{\text{орг}}/\text{КНС}$.

Низкими величинами $C_{\text{орг}}/\text{КНС}$ характеризуются реки, имеющие большие водосборные бассейны (см. рис. 1, б). Большая протяженность основного русла и впадающих в него дрен способствует длительному контакту почвенно-грунтовых вод с минеральной толщей. В пользу второстепенности химического состава почв и пород дренируемой территории говорят и более высокие, по сравнению с Верх. Ангарой, величины $C_{\text{орг}}/\text{КНС}$, полученные для Селенги и Баргузина. В бассейнах этих рек значительно распространены осадочные и метаморфические карбонатные породы.

Значения величин $C_{\text{орг}}/\text{КНС}$ и амплитуда их колебаний в период открытой воды, по-видимому, обусловлены интенсивностью выпадения осадков и поэтому подвержены значительной межгодовой изменчивости.

Выявленные закономерности не соблюдаются для рек Бугульдейка и Слюдянка (см. рис. 1, б), в которых, несмотря на небольшие размеры бассейнов, величины отношений $C_{\text{орг}}/\text{КНС}$ невелики (в Слюдянке они экстремально низки — ниже, чем во всех исследованных реках). В случае Бугульдейки, возможно, причина этого — неполное совпадение области ее питания с водосборным бассейном [5], в результате чего в ее русло разгружаются подземные воды, происхождение которых не связано с вмещающим ландшафтом. Что же касается Слюдянки, причина, скорее всего, кроется в подземном перетоке воды, состав которой формировался в верхней части водосбора, в условиях преобладания поверхностного стока, в р. Похабику, т. е. в нижнем течении р. Слюдянки происходит ее «обогащение» грунтовыми водами, обедненными органическим веществом [5].

В подледный период величина $C_{\text{орг}}/\text{КНС}$ зависит от качественного состава минерального вещества водосборного бассейна. Реки, в бассейнах которых легкорастворимое вещество (карбонаты, сульфаты и т. д.) отсутствует — Хара-Мурин, Снежная, Верх. Ангара — характеризуются наибольшими величинами $C_{\text{орг}}/\text{КНС}$ (см. рис. 1, в).

Наблюдаемые в течение зимы изменения $C_{\text{орг}}/\text{КНС}$, по нашему мнению, отражают структуру водовмещающей толщи. Неизменная для большинства рек величина отношения или ее последовательное уменьшение свидетельствует о единообразии строения толщи и ее значительной мощности в

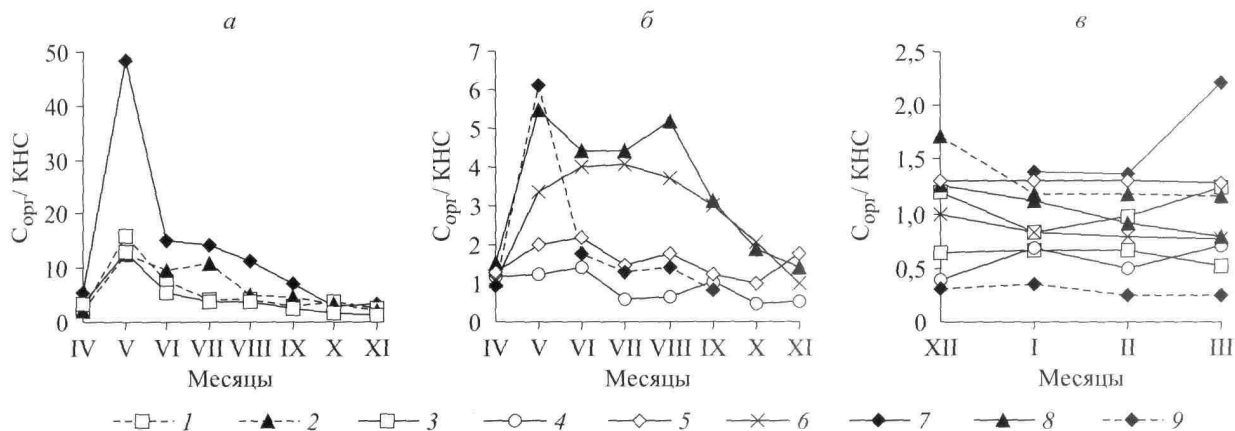


Рис. 1. Изменение величины соотношения органических и минеральных компонентов в периоды открытой воды (а, б) и подледный (в).

Речи: 1 — Утулик, 2 — Снежная, 3 — Голоустная, 4 — Слюдянка, 5 — Верх. Ангара, 6 — Баргузин,
7 — Хара-Мурин, 8 — Селенга, 9 — Бугульдейка.

пределах большей части водосбора, т. е. о широкой речной долине и/или глубоком врезе русла. Водообразные же изменения, характерные для рек Хамар-Дабана с их неглубоким врезом, по-видимому, свидетельствуют о смене областей питания, происходящей в результате одновременного истощения запасов воды в разных высотных поясах.

ОЦЕНКА ВЕРОЯТНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ ОТДЕЛЬНЫХ КОМПОНЕНТОВ РАСТВОРА

Анионы. Для большинства исследованных рек наблюдается значительная теснота связей между долями хлорида и нитрата в сумме ионов и вкладами атмосферных выпадений и органического вещества (см. таблицу). При этом хлорид тяготеет преимущественно к веществу выпадений, а нитрат — равно как к выпадениям, так и к органическому веществу.

Связь между содержанием NO_3^- , атмосферными выпадениями и органическим веществом обусловлена зависимостью величины вклада последних от количества осадков: чем больше осадков, тем больше поступление атмосферного NO_3^- и вынос NO_3^- из поверхностных горизонтов. Значимые коэффициенты корреляции между нитратом и, например, органическим веществом в Утулике или выпадениями в Бугульдейке (рис. 2), полученные для года в целом, существуют лишь благодаря их высоким летним значениям. Корреляция между нитратом и грунтовым стоком (увеличение доли NO_3^- с уменьшением концентрации $C_{\text{орг}}$ и наоборот), полученная по данным всех месяцев года, и ее отсутствие летом обнаружены для Голоустной, Баргузина и Селенги (рис. 3). Корреляция обусловлена разницей в содержании $C_{\text{орг}}$ и NO_3^- в водах латерального и грунтового стоков. Воды этих рек, которые летом на 80–90 % состоят из вод латерального стока, характеризуются большим (в три раза) содержанием $C_{\text{орг}}$ и меньшей (в два-три раза) долей NO_3^- в составе ионов по сравнению с грунтовыми (водами в подледный период). Поэтому связь существует, главным образом, осенью и весной — во время смены источников питания, когда возникает обратно пропорциональная зависимость доли нитрата от концентрации углерода. Теснота связи зависит от разницы между относительными содержаниями NO_3^- летом и зимой: чем меньше разница, тем слабее связь. Существование этой разницы обусловлено наличием собственного источника NO_3^- — грунтовых вод, которым, по-видимому, является нижняя часть мощного гумусированного слоя степных и луговых почв, распространенных в бассейнах этих рек [6]. Отсутствие корреляции в летний период обусловлено изменениями доли нит-

Коэффициенты корреляции между относительными содержаниями ионов и долями источников вещества

Река	Период, мес.	Ионы														
		SO_4^{2-}			Ca^{2+}			Cl^-			NO_3^-			Mg^{2+}		
		Источники растворенного вещества														
	Вв	Об	Вп	Вв	Об	Вп	Вв	Об	Вп	Вв	Об	Вп	Вв	Об	Вп	
Утулик	V–IX	0,74					0,91			0,89			0,89		0,80	
	I–XII	0,51							0,97			0,53		0,61		
Слюдянка	V–IX								0,66			0,51				
	I–XII								0,50							
Бугульдейка	V–IX	0,98				0,86		0,87	0,91		0,90	0,99	0,93			
	I–XII				0,56			0,85			0,69	0,54				
Голоустная	V–IX	0,83			0,55		0,50	0,96				0,83		0,83		
	I–XII							0,72	0,83							
Баргузин	V–IX				0,81			0,63			0,92	0,93				
	I–XII		0,75				0,54			0,75				0,63		
Селенга	V–IX				0,56						0,63	0,50			0,59	
	I–XII				0,67					0,69		0,62				
Снежная	V–IX	0,75		0,79							0,94	0,57		0,80	0,85	
	I–XII													0,74		
Верх. Ангара	V–IX			0,59	0,61		0,66							0,52		
	I–XII													0,54		
Хара-Мурин	V–IX					0,76	0,80							0,54		
	I–XII			0,60										0,67		

Примечание. Коэффициенты корреляции в пустых ячейках меньше 0,5.

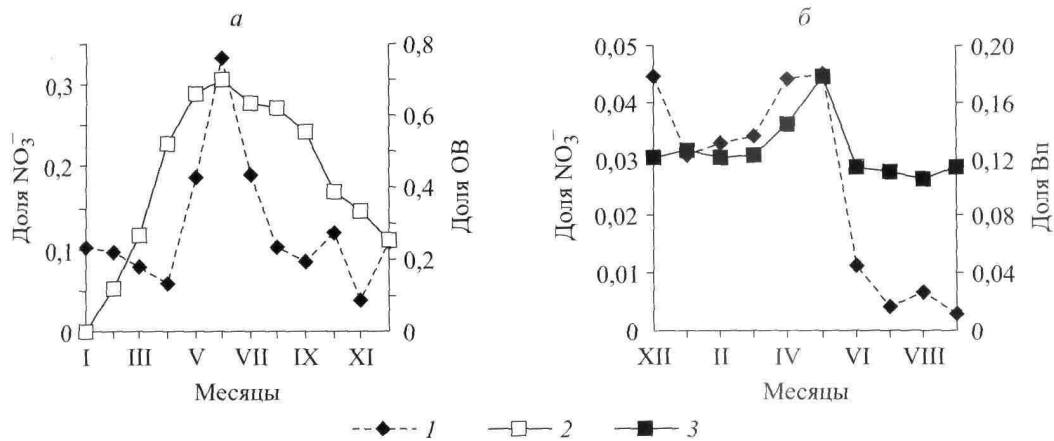


Рис. 2. Внутригодовые изменения содержания нитрат-иона и долей компонентов латерального стока в водах рек Утулик (а) и Бугульдейка (б). 1 — NO_3^- ; 2 — доля ОВ; 3 — Вп.

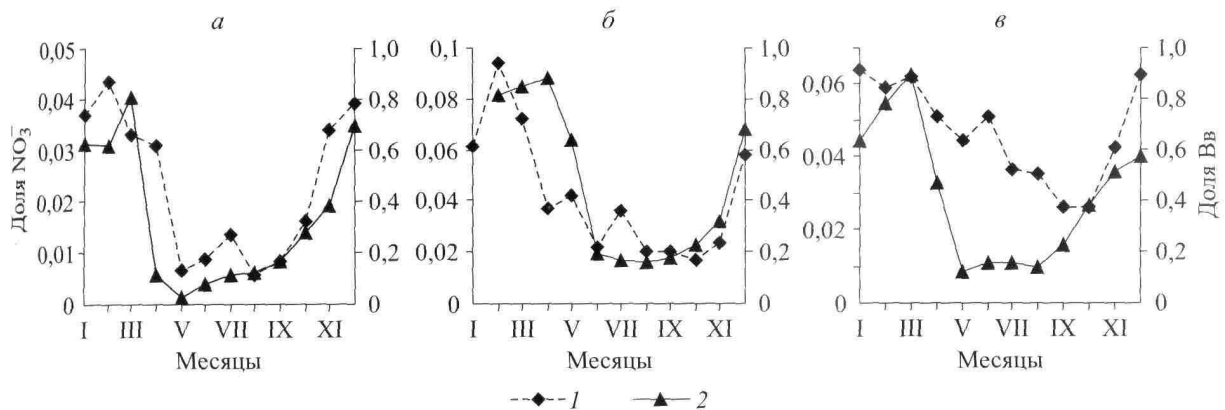


Рис. 3. Внутригодовые изменения содержания нитрат-иона и доли вещества грунтового стока в водах рек Голоустная (а), Баргузин (б) и Селенга (в). 1 — NO_3^- ; 2 — Вв.

рата за счет атмосферной составляющей, не сопровождающимися изменениями содержания $\text{C}_{\text{орг}}$. В остальных реках доля NO_3^- в грунтовых водах «унаследована» от вод, фильтрующихся из органических горизонтов, и практически не меняется в течение года.

Связь между хлоридом и долей атмосферного вещества там, где она есть, более однозначна и существует как в летний период, так и в течение всего года. Полученные нами коэффициенты корреляции уменьшаются в ряду Утулик–Бугульдейка–Голоустная–Слюдянка (см. таблицу, рис. 4). В Утулике хлор имеет исключительно атмосферное происхождение ($r = 0,97$). В Бугульдейке, Голоустной и Слюдянке зависимость, вероятно, осложняется поступлением хлорида из вмещающей толщи. Его концентрация в трех последних реках, как минимум, в два раза выше, чем в Утулике [2, 4]. В случае Слюдянки обращает на себя внимание постоянство концентраций анионов в течение года – суммарная величина варьирует в пределах менее чем 10%. Возможно, это связано с разгрузкой и разбавлением высокоминерализованных межпластовых вод.

Какая-либо зависимость между относительным содержанием хлорида и долей атмосферного вещества в Верх. Ангаре, Баргузине, Селенге и Снежной отсутствует. Средней тесноты связь выпадений с хлоридом наблюдается лишь в летний период для Баргузина (см. таблицу). Сульфат же в первых трех из этих рек коррелирует с тремя разными источниками вещества, а в четвертой зависимости его содержания от какого-либо источника нет совсем (см. таблицу). По-видимому, в реках, имеющих большой водосборный бассейн, химический состав воды значительно усреднен, и всякая корреляция между этими ионами и источником вещества случайна. Для части рек как тенденцию можно отметить приуроченность сульфата к грунтовому стоку (см. таблицу).

Катионы. Для семи из девяти изученных рек наблюдается высокая или средняя теснота связей между относительным содержанием магния и долей вещества грунтового стока (см. таблицу). Приуроченность магния к грунтовому стоку обусловлена тем, что основной источник этого вещества — ми-

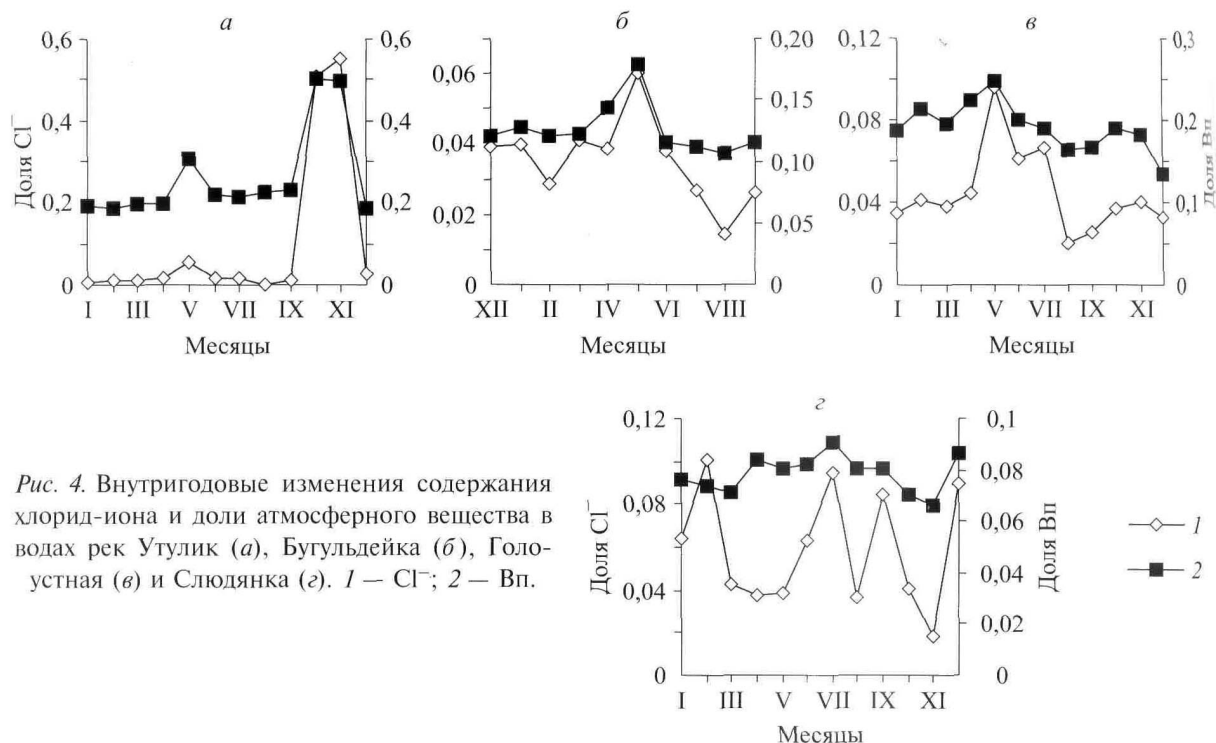


Рис. 4. Внутригодовые изменения содержания хлорид-иона и доли атмосферного вещества в водах рек Утулик (а), Бугульдейка (б), Голоустная (в) и Слюдянка (г). 1 — Cl^- ; 2 — Вп.

нералы (доломит, гранат, биотит, роговая обманка и т. д.), весьма неустойчивые в кислой обстановке. Поэтому в значительных количествах они присутствуют в нижней части коры выветривания, а верхняя часть обеднена ими [6, 7].

В Утулике, Бугульдейке, Хара-Мурине и Верх. Ангаре зависимость наблюдается как для года в целом (рис. 5), так и для периода открытой воды. В Баргузине и Голоустной зависимость существует летом, а в Селенге присутствует только годичная корреляция (см. таблицу). В случае Баргузина и Голоустной, по-видимому, имеет место неоднородность толщи осадочных пород, дренируемой реками, по содержанию магния и растворимости магнийсодержащих соединений, которая может быть обусловлена разным происхождением осадочного материала.

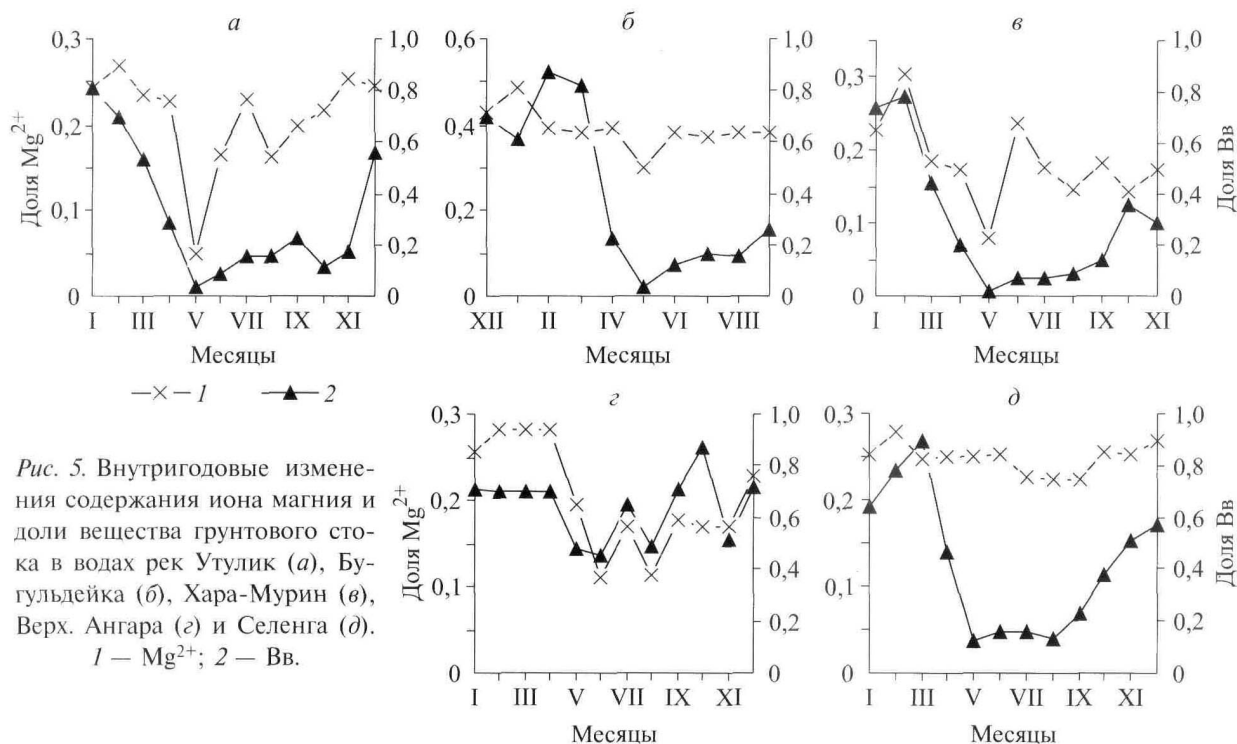


Рис. 5. Внутригодовые изменения содержания иона магния и доли вещества грунтового стока в водах рек Утулик (а), Бугульдейка (б), Хара-Мурин (в), Верх. Ангара (г) и Селенга (д). 1 — Mg^{2+} ; 2 — Вв.

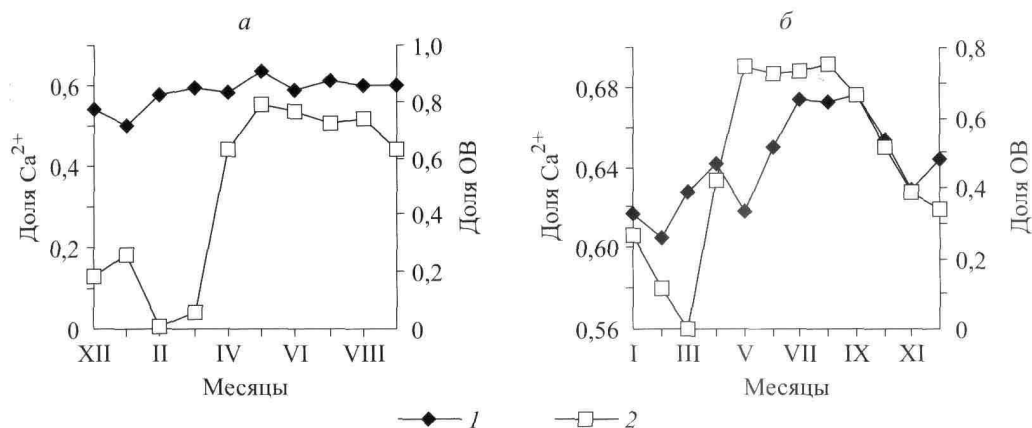


Рис. 6. Внутригодовые изменения содержания иона кальция и доли органического вещества в водах рек Бугульдейка (а) и Селенга (б). 1 — Ca²⁺; 2 — доля ОВ.

Таким образом, изменение доли магния зимой происходит соответственно смене питающего горизонта и отражает специфику его состава. Летом же эта доля является усредненной по вкладам всех горизонтов толщи и меняется только благодаря вкладу бокового стока. Что же касается Селенги, то отсутствие корреляции летом обусловлено разнообразием природных условий ее водосбора, а соответственно и разнообразием форм и содержаний магния в природных средах. Годичная корреляция существует за счет зимнего периода, благодаря меньшей вариабельности условий формирования подземного стока по сравнению с поверхностным.

По числу значимых корреляций с веществом выпадений и органическим можно отметить приуроченность кальция к поверхностному и боковому стоку (см. таблицу, рис. 6). Связь кальция с органическим веществом обусловлена его высокой биофильностью. Кларк концентрации Са в живом веществе в 25 раз больше кларка Mg [8]. Благодаря тому, что в период открытой воды суммарная доля вещества атмосферного и органического происхождения во всех реках составляет в среднем 80–90 %, концентрация Ca²⁺ в этот период [2, 4] варьирует незначительно (от 15 до 20 %). По причине постоянного присутствия вещества органического и атмосферного происхождения в грунтовом стоке концентрация Са в течение года изменяется в среднем на 30–50 %, в то время как концентрация «грунтового» Mg — в два-три раза [2, 4].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенный подход позволил одновременно выявить связи химического состава вод как с почвенно-геологическими, так и с физико-географическими условиями водосборных бассейнов. С его помощью определены компоненты — маркеры источников вещества. Для одних из них подтверждена, а для других опровергнута умозрительная очевидность их происхождения от тех или иных источников. Анализ выявленных связей между источниками и компонентами раствора позволил прояснить механизмы формирования химического состава вод.

Тем не менее, результаты, полученные для некоторых рек с использованием данных по устьевым участкам, требуют уточнения. Для водосборных бассейнов больших рек и рек со сложным гидрологическим режимом целесообразно разделение на бассейны притоков более низких порядков, расположенных в пределах одной ландшафтной зоны и характеризующихся сходным геологическим строением.

Другим способом повышения точности может послужить увеличение частоты опробования, например до двухнедельного интервала. С учетом вышеупомянутых поправок предложенный подход может послужить основой для создания методики комплексной диагностики функциональных взаимосвязей и механизмов устойчивости ландшафта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Semenov M. Y., Zimnik E. A. Surface water chemistry: the key to partitioning dissolved matter sources and assessing carbon cycle parameters // Chemistry and Ecology. — 2009. — Vol. 25, № 5. — P. 325–336.
2. Семенов М. Ю., Зимник Е. А. Использование химического состава поверхностных вод для оценки вкладов источников растворенного вещества // География и природ. ресурсы. — 2010. — № 2. — С. 132–139.

3. **Семенов М. Ю.** Использование некоторых параметров цикла углерода для оценки уровней функциональной организации ландшафтов (на примере бассейна озера Байкал) // География и природ. ресурсы. — 2008. — № 3. — С. 47–56.
4. **Вотинцев К. К., Глазунов И. В., Толмачева А. П.** Гидрохимия рек бассейна озера Байкал. — М.: Наука, 1965. — 494 с.
5. **Писарский Б. И.** Закономерности формирования подземного стока бассейна озера Байкал. — Новосибирск: Наука, 1987. — 154 с.
6. **Кузьмин В. А.** Почвы Центральной зоны Байкальской природной территории. — Иркутск: Изд-во Ин-та географии СО РАН, 2002. — 166 с.
7. **Семенов М. Ю., Сандмирова Г. П., Коровякова И. В. и др.** Сравнительная оценка скоростей внутрипочвенного выветривания в ландшафтах северного макросклона хребта Хамар-Дабан // Геол. и геофиз. — 2005. — № 1. — С. 50–59.
8. **Перельман А. И.** Геохимия. — М.: Высш. шк., 1989. — 528 с.

Поступила в редакцию 29 марта 2011 г.