

А. Д. ДЕСПИЛЛЕР, Б. А. БЕРЕМЖАНОВ, М. А. ИБРАГИМОВА,
С. М. КОНАХОВСКАЯ, Т. М. ЗЕЛИНСКАЯ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ ИОННОГО СОСТАВА РЕЧНОЙ ВОДЫ С ПОМОЩЬЮ ГРАФИЧЕСКОГО МЕТОДА В СОЧЕТАНИИ С КОРРЕЛЯЦИОННЫМ АНАЛИЗОМ

Формирование ионного состава речной воды включает большое число отдельных независимых процессов, часть которых протекает в самом русле реки и часть в широких пределах области водосборного бассейна, который река дренирует. Отсюда исключительная сложность выяснения отдельных процессов, участвовавших в формировании речной воды. В литературе имеются примеры применения коэффициента корреляции к выяснению процессов, связанных с формированием того или иного водного объекта. Между тем, непосредственное применение корреляционного метода к исследованию генезиса речной воды представляется нам почти бесперспективным по следующим мотивам. Рассматривая динамику изменения ионных концентраций для рек в годичном цикле (например, для р. Или, рис. 1), видим, что на ряде участков графика концентрации всех ионов окажутся подчиненными общим изменениям. В отдельных интервалах наблюдается рост, а в других падение всех ионных концентраций. Кроме того, обнаруживается сходство в расположении отрезков кривых для ряда ионов. Такие, общие для всех ионов, изменения концентраций связаны с явлениями типа паводков, межени, т. е. обусловлены изменениями расходов воды.

В этой связи расчет коэффициента корреляции (r) для любой произвольно выбранной пары ионов дает значение достаточно высокое, несмотря на то, что концентрации отдельных ионов этой пары изменялись совершенно независимо. Между тем, несомненный интерес представляет возможность обнаружить с помощью расчета явления, взаимно

связывающие отдельные пары, или группы ионов. Так например, взаимосвязаны концентрации ионов-компонентов растворяющихся солей или ионов, участвующих во взаимном ионообмене.

Мы предлагаем для выяснения состава индивидуальных солей, растворение которых участвовало в генезисе ионного состава изучаемой воды, а также для обнаружения ионообмена воспользоваться сочетанием графического метода с корреляционным анализом. Принципы графического метода и примеры решения различных гидрохимических вопросов с помощью этого метода были описаны в ряде работ^{1,2}, поэтому мы ограничимся здесь только краткими сведениями о методе. Исходные положения графического метода и схема обработки аналитических данных сводятся к следующему. Правило электронейтральности раствора ограничивает все разнообразие процессов, формирующих воду, и сводит их к четырем типам: 1 тип — растворение солей (параллельные отрезки кривых) на графике «состав-последовательность проб», 2 тип — ионообмен (противопоставленные отрезки кривых). Ко второму типу, кроме собственно ионообмена, относятся сульфат-редукция, доломитизация известняков, переход гидрокарбоната в карбонат и др. 3 тип — испарение и 4 тип — смешение вод.

Первые два типа процессов, характеризующиеся простыми приращениями Δ , мы называем «аддитивными», два вторых, характеризующиеся обилием для всех ионов множителями, мы объединим термином «К-процессы». В реальных гидрохимических условиях все эти процессы комбинируются между собой, чередуясь или же протекая одновременно. Нами предложены методики, позволяющие в простейших случаях, с помощью «элементарных формул» освободить график от искажений, внесенных К-процессами, и выявить подлинные аддитивные процессы, участвовавшие в формировании химического состава воды. Показано, что те же элементарные формулы применимы и к сложным случаям, когда аддитивные и К-процессы чередуются между собой неограниченно большое число раз. В этих случаях мы не получаем с помощью графического метода подлинных аддитивных приращений, но имеем возможность построить схематический график, представляющий наглядную схему этих процессов и позволяющий решать вопрос о генезисе воды. Отметим, что на таком «исправленном графике», в идеальном случае, мы должны получить для ионов-компонентов растворяющейся соли систему параллельных отрезков $/tg \alpha = tg \beta/$. Для ионов-участников обмена мы получим на графике систему противопоставленных отрезков $/tg \alpha = -tg \beta/$. Это даст для ионных пар при расчете коэффициента корреляции в первом случае $+1$ и во втором -1 . Естественно, что в реальных условиях этот коэффициент будет отклоняться от единицы.

В то же время для исходных, аналитически определенных концентраций рассчитанный для тех же сочетаний ионов коэффициент корреляции r должен быть ниже по следующим причинам. Параллельное или противопоставленное движение отрезков кривых, представляющее идеальное движение растворения соли или ионообмена, будет нарушено влиянием К-процессов, что приведет к отклонению рассчитанного значения коэффициента от 1. В этом случае расчетная величина r будет зависеть от двух факторов, различно влияющих на концентрации. Если растворение соли ведет к параллельному движению отрезков кривых для ионов-компонентов соли, то, например, испарение даст приращение концентраций, пропорциональные начальной концентрации иона¹. Таким образом, влияние двух типов факторов /аддитивные и К-процессы/ различно направлены, и здесь трудно ждать высоких значений коэффициента корреляции. Исключение влияния К-процессов с помощью графиче-

ского метода должно в случаях растворения солей и ионообмена повысить абсолютное значение коэффициента корреляции, приближая к теоретическому график аддитивных процессов.

Теперь рассмотрим расчет коэффициента корреляции для ионов, между собой не связанных какими-либо индивидуальными процессами. Допустим, что концентрации таких ионов подчинены общим для всех ионов явлениям, таким, как испарение, усиленное выпадение дождей и т. д. Здесь между концентрациями таких независимых ионов может возникнуть корреляция, связанная с испарением, разбавлением и т. д. В этих случаях обработка аналитических данных по графическому методу, уменьшающая или устраняющая влияние К-процессов, может привести к уменьшению значения коэффициента корреляции, если его вычислять до и после исправления графика.

Итак, мы можем ожидать, что обработка аналитических данных по графическому методу, как правило, приведет к возрастанию значения коэффициента корреляции r для ионов, генетически связанных между собой /соли, ионообмен/, и снижению его значения для ионов, концентрации которых изменяются независимо, подчиняясь только общим для всех ионов влияниям. Отсюда вытекает последовательность расчетов по корреляционно-графическому методу:

1. Расчет коэффициента корреляции для аналитически определенных концентраций основных шести ионов в сочетании по два;
2. Расчет «исправленных концентраций» по принципам графического метода;
3. Расчет коэффициентов корреляции для исправленных концентраций тех же ионов;
4. Сопоставление полученных в обоих случаях значений коэффициента r .

Увеличение абсолютного значения коэффициента с приближением его к единице позволяет допустить для данной пары ионов участие в растворении индивидуальной соли (в идеальном случае $r = +1$) или участие во взаимном ионообмене ($r = -1$).

Коэффициент корреляции рассчитывается по известной формуле³:

$$r = \frac{n \sum x \cdot y - \sum x \cdot \sum y}{\sqrt{n \sum x^2 - (\sum x)^2 \cdot n \sum y^2 - (\sum y)^2}}$$

С помощью предложенного нами метода проведено исследование процессов формирования химического состава воды рек Или и Амударьи. Поскольку для этих рек, как и для большинства речных вод, на графиках, отражающих изменение ионных концентраций в годичном цикле, наблюдается однотипное возрастание и падение концентрации всех ионов с изменением расходов воды (рис. 1), сделана попытка с помощью графического метода устранить влияние меняющихся расходов воды. При этом были рассчитаны «исправленные с учетом расходов воды» концентрации ионов для р. Амударьи² и р. Или (табл. 1). Расчеты проведены по методу, изложенному в работах^{1,2}.

Анализ полученных данных и их графических схем позволил выявить для р. Амударьи процессы растворения отдельных солей NaCl, CaSO₄, Ca(HCO₃)₂, Mg(HCO₃)₂. Выщелачивание кальцита и доломита за счет агрессивной CO₂, растворение гипса в верхней части бассейна и поступление в районах низкорья в речное русло подземных вод, обогащенных NaCl, — все эти процессы ранее, действительно, были установлены^{9, 10} для Амударьи.

Корреляционным анализом наличие этих процессов дополнительно подтверждается. Действительно, для всех пар ионов, кроме тех, которые

соответствуют перечисленным выше солям при переходе от исходной концентрации к «исправленной» значение γ снижается, а для N^+ и Cl^- , Ca^{++} и HCO_3^- , Mg^{++} и SO_4^{--} , $\text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++}$ и HCO_3^- значение γ возрастает (табл. 2). В соответствии с основами изложенного выше метода это позволяет допустить (для данной пары ионов) очевидную вероятность процесса растворения индивидуальной соли.

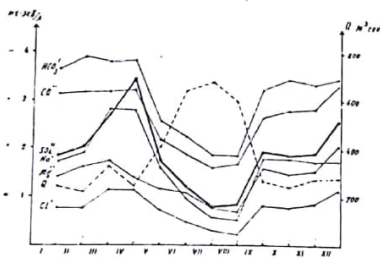


Рис. 1. Внутригодовые изменения содержания главных ионов в воде р. Или (с. Илийск, 1968 г.). Q — расход воды.

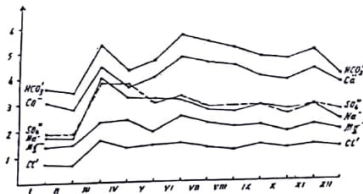


Рис. 2. Динамика изменения ионных концентраций, «исправленных» с учетом расходов воды для р. Или в годичном цикле (с. Илийск, 1968 г.)

Применение графического метода и построение графика «исправленных концентраций» для р. Или во времени (рис. 2) не дает достаточно наглядной схемы происходящих процессов. Поэтому для анализа основных процессов формирования химического состава воды объяснительным становится сочетание графического метода с корреляционным анализом.

Сравнивая значение коэффициента корреляции, вычисленное для пар ионов по исходным и «исправленным» концентрациям (табл. 2) для р. Или, видим, что возрастание имеет место только для сочетаний ионов, соответствующих трем индивидуальным солям: Na_2SO_4 , $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и NaCl . В случае двух последних солей значения γ , вычисленные по «исправленным» концентрациям, весьма близки к 1 (соответственно они равны 0,97 и 0,96).

Отметим, что и для рек Сасык-Алакольского бассейна (сходного по климатической и гидрогеологической обстановке с бассейном озера Балхаш) Н. Е. Снегиревой⁷ с помощью графического метода также установлено участие процессов растворения Na_2SO_4 , NaCl и выщелачивания

Таблица 1

Химический состав воды р. Или в годичном цикле (Капчагайская ГЭС, 1968 г.)

| Дата отбора проб | Расход воды, л/сек | Ионный состав, мг-экв (исходная концентрация) | | | | | Ионный состав, мг-экв («исправленная» с учетом расходов воды концентрация) | | | | | | |
|------------------|--------------------|---|------|------|------------------|-----------------|--|------|------|------|------------------|-----------------|------|
| | | Na | Ca | Mg | HCO ₃ | SO ₄ | Cl | Na | Ca | Mg | HCO ₃ | SO ₄ | Cl |
| 8.I | 244 | 1,73 | 3,12 | 1,41 | 3,65 | 1,84 | 0,77 | 1,73 | 3,12 | 1,41 | 3,65 | 1,84 | 0,77 |
| 17.II | 218 | 1,90 | 3,16 | 1,63 | 3,90 | 2,02 | 0,77 | 1,70 | 2,82 | 1,46 | 3,48 | 1,80 | 0,69 |
| 30.III | 331 | 2,82 | 3,18 | 1,71 | 3,80 | 2,77 | 1,14 | 4,03 | 4,49 | 2,34 | 5,36 | 3,99 | 1,65 |
| 24.IV | 240 | 2,78 | 3,22 | 2,41 | 3,82 | 3,45 | 1,14 | 3,29 | 3,64 | 2,47 | 4,33 | 3,72 | 1,34 |
| 25.V | 403 | 1,60 | 2,17 | 1,15 | 2,54 | 1,65 | 0,73 | 3,20 | 4,07 | 1,99 | 4,78 | 3,04 | 1,43 |
| 26.VI | 640 | 0,96 | 1,86 | 1,05 | 2,21 | 1,18 | 0,48 | 2,13 | 4,86 | 2,51 | 5,75 | 3,27 | 1,46 |
| 24.VII | 672 | 0,55 | 1,58 | 0,76 | 1,84 | 0,75 | 0,30 | 2,75 | 4,66 | 2,26 | 5,47 | 2,88 | 1,29 |
| 16.VIII | 595 | 0,53 | 1,65 | 0,61 | 1,79 | 0,81 | 0,19 | 2,67 | 4,54 | 2,04 | 5,21 | 2,85 | 1,16 |
| 23.IX | 268 | 1,78 | 2,60 | 1,58 | 3,19 | 1,96 | 0,81 | 2,94 | 4,06 | 2,14 | 4,86 | 2,92 | 1,34 |
| 23.X | 240 | 1,77 | 2,75 | 1,46 | 3,41 | 1,80 | 0,77 | 2,75 | 3,92 | 1,87 | 4,73 | 2,67 | 1,22 |
| 21.XI | 673 | 1,71 | 2,80 | 1,50 | 3,32 | 1,98 | 0,81 | 2,93 | 4,36 | 2,12 | 5,10 | 2,91 | 1,37 |
| 30.XII | 179 | 1,78 | 3,32 | 2,05 | 3,47 | 2,53 | 1,10 | 2,35 | 3,74 | 1,96 | 4,06 | 2,69 | 1,28 |

Таблица 2

Значения коэффициентов корреляции для пар ионов, рассчитанные по исходным и «исправленным» концентрациям (для рек Амурдарья и Или)

| Ионные пары | Река Амурдарья | | Река Или | |
|------------------------|----------------|----------|----------|----------|
| | γ | γ | γ | γ |
| Ca—Ca | 0,07 | 0,03 | 0,72 | 0,68 |
| Ca—Mg | 0,48 | 0,15 | 0,85 | 0,57 |
| Ca—Cl | 0,94 | 0,97 | 0,88 | 0,96 |
| Ca—SO ₄ | 0,20 | 0,09 | 0,79 | 0,86 |
| Ca—HCO ₃ | 0,43 | 0,08 | 0,73 | 0,69 |
| Ca—Mg | 0,34 | 0,84 | 0,81 | 10,47 |
| Ca—Cl | 0,11 | 0,05 | 0,77 | 0,70 |
| Ca—SO ₄ | 0,90 | 0,92 | 0,81 | 0,57 |
| Ca—HCO ₃ | 0,20 | 0,37 | 0,81 | 0,57 |
| Mg—Ca | 0,46 | 0,17 | 0,91 | 0,97 |
| Mg—SO ₄ | 0,54 | 0,88 | 0,89 | 0,83 |
| Mg—HCO ₃ | 0,58 | 0,82 | 0,76 | 0,49 |
| Cl—Ca | 0,30 | 0,11 | 0,78 | 0,57 |
| Cl—SO ₄ | 0,43 | 0,09 | 0,69 | 0,69 |
| Cl—HCO ₃ | 0,29 | 0,76 | 0,71 | 0,55 |
| Ca, Mg—SO ₄ | 0,37 | 0,88 | — | — |

ЛИТЕРАТУРА

¹ Деспиллер А. Д. Графический метод изучения растворов. Гидрохимические материалы, т. 38, М., 1964.
² Лазарев К. Г., Деспиллер А. Д. Опыт применения графического метода исследования формирования химического состава воды р. Амурдарья. Гидрохим. материалы, т. 38, М., 1964.