

**ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗОТОПНОГО И ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА
ПРИРОДНЫХ ВОД В ГРАНИЦАХ ПРИСАМАРСКОГО
БИОГЕОЦЕНОЛОГИЧЕСКОГО СТАЦИОНАРА**

О. К. Балалаев, О. В. Котович

Дніпропетровський національний університет

ДОСЛІДЖЕННЯ ІЗОТОПНОГО Й ХІМІЧНОГО СКЛАДУ ПРИРОДНИХ ВОД
У МЕЖАХ ПРИСАМАРСЬКОГО БІОГЕОЦЕНОЛОГІЧНОГО СТАЦІОНАРУ

Обміряно поширеність і співвідношення стабільних ізотопів літію, калію, кальцію, стронцію, барію, а також гідрохімічний склад поверхневих водойм і ґрунтових вод, розташованих у межах профілю. Визначено вплив шахтних вод Західного Донбасу на ізотопію й гідрохімію екосистеми ріки Самари.

Ключові слова: гідрохімічні показники, важкі метали, стабільні ізотопи, ґрунтові води, ріка Самара.

O. K. Balalajev, O. V. Kotovich

Dnipropetrovsk national university

INVESTIGATION OF THE ISOTOPE AND CHEMICAL COMPOSITION
OF THE NATURAL WATERS IN THE PRISAMARYE BIOGEOCENOLOGY STATION AREA

The spreading and ratios of the free isotopes of lithium, potassium, calcium, strontium, barium, hydrochemical composition of the surface water reservoirs and underground waters were measured. An influence of the mine water of Western Donbass on the isotopy and hydrochemistry of an ecosystem of Samara river was defined.

Keywords: hydrochemistry indicators, heavy metals, stable isotopes, underground waters, Samara river.

В условиях современного научно-технического прогресса к наиболее актуальным гидрохимическим проблемам, имеющим научное и народнохозяйственное значение, относятся: оценка и прогноз качества воды в существующих, строящихся и проектируемых объектах; прогноз процессов засоления на территориях, используемых угледобывающей промышленностью и сельским хозяйством, борьба с загрязнением природных вод и предупреждение этих негативных явлений.

Высокие темпы хозяйственного освоения Западного Донбасса влекут за собой глобальные сдвиги в геологических, гидрогеологических и гидрологических условиях, при этом трансформируется гидрохимический фон грунтовых вод и поверхностных водоемов.

В границах горных отводов объединения «Павлоградуголь» до 2010 г. будет находиться 43 тыс. га земельных угодий, из которых к этому времени затопленными окажутся 4200 га. Объем вод, которые сбрасываются в р. Самару шахтами Центрального и Западного Донбасса, составляет 120 млн м³ в год при объеме стока Самары 480 млн м³/год. Общая минерализация сбрасываемых вод может достигать 6,0 г/л; это обуславливает возрастание минерализации воды в реке в маловодные годы (при затратах воды 0,3–0,5 м³/с) до 3,5 г/л (Зверковский, 2007).

При наличии такого мощного техногенного пресса в будущем гидрохимические исследования природных вод выполнить будет намного сложнее, поэтому очень важно определить естественную картину их качественного состава, обусловленную лишь природными факторами.

В связи с этим для гидрохимической характеристики природных вод мы использовали объекты, находящиеся в границах Присамарского БГЦ стационара. Описываемая территория интересна наличием природных вод, имеющих разнообразный химический состав, обусловленный совокупностью физико-географических условий.

Кроме гидрохимической оценки особый интерес представляет информация об изотопном составе природных вод, находящихся вне зоны влияния шахтного водоотлива.

В гидрогеологическом отношении эта часть самарского бассейна находится в пределах Днепровско-Донецкого артезианского бассейна, Орельско-Самарского гидрогеологического района (Руденко, 1971).

Гидрогеологический комплекс характеризуется чередованием гидравлически связанных водоносных горизонтов и комплексов со слабопроницаемыми слоями в отложениях от четвертичного до каменноугольного возраста (Пасечный, 1977).

В условиях левобережья водоносные горизонты приурочены к аллювиальным отложениям р. Самары, представленным кварцевыми, мелко- и среднезернистыми песками. Мощность обводненной части аллювия составляет 3–8 м. Отложения залегают на породах харьковского яруса палеогена (табл. 1) (Травлев, 1977). Водоносный горизонт – безнапорный, гидравлически взаимосвязан с русловыми водами и водами нижележащих горизонтов.

Таблица 1

Описание геологического разреза второго геоморфологического профиля
(Травлев, 1977)

Глубина залегания слоев, м	Литологическое описание слоев	Геологический возраст
С к в а ж и н а 212		
0,00–0,75	Гумусированный, мелкозернистый песок	al Q ₂₋₄ +sol Q ₄
0,75–3,00	Песок мелкозернистый, ржаво-бурый, свежий	
3,00–9,00	Песок мелко- и среднезернистый, хорошо отмытый, водоносный	
С к в а ж и н а 209		
0,00–1,00	Суглинок темно-серый влажный	al Q ₂₋₄ +sol Q ₄
1,00–1,70	То же, буроватый	
1,70–2,50	Супесь светло-серая, средняя	
2,50–4,00	Песок средне- и мелкозернистый	
4,00–8,50	Песок серый с буроватым оттенком, средне- и мелкозернистый, водоносный	
8,50–9,00	Глина темно-серая, вязкая	Pg ₃ hr
С к в а ж и н а 207		
0,00–0,75	Суглинок черноземовидный	sol Q ₄
0,75–2,00	Глина песчаная, палево-красная	N ₂ +Q
2,00–3,00	То же, более опесчаненная	
3,00–3,50	Темно-бурая глина с белоглазкой	
3,50–4,30	Песок пылевидный, глинистый, палевый	N ₁₋₂
4,30–5,50	Песок пылевидный, светло-оранжевый	
5,50–9,50	Глина песчаная, серо-желтая, внизу водонасыщенная	Pg ₃ hr
9,50–18,00	Глина тесно-серая, внизу вязкая, водоупорная	

В геоморфологическом отношении описываемый участок находится в пределах первой, надпойменной, террасы, поймы и правого – коренного – берега реки.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве объектов исследования были выбраны природные воды, находящиеся в границах Присамарского БГЦ стационара.

Определение химического состава природных вод проводили по стандартным методикам, принятым в гидрохимии (Алекин, 1954; Лурье, 1984).

Измерение стабильных изотопов щелочных и щелочноземельных металлов (Li, K, Ca, Sr, Ba) проводили методом твердофазной термоионизационной масс-спектрометрии. Методика модифицирована А. К. Балалаевым (2008) на кафедре геоботаники, экологии и почвоведения Днепропетровского национального университета.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Глубина залегания грунтовых вод второй террасы составляет 1,5–6 м. Химический состав грунтовых вод формируется под воздействием естественных режимообразующих факторов. Гидрохимической особенностью грунтовых вод арены является их низкая минерализация 120–160 мг/дм³, низкие значения рН и наличие железа (табл. 2). Здесь формируются гидрокарбонатно-кальциевые воды второго типа. Ионный индекс – S_{Ca} . Боровые почвы обладают благоприятными фильтрационными свойствами. В ходе просачивания воды через почву под воздействием окисления кислородом органического вещества изменяется состав растворенных газов. Содержание кислорода уменьшается, а количество СО₂ соответственно увеличивается. Выделяющаяся углекислота служит источником образования гидрокарбонатных ионов по следующей схеме:



Растительность оказывает влияние на характер почвенных реакций. Хвойные леса способствуют усилению кислотности, благодаря кислотным свойствам их органических остатков, рН водной вытяжки из хвои колеблется в пределах 3,7–4,0, кроме того, выделяя углекислоту, корни растений понижают рН почвы и способствуют переходу в раствор многих минеральных веществ. Содержащееся в грунтовых водах железо имеет биогенное происхождение. Переходные почвенные горизонты проявляют признаки глееобразования в виде примазок мелкосерого песка. Нижележащие горизонты насыщены большим количеством марганец-железистых конкреций в виде ортштейнов, формирующихся в процессе латеризации.

Таблица 2

Гидрохимические показатели водных объектов (ноябрь 2006 г.)

Наименование показателей	Название объектов					
	Скважина 212	Скважина 209	Скважина 207	Р. Самара	Озеро «Рогозоватое»	Озеро «Малевничее»
	№8	№7	№4	№3	№5	№6
рН	3,8	7,7	7,2	7,6	7,4	7,4
Сульфаты, мг/дм ³	86,5	91,2	451,1	735,5	139,4	177,8
Хлориды, мг/дм ³	14,2	255,3	709,1	588,6	142	184,4
Общая щелочность, мг-экв/дм ³	0,01	2,4	1	6	3,3	4,5
Кальций, мг/дм ³	12	16,3	200,4	312,6	83,6	110,2
Магний, мг/дм ³	13,4	29,2	31,6	148,4	42,5	27,9
Общая жесткость, мг-экв/дм ³	1,7	3,2	12,6	27,8	7,6	7,8
Натрий + калий, мг/дм ³	13,9	228,7	413,8	293,6	78,65	168,1
Железо общее, мг/дм ³	2,5	0,1	0,3	0,06	0,08	0,14
Медь, мг/дм ³	0,033	0,010	0,033	0,002	0,002	–
Марганец, мг/дм ³	0,100	0,088	1,625	0,020	0,012	–
Цинк, мг/дм ³	0,268	0,008	0,294	0,050	0,026	–
Кадмий, мг/дм ³	0,000	0,000	0,005	0,001	0,000	–
Никель, мг/дм ³	0,000	0,015	0,067	0,050	0,000	–
Стронций, мг/дм ³	0,000	0,167	0,083	0,000	0,000	–
Сухой остаток, мг/дм ³	155,2	642,8	1811,7	2088,4	501,5	679,8

Ниже по профилю при продвижении в сторону русла р. Самары грунтовые воды дренируются естественным понижением – притеррасьем, где формируют притеррасные водоемы. В пределах второго геоморфологического профиля в притеррасье расположено озеро «Рогозоватое». Озеро имеет вытянутую форму с общей направленностью вдоль русла р. Самары. Ширина составляет 55 м, длина 130 м. Площадь открытого зеркала 5,6 га. Приходная часть водного баланса озера складывается из подземного и поверхностного стока. Общая минерализация воды в разные сезоны года

колеблется в пределах 450–780 мг/дм³. Среди анионов преобладают гидрокарбонатные и сульфатные ионы, причем в маловодные годы соотношение анионов может меняться на противоположное. Вода по ионному составу является гидрокарбонатно-сульфатного класса, кальциево-натриевой группы, второго типа. Ионный индекс – CS_{II}^{CaNa} . По степени жесткости как жесткая. Реакция pH близка к нейтральной.

За притеррасьем находится центральная часть поймы. Здесь формирование ионного состава грунтовых вод определяется химическим составом пород зоны аэрации и подстилающих пород, а также процессами физической и физиологической транспирации. При взаимодействии грунтовых вод с почвами кроме выщелачивания солей происходит преобразование состава воды под влиянием ионного обмена, процессов минералообразования и замещения уже имеющихся в почвах минералов другими. Интенсивность преобразования зависит от содержания в ней коллоидов, обладающих способностью адсорбировать ионы, а также обменивать поглощенные ионы на ионы водных растворов.

В почвенном поглощающем комплексе на первом месте находится кальций, на втором – магний (Травлеев, 1977).

В меньших количествах присутствуют другие катионы, поэтому содержание солей кальция и магния, обуславливающих жесткость, в засушливый период года может достигать больших значений. На момент отбора проб этот показатель составил 3,2 мг-экв/дм³, что характеризовало их как умеренно жесткие. Ионный состав характеризуется хлоридным классом, натриевой группой, второго типа. Ионный индекс – Cl_{II}^{Na} . Общая минерализация грунтовых вод составила 640 мг/дм³. Реакция pH слабощелочная.

В прирусловой части поймы р. Самары находится значительное количество водоемов старичного типа. Озеро «Малевничее» является типичным прирусловым водоемом этого типа. Озерная котловина имеет вытянутую эллипсоидную форму с направленностью оси вдоль русла р. Самары. Ширина котловины – 30 м, длина – 95 м.

Водный баланс озера формируется под воздействием поверхностного и подземного стока, а также физической транспирации. Общая минерализация воды в озере на момент отбора проб составляла 679,8 мг/дм³. Ионный состав характеризовался хлоридно-сульфатным классом, кальциевой группой, вторым типом. Ионный индекс – CS_{II}^{Ca} . По степени жесткости вода озера характеризуется как жесткая. Реакция pH близка к нейтральной.

Правобережье р. Самары в районе исследований характеризуется повышенными позициями с крутыми – до 25 ‰ – склонами. Глубина расчленения рельефа оврагами и балками достигает 85–100 м. Грунтовые воды залегают с 15–20 м. В районе расположения скважины 207 уровень залегания грунтовых вод находится в пределах 9,8–11,4 м. Дебит источников незначительный – 0,083 л/с. Грунтовые воды характеризуются повышенной минерализацией, что позволяет отнести их к солончатому типу, по ионному составу к хлоридному классу, натриево-кальциевой группе, второму типу. Ионный индекс – Cl_{II}^{Na} . По степени жесткости – к очень жестким. Реакция pH близка к нейтральной.

Гидрохимический режим р. Самары формируется под влиянием поверхностного и подземного стока, сброса шахтных и сточных вод, испарения с поверхности прудов и водохранилищ. В связи с усилением притока шахтных вод, которые сбрасываются в реку практически круглогодично, в многолетнем разрезе наблюдается повышение минерализации вод р. Самары. Ряд авторов, проводивших гидрохимические исследования в 20-х–30-х гг. прошлого века (Гримайловская, 1928; Гусинская, 1938), характеризовали ионный состав воды в Самаре как хлоридно-сульфатный с преобладанием среди катионов натрия. Общая минерализация составляла 1400–1700 мг/дм³. С началом ввода в эксплуатацию угледобывающего комплекса изменился ионный состав воды и величина общей минерализации. Породы, которые поднимаются на поверхность в процессе угледобычи, содержат пирит, который, окисляясь, образует серную кислоту с последующим образованием сульфатов. В результате содержание сульфат-ионов увеличилось в среднем на 500–700 мг/дм³. Соответственно увеличилось содержание кальция и магния. Вода из хлоридно-сульфатного типа перешла в сульфатно-хлоридный.

Содержащиеся в водах тяжелые металлы, которые определяют токсикологические показатели, не превышают предельно допустимых концентраций, принятых для источников хозяйственно-бытового назначения. В воде скважин 212, 209, 207 содержание меди, марганца и цинка значительно превышает аналогичные показатели в поверхностных водах р. Самары и озере «Рогозоватом». Учитывая значительную удаленность промышленных объектов, а также условия водного режима исследуемых территорий, за исключением р. Самары, полученные значения по содержанию тяжелых металлов в дальнейших исследованиях можно использовать как фоновые.

Результаты измерения изотопного состава природных вод (табл. 3) показывают, что средние значения распространенности и отношений исследуемых изотопов статистически достоверно отличаются для большинства объектов. Так, для лития наблюдаются отличия при попарном сравнении всех объектов, а для калия количество различающихся объектов минимально, что отражает большую устойчивость его изотопов в рассматриваемой экосистеме. Представляет интерес изотопное соотношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, так как в литературных источниках широко освещаются изотопные исследования стронция в минералах, горных породах, гидросфере (Graustein, 1983; О'Нейл, 1984; Хандерсон, 1985; Фор, 1989) и, в частности, речных экосистемах. Относительно высокое соотношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,7109$ в скважине 207 свидетельствует о питании ее более глубокими горизонтами, связанными с гранитными породами магматического происхождения. Пониженные значения изотопного отношения в левобережных скважинах 209 – 0,7089 и 212 – 0,707 отражают осадочное происхождение водонасыщенных питающих горизонтов. Самая большая величина 0,7199 из приведенных объектов наблюдается в р. Самаре. Этот факт указывает на то, что в речной гидрологической системе имеется мощный источник воды с еще большей величиной $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, так как в реке должен наблюдаться эффект изотопного разбавления. Можно предположить, что таковым источником являются шахтные воды Западного Донбасса. Изотопные отношения для двух озер прогнозируемо имеют промежуточные, отличающиеся между собой значения 0,7106 и 0,7093, которые показывают индивидуальные особенности гидрологического режима каждого озера. Аналогичные зависимости прослеживаются в изотопных отношениях кальция, бария и лития. При учете изотопного состава всех представленных элементов можно наблюдать уникальность каждого водного объекта.

ВЫВОДЫ

рН воды в большинстве исследованных водных объектах имеет слабощелочную реакцию, незначительно отличается друг от друга и колеблется в пределах 7,2–7,7. Наиболее низкое значение рН (3,8) отмечено в грунтовых водах второй террасы.

По степени жесткости наиболее жесткой является вода р. Самары (27,8 мг-экв/дм³), наименее жесткими – грунтовые воды арены (1,7 мг-экв/дм³).

Максимальные показатели по содержанию сульфатов отмечались в воде р. Самары (735,5 мг/дм³).

По величине общей минерализации максимальные значения отмечались в воде р. Самары (2008,4 мг/дм³). Минимальные значения соответствовали грунтовым водам второй террасы (155,2 мг/дм³).

В условиях левобережья, по мере продвижения грунтовых вод в сторону русла р. Самары, их минерализация возрастает от 155,2 – арена, до 642,8 мг/дм³ – центральная пойма.

Воды поверхностных водоемов, расположенных в долине реки, имеют схожий гидрохимический индекс CS_{II}^{Ca} .

Содержание тяжелых металлов не превышает предельно допустимых концентраций, принятых для источников хозяйственно-бытового назначения.

Стабильные изотопы атомов, содержащихся в природных водах, являются метками, которые несут информацию об омываемых им минералах и горных породах.

Результаты исследования продемонстрировали уникальность изотопии изучаемых химических элементов и разнообразие гидрохимических показателей каждого водного объекта в пределах профиля. В связи с этим возникает необходимость создания изотопного паспорта каждого значимого водного объекта биогеоценоза.

Можно предположить, что изотопный состав щелочных и щелочноземельных металлов будет индивидуальным и для поверхностных водоемов, грунтовых вод и других водных объектов, расположенных за пределами изучаемого профиля.

Под воздействием эндогенных и экзогенных сукцессий в биогеоценозе может произойти фракционирование исходного соотношения изотопов.

Данные о содержании тяжелых металлов, изотопном составе природных вод, полученные в ненарушенной экосистеме, можно использовать в качестве фоновых для оценки степени влияния деструктивных факторов, при этом необходимо учитывать, что изотопный состав и концентрация химических элементов отражают различную сущность многогранного процесса круговорота вещества в биосфере.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- Алекин О. А.** Химический анализ вод суши. – Л., 1954. – 199 с.
- Балалаев А. К.** Опыт масс-спектрометрии изотопов на примере щелочных и щелочноземельных металлов при биогеоценологических исследованиях почвенной среды // Грунтознавство. – 2008 – Т. 9, №1-2. – С. 93-102.
- Бельгард А. Л.** Степное лесоведение. – М.: Лесн. пром-сть, 1971. – 335 с.
- Гримайловская Н. В.** Гидрохимия р. Самары: Дис. ... канд. наук. – 1929. – 112 с.
- Гусінська С. А.** Хімічний склад води порожистої частини р. Дніпра, допливів та водоєм балок його і зміни в хімізмі, викликані побудуванням греблі Дніпрельстану // Вісник Дніпропетр. гідробіол. станції. – Д., 1938. – Т. 3. – С. 337-348.
- Кононенко А. Д.** Гидрохимическая характеристика малых рек УССР // Тр. Ин-та гидробиологии АН УССР. – К.: Изд-во АН УССР. – 1952. – № 26. – 171 с.
- Зверковський В. М.** Біоекологічне обґрунтування меліоративного захисту підтоплених територій на штучних землях / В. М. Зверковський, О. В. Котович, Ю. І. Грицан та ін. // Екологічний вісник. – 2007. – С. 14-16.
- О'Нейл Дж.** Геохимия стабильных изотопов в породах и минералах // Изотопная геология. – М.: Недра, 1984. – С. 251-297.
- Руденко Ф. А.** Гидрогеология СССР. Т. 5: Украинская ССР. – М.: Недра, 1971. – С. 130-175.
- Травлев А. П.** Характеристика почв лесных культурбиогеоценозов настоящих степей УССР // Вопросы степного лесоведения и охраны природы. – Д.: ДГУ, 1977. – С. 8-20.
- Травлев Л. П.** Условия формирования, глубина залегания и химизм грунтовых вод Присамарья // Вопросы степного лесоведения и охраны природы. – Д.: ДГУ, 1977. – С.54-63.
- Травлев Л. П.** Спутник геоботаника по почвоведению и гидрологии / Л. П. Травлев, А. П. Травлев. – Д.: ДГУ, 1979. – 82 с.
- Лурье Ю. Ю.** Аналитическая химия промышленных сточных вод. – М.: Химия, 1984. – 284 с.
- Фор Г.** Основы изотопной геологии. – М.: Мир, 1989. – 590 с.
- Физическая география** Днепропетровской области // Под общ. ред. Г. В. Пасечного. – Д.: ДГУ, 1977.-С.18–21.
- Хандерсон П.** Неорганическая геохимия. – М.: Мир, 1985. – 339 с.
- Graustein W. C., Armstrong R. L.** The use of strontium-87/strontium-86 ratios to measure atmospheric transport into forested watersheds // Science. – 1983. – № 219. – P. 289-292.

Надійшла до редколегії 11.09.08