

## СОДЕРЖАНИЕ И ФОРМЫ МИГРАЦИИ МЕДИ И ЦИНКА В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ ВАСЮГАНСКОГО БОЛОТА

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 11-05-93112-НЦНИЛ\_a) и ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 годы» (ГК № 11.519.11.6044), Госзадания «Наука» № 5.4573.2011.

Определен средний уровень содержания тяжелых металлов в природных водах Васюганского болота, расположенного в таежной зоне Западной Сибири. Установлено, что миграция цинка в поверхностных водах происходит в среднем на 55% в коллоидной и взвешенной формах, на 45% – в растворенной. Для меди характерно обратное распределение растворенной и коллоидно-взвешенной форм (54 и 46% соответственно). В растворенной форме большая часть цинка находится в форме ионов  $Zn^{2+}$ ,  $ZnFK$ , а меди – в форме  $CuFK_2$  и  $CuFK$ . Показано, что статистика нарушения предельно допустимых концентраций для водных объектов рыбохозяйственного назначения, установленных для растворимых в воде форм Cu и Zn, завышена в 1,7 и 2,4 раза соответственно.

**Ключевые слова:** тяжелые металлы; формы миграции; болотные экосистемы; Васюганское болото; Западная Сибирь.

Территория Западной Сибири характеризуется очень высокой заболоченностью, достигающей местами 80%, что не может не отразиться на химическом составе и качестве поверхностных и подземных вод региона. Однако механизмы и закономерности влияния болот на гидрохимический режим пока изучены недостаточно полно, особенно на участках добычи полезных ископаемых, где очень часто практически любое несоответствие установленных нормативов качества связывается с загрязнением вод.

Важным обстоятельством является и то, что предельно допустимые концентрации (ПДК) ряда тяжелых металлов во многих случаях установлены для растворенной формы, в то время как при проведении научных исследований, инженерных изысканий и экологического мониторинга используются методики определения валовых содержаний. Соответственно, при определенных обстоятельствах может произойти необоснованное занижение оценки качества вод с последующими претензиями к предприятиям – источникам возможного загрязнения.

Все это и определило цель рассматриваемой работы – оценку средних валовых содержаний в природных водах болотных экосистем и форм миграции тяжелых металлов Cu и Zn как наиболее часто определяемых в экологической практике.

Достижение поставленной цели предполагает определение средних содержаний макро- и микроэлементов, биогенных и органических веществ в различных водных объектах (болотные, речные и подземные воды), входящих в состав болотных экосистем таежной зоны Западной Сибири, включая восточный участок Васюганского болота, который и послужил главным объектом исследования (рис. 1).

Исходные данные получены преимущественно авторами в процессе научных исследований и инженерных изысканий, проведенных в Томском политехническом университете (ТПУ) и ОАО «Томскгеомониторинг» в 1998–2012 гг. Кроме того, при анализе использовались опубликованные данные других авторов и организаций, обобщенные в [1].

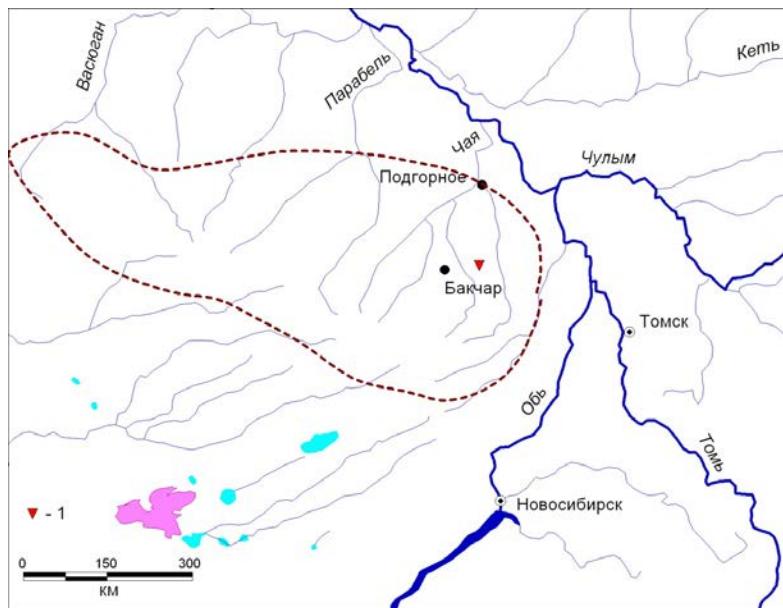


Рис. 1. Ориентировочные границы Васюганского болота и местоположение опорного пункта исследований в водосборе р. Ключ (1). Схема размещения пунктов отбора проб воды в болотных экосистемах более подробно рассмотрена в работах [10, 14]

## Методика исследования

Исследование включало в себя несколько этапов:

- 1) отбор проб болотных, речных и, частично, подземных и атмосферных вод, полевое определение быстро изменяющихся компонентов и консервация проб;
- 2) определение химического состава вод в аккредитованной проблемной научно-исследовательской лаборатории гидрохимии научно-образовательного центра «Вода» ТПУ, включая валовые содержания тяжелых металлов;
- 3) определение растворенных, коллоидных и взвешенных форм миграции Cu и Zn;
- 4) обобщение данных ТПУ и ОАО «Томскгеомониторинг», полученных при участии авторов, с материалами других авторов и организаций при условии использования тех же или аналогичных методик;
- 5) термодинамические расчеты растворенных форм миграции.

Отбор водных проб проводился с помощью пробоотборников в специально подготовленные емкости, в том числе проб: болотных вод – из деятельного горизонта торфяной залежи с учетом рекомендаций [2], речных вод – из слоя 0,2–0,5 м от поверхности согласно [3]. Для проведения общего химического анализа пробы воды отбирались в полиэтиленовые бутылки объемом 1,5–3,0 л доверху и плотно закрывались. Оценка содержаний устойчивых компонентов в пробах воды проводилась в лабораториях сразу по мере поступления проб. Для анализа неустойчивых компонентов консервация проб осуществлялась в соответствии с требованиями [4]. Определение концентраций тяжелых металлов выполнялось методом инверсионной вольтамперометрии на приборе ТА-4 с пределами обнаружения, мкг/дм<sup>3</sup>: Zn – 0,5; Cu – 0,6; Pb – 0,2; Cd – 0,2 [5]. Содержания прочих элементов и соединений оценивались: Ca<sup>2+</sup> – методом титриметрии с пределом обнаружения 1 мг/дм<sup>3</sup>; Na<sup>+</sup> и K<sup>+</sup> – атомно-абсорбционной спектроскопией (AAC) с пламенной атомизацией, 1 мг/дм<sup>3</sup>; HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> – методом титриметрии, 3 мг/дм<sup>3</sup>; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> – методом турбидиметрии, 2 мг/дм<sup>3</sup>; Cl<sup>-</sup> – методом титриметрии, 0,3 мг/дм<sup>3</sup>; азота нитритного, нитратного, аммонийного – методом фотометрии с пределами обнаружения 0,01, 0,1, 0,05 мг/дм<sup>3</sup> соответственно; PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> – методом фотометрии, 0,05 мг/дм<sup>3</sup>; Si – методом фотометрии, 0,2 мг/дм<sup>3</sup>; железа общего – методом фотометрии, 0,05 мг/дм<sup>3</sup>; Al – AAC с электротермической атомизацией, 0,02 мг/дм<sup>3</sup>; F<sup>-</sup> – методом потенциометрии, 0,15 мг/дм<sup>3</sup>; Mn – AAC с электротермической атомизацией, 0,005 мг/дм<sup>3</sup>; Hg – AAC с электротермической атомизацией, 0,00005 мг/дм<sup>3</sup>; веществ, идентифицируемых как «нефтепродукты», – методом флуориметрии, 0,005 мг/дм<sup>3</sup>; фенолов – методом флуориметрии, 0,0005 мг/дм<sup>3</sup>; фульвокислот (ФК) – методом

титриметрии, 2 мг/дм<sup>3</sup>; гуминовых кислот (ГК) – методом титриметрии, 0,2 мг/дм<sup>3</sup>; CO<sub>2</sub> – методом титриметрии, 10 мг/дм<sup>3</sup>. Химическое потребление кислорода (ХПК) по бихроматной окисляемости определялось методом фотометрии с пределом обнаружения 5 мгO<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup>; перманганатная окисляемость (ПО) – методом титриметрии, 0,25 мгO<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup>; биохимическое потребление кислорода за пять суток (БПК<sub>5</sub>) – методом титриметрии, 1 мгO<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup>; содержание органического и неорганического углерода (C<sub>орг</sub>, C<sub>неорг</sub>) – методом высокотемпературного каталитического окисления (ВТКО), 1 мг/дм<sup>3</sup>; значения pH – потенциометрией, 0,05 ед. pH; значения Eh – потенциометрией, – 1200 мВ; содержание взвешенных веществ (веществ с диаметром частиц более 10<sup>-6</sup> м) – методом гравиметрии, 5 мг/дм<sup>3</sup>; сухой остаток – методом гравиметрии, 50 мг/дм<sup>3</sup>; мутность (содержание коллоидных частиц 10<sup>-6</sup>...10<sup>-9</sup> м) – методом фотометрии, 0,3 гр. цв. Собственно термодинамические расчеты растворенных форм миграции были выполнены с помощью программного комплекса HydroGeo, разработанного М.Б. Букаты [6].

В процессе изучения форм нахождения цинка и меди оценивалось процентное соотношение взвешенных, коллоидной и истинно растворенной форм этих металлов в воде. Для отделения суммы взвешенных и коллоидных форм от растворенных сразу по мере поступления проб в лабораторию проводили фильтрацию пробы (без консерванта) с помощью мембранных фильтров с диаметром пор 0,45 мкм под давлением инертного газа. Фракция частиц размером менее 0,45 мкм, прошедшая через мембранный фильтр, отнесена к истинно растворенной форме. Общая погрешность методики определения валового содержания и форм миграции Cu и Zn не превышает 40%.

## Результаты исследования и их обсуждение

Обобщение материалов собственных исследований и фоновых материалов ТПУ и ОАО «Томскгеомониторинг» показало, что наиболее высокие концентрации тяжелых металлов, так же как pH и суммарное содержание растворенных солей, приурочено к евтрофным древесным болотам, а минимальное – преимущественно к олиготрофным сосново-сфагново-кустарничковым болотам («рям») или грядово-мочажинным (ГМК), грядово-озерковым и грядово-мочажинно-озерковым комплексам (ГМОК) (табл. 1). В распределении косвенного показателя содержания органических веществ – бихроматной окисляемости (БО) – проявляется в целом противоположная тенденция: максимальные его значения характерны для вод олиготрофных грядово-мочажинных и грядово-мочажинно-озерковых комплексов, а минимальные – для вод евтрофных травяно-моховых болот.

Таблица 1

Среднемноголетние значения гидрохимических и физико-химических показателей болотных вод на территории Томской области<sup>1</sup>, мг/дм<sup>3</sup>

Показатель	ГМК и ГМОК		«Рям»		Мезотрофное		Евтрофное древесное		Евтрофное травяно-моховое	
	A <sup>2</sup>	N <sup>2</sup>	A	N	A	N	A	N	A	N
pH, ед. pH	3,80	9	4,18	21	4,69	9	5,90	13	5,58	19
CO <sub>2</sub>	27,7	4	69,3	10	9,3	4	11,0	2	62,1	13

Показатель	ГМК и ГМОК		«Рям»		Мезотрофное		Евтрофное древесное		Евтрофное травяно-моховое	
	A <sup>2</sup>	N <sup>2</sup>	A	N	A	N	A	N	A	N
Взвешенные вещества	360,8	5	407,4	12	1031,2	6	93,9	4	96,3	9
Мутность, ЕМФ	9,9	4	57,7	10			86,3	4	45,5	9
Сухой остаток	173,3	5			195,7	6	227,4	10	225,8	6
$\Sigma_{\text{и}}$	46,7	9	35,5	21	84,5	8	243,7	13	99,7	19
Ca <sup>2+</sup>	6,2	9	7,7	21	9,4	9	24,9	13	17,3	19
Mg <sup>2+</sup>	3,6	9	3,4	21	5,4	9	9,3	13	5,7	19
Na <sup>+</sup>	4,3	6	1,8	16	3,9	5	11,8	13	3,6	19
K <sup>+</sup>	1,1	6	<1 (0,6)	16	1,3	5	2,0	13	1,3	19
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	11,5	9	10,7	21	37,0	9	139,4	13	47,0	19
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1,8	9	4,7	21	15,0	9	1,4	13	0,7	19
Cl <sup>-</sup>	18,0	9	6,6	21	12,1	9	54,7	13	24,1	19
Азот NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,229	6	0,532	18	0,350	8	0,191	13	0,333	19
Азот NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	<0,02 (0,014)	6	<0,02 (0,019)	18	<0,02 (0,004)	9	0,031	12	0,250	19
Азот NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1,86	9	3,23	21	1,55	9	3,19	12	3,74	19
Фосфор PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	<0,05 (0,01)	5	<0,05 (0,02)	13	0,07	5	0,13	5	0,08	13
Si	0,9	4	2,9	14	3,7	4	5,1	4	4,3	12
F <sup>-</sup>			<0,15 (0,04)	10					<0,15 (0,06)	4
A1			0,28	7	<0,02 (0,01)	5			0,28	3
Fe <sub>общ.</sub>	0,83	7	1,88	17	5,18	8	2,09	13	4,73	19
Zn	0,0100	5	0,0021	12	0,0110	5	0,0519	4	0,0477	8
Cu	0,0017	5	0,0023	12	0,0007	5	0,0049	4	0,0013	8
Pb	<0,0002	4	0,0013	10	0,0002	5	0,0028	4	0,0026	8
Cd			<0,0002	4	<0,0002	4	0,00067	5	<0,0002	8
Hg			<0,00005 (0,00001)	4			0,00006	4		
Mn							0,120	4	0,193	8
Нефтепродукты	0,104	5	0,462	14	0,213	6	0,478	5	0,092	11
Фенолы	0,0006	4	0,0134	10	0,0103	6	0,0040	4	0,0017	3
ФК	117,34	6	64,90	14	101,71	5	88,88	11	47,97	6
ГК	29,75	6	16,35	14	25,75	5	22,48	11	12,03	6
ХПК, мгO <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	310,5	6	170,9	14	268,8	5	234,7	11	125,9	6
ПО, мгO <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	87,11	4	102,85	9			49,80	10	97,04	14
БПК <sub>5</sub> , мгO <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	4,93	4	23,72	7	5,72	5	2,06	3	1,96	7

Обобщение данных [1] и материалов, полученных авторами в 2009–2012 гг. <sup>2</sup> А – среднее арифметическое; N – объем выборки. В скобках приведены полученные результаты.

Согласно [7–9], концентрации ряда металлов в природных водах гумидной зоны в значительной степени контролируются содержанием и составом органических кислот, причем если с гуминовыми кислотами образуются малорастворимые соединения, что способствует уменьшению валовых содержаний металлов, то с фульвокислотами растворенные и, особенно, коллоидные формы способны накапливаться в водной среде. С учетом этого можно предположить, что при одновременном росте ор-

ганических кислот с увеличением доли ФК следует ожидать повышения валовых содержаний некоторых металлов, а при общем уменьшении концентраций органических веществ и/или соотношения ФК/ГК – соответствующего их снижения. Данное предположение в целом подтверждается как результатами региональных обобщений [9, 10], так и данными наблюдений в сопряженных лесных и внутриболотных экосистемах на наиболее изученном участке Васюганского болота (табл. 2, 3).

Химический состав вод в пределах различных фитоценозов Васюганского болота на участке между сс. Плотниково и Поротниково 24.04.2003 г. [10], мг/дм<sup>3</sup>

Показатель	Болотный фитоценоз			Ручей на границе болота и лесного фитоценоза
	Сфагново-сосново-кустарничковый	Топяной участок в пределах сфагново-кустарничкового фитоценоза	Разнотравно-древесный	
pH, ед. pH	3,93	4,11	4,46	6,34
Взвешенные вещества	10,8	1,6	2,1	1,8
Сухой остаток	111	89	229	248
$\Sigma_{\text{и}}$	41,0	38,1	136,2	190,6
Ca <sup>2+</sup>	2,0	4,8	20,0	34,0
Mg <sup>2+</sup>	<1,0	3,6	3,6	6,6
Na <sup>+</sup> + K <sup>+</sup>	12,0	<1,0 (0,9)	14,6	18,1
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	3,7	11,0	65,9	99,8
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	22,5	16,8	28,6	28,6
Cl <sup>-</sup>	0,7	1,0	3,5	3,5
Азот NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2,16	1,38	2,96	11,21
Азот NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,036	0,039	0,030	0,130
Азот NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1,37	1,24	1,20	2,08
Фосфор PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	<0,05 (0,022)	<0,05 (0,025)	<0,05	<0,05 (0,028)

Показатель	Болотный фитоценоз			Ручей на границе болота и лесного фитоценоза
	Сфагново-сосново-кустарничковый	Топяной участок в пределах сфагново-кустарничкового фитоценоза	Разнотравно-древесный	
Si	0,74	0,38	2,04	2,19
Fe общ.	1,01	0,47	0,80	1,54
Zn	0,0084	0,0066	0,0180	0,0028
Cu	0,0028	0,0026	0,0029	0,0026
Нефтепродукты	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Фенолы	0,0020	0,0020	0,0020	0,0015
ХПК, мгO <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	84,04	64,40	121,44	125,12
БПК <sub>5</sub> , мгO <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	8,40	7,33	9,24	9,20

Таблица 3

Гидрохимические и физико-химические показатели речных, болотных и подземных вод в водосборе р. Ключ, 29.03.2011 г., мг/дм<sup>3</sup>

Показатель	Снеговая вода, 15.03.2010 г.	«Рям», точка 1	«Рям» на границе с торпью, точка 2	Сфагновая торпь	р. Ключ	Подземные воды палеогеновых отложений, с. Бакчар
pH, ед. pH	4,58	3,51	3,59	3,70	7,22	7,93
Eh, мВ	328	374	383	374	283	222
CO <sub>2</sub>		105,8	92,4	104,7	19,8	
Мутность, ЕМФ		255	180	120	4	
Σ <sub>и</sub>	6,60	9,09	16,57	13,20	254,77	468,90
Ca <sup>2+</sup>	<1	2,5	5,0	4,5	35,0	
Mg <sup>2+</sup>	<1	2,60	4,15	4,27	13,00	
Na <sup>+</sup>	0,1	0,6	0,6	0,9	8,3	140,0
K <sup>+</sup>	0,03	0,35	0,40	0,70	6,50	1,50
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	4,9	<3	<3	<3	160,0	266,0
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	<2 (1,0)	<2	3,59	<2	18,32	11,60
Cl <sup>-</sup>	0,52	3,09	2,83	2,83	13,65	56,70
Азот NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,447	0,348	0,488	0,488	0,973	<0,1 (0,011)
Азот NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	<0,01	<0,01(0,006)	0,061	<0,01(0,002)	0,021	<0,01 (0,002)
Азот NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	<0,05(0,019)	3,360	3,360	3,484	0,296	0,640
Фосфор PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	<0,05(0,008)	<0,05(0,042)	0,068	0,088	0,480	0,134
Si	<0,2 (0,09)	8,84	5,52	12,00	10,10	9,30
F <sup>-</sup>	<0,15 (0,05)	<0,15 (0,05)	<0,15 (0,05)	<0,15 (0,05)	<0,15 (0,12)	0,32
Al	0,06	0,27	0,28	0,29	0,06	0,38
Fe общ.	0,05	2,06	1,96	2,94	1,42	0,60
Zn (валовое содержание)	0,028	0,041	0,038	0,045	0,024	0,023
Zn (коллоидные и взвешенные формы)		0,0290	0,0160	0,0340	0,0079	
Zn (растворенная форма)		0,0120	0,0220	0,0110	0,0161	
Cu (валовое содержание)	0,0120	0,0055	0,0043	0,0053	0,0066	0,0010
Cu (коллоидные и взвешенные формы)		0,0026	0,0012	0,0028	0,0036	
Cu (растворенная форма)		0,0029	0,0031	0,0025	0,0030	
Pb	<0,0002					0,0006
Hg		<0,00005 (0,000013)	<0,00005 (0,000013)	<0,00005 (0,000037)	<0,00005 (0,000013)	0,000132
Нефтепродукты		0,0090	0,0099	0,0080	0,0068	0,0070
Фенолы		0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
С-ФК		81,3	154,5	164,0	56,6	
С-ГК		18,6	21,3	15,8	10,3	
С <sub>орг.</sub>		72,7	73,7	77,8	20,9	
С <sub>неорг.</sub>		10,1	1,9	2,0	21,6	
ПО, мгO <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	0,8	86,4	113,6	100,0	27,2	1,2

Безусловно, этот механизм формирования содержания металлов в водах болотных экосистем не является единственным, а его действие либо усиливается, либо нарушается процессами сорбции – десорбции, растворения – осаждения, диффузии в торфяной залежи или донных отложениях, трансформации органического вещества, обмена газами с атмосферой и т.д. Причем интенсивность многих из этих процессов, в свою очередь, регулируется интенсивностью водообмена, определяющей, согласно [12], время и условия контакта воды, растворенных газов, твердого вещества (торф, донные отложения, наносы). Соответственно, в среднемноголетнем разрезе на фоне общего увеличения

концентраций Fe, Zn, Mn по мере увеличения расходов воды, содержания органического вещества и доли ФК могут наблюдаться различные тенденции изменения концентраций тяжелых металлов в водах болот и водотоков (табл. 4).

Как указывалось выше, важной характеристикой условий формирования химического состава вод являются абсолютные значения и соотношение форм миграции тяжелых металлов, в значительной степени определяющие качество вод. С учетом этого на восточном участке Васюганского болота было проведено изучение форм миграции некоторых металлов, показавшее, что больше 50% цинка находится в болотных и речных во-

дах болотных экосистем в коллоидной и взвешенной формах, а более 50% меди – в растворенной (рис. 1, 2).

Близкие результаты были получены для бассейна р. Томь, особенно в случае содержаний цинка [13].

Таблица 4  
Гидрохимические и физико-химические показатели речных, болотных и подземных вод в водосборе р. Ключ в среднем за 2003–2011 гг., мг/дм<sup>3</sup>

Показатель	«Рям», точки 1 и 2		Топъ		Канал		р. Ключ	
	A	N	A	N	A	N	A	N
pH, ед. pH	3,86	10	3,87	9	6,30	7	6,81	5
Eh, мВ	361	4	355	4	300	1	243	4
CO <sub>2</sub>	78,8	8	54,0	8	21,8	5	37,1	5
Взвешенные вещества	578,04	7	394,12	7	9,76	5	28,47	3
Мутность, ЕМФ	80,60	7	45,41	7	3,18	4	69,55	4
$\Sigma_{\text{и}}$	20,4	10	13,2	9	103,7	7	212,7	5
Ca <sup>2+</sup>	6,6	10	3,3	9	25,9	7	32,0	5
Mg <sup>2+</sup>	3,2	10	1,4	9	7,3	7	14,1	5
Na <sup>+</sup>	1,15	8	1,16	8	1,43	5	6,98	5
K <sup>+</sup>	<1 (0,46)	8	<1 (0,22)	8	<1 (0,71)	5	2	5
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2,0	10	2,1	9	60,3	7	157,0	5
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	3,8	10	2,8	9	4,1	7	4,5	5
Cl <sup>-</sup>	2,4	10	2,4	9	2,5	7	5,1	5
Азот NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,556	10	0,434	9	0,409	7		
Азот NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	<0,02 (0,012)	10	<0,02 (0,006)	9	<0,02 (0,007)	7		
Азот NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	4,639	10	4,824	9	2,412	7		
Фосфор PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0,196	6	0,059	8	<0,05 (0,036)	7	<0,05 (0,036)	5
Si	3,38	9	3,52	8	3,41	7	5,55	4
F <sup>-</sup>	<0,15 (0,05)	7	<0,15 (0,05)	7	<0,15 (0,05)	5	<0,15 (0,07)	4
Al	0,496	4	0,459	4	0,323	2	0,222	4
Fe <sub>общ.</sub>	2,42	10	2,53	9	2,43	7	7,78	5
Zn	0,0259	7	0,0256	6	0,0272	5	0,0378	4
Cu	0,0026	7	0,0017	6	0,0018	5	0,0032	4
Pb	0,0020	5	0,0014	5	0,0011	3	0,0011	4
Mn	0,061	5	0,074	6	0,282	3	5,089	3
Нефтепродукты	0,33	8	0,17	7	0,48	7	0,46	3
Фенолы	0,0013	4	0,0015	2	0,0013	3	0,0016	2
ХПК, мгO <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	177,9	7	161,9	7	167,6	6	88,8	4
ПО, мгO <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	111,2	7	82,9	7	73,8	5	43,2	4

В растворенной форме, в свою очередь, основной формой миграции Zn являются ион Zn<sup>2+</sup> и соединения с фульвокислотами, а Cu – преимущественно соединения с фульвокислотами, причем доля органоминеральных комплексов

уменьшается в нейтральных речных водах по сравнению с кислыми и слабокислыми болотными водами (табл. 5). Эти данные в целом соответствуют выводам, ранее полученным для речных вод в бассейне Средней Оби [14].

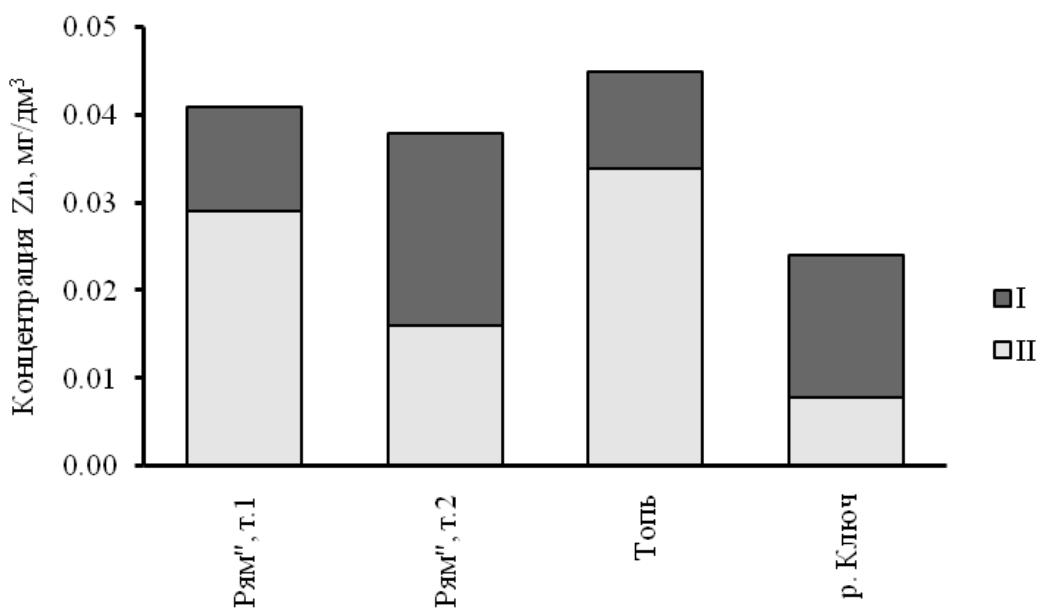


Рис. 1. Растворенные (I) и коллоидно-взвешенные (II) формы миграции Zn в болотных и речных водах в водосборе р. Ключ, 29.03.2011 г.

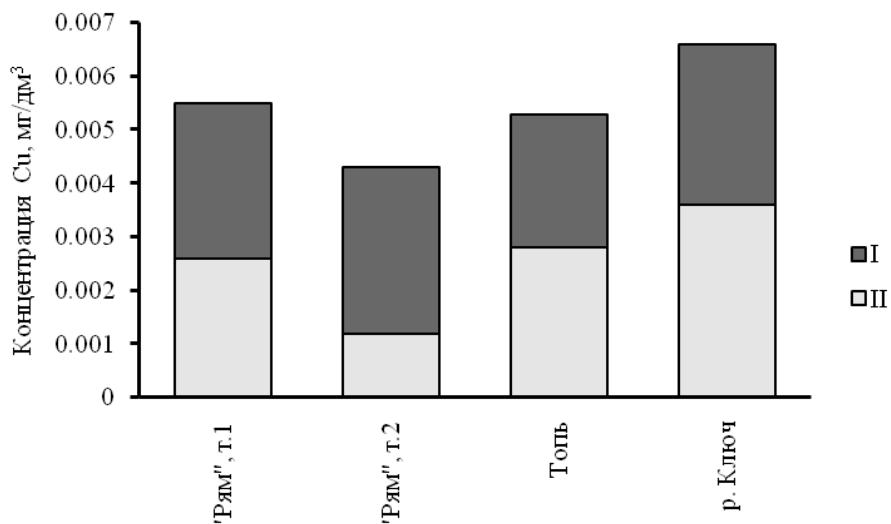


Рис. 2. Растворенные (I) и коллоидно-взвешенные (II) формы миграции Cu в болотных и речных водах в водосборе р. Ключ, 29.03.2011 г.

**Формы миграции Zn и Cu в болотных и речных водах в водосборе р. Ключ, 29.03.2011 г.**

Таблица 5

Показатель	Единицы измерения	«Рям», точка 1	«Рям» на границе с топью, точка 2	Сфагновая топь	р. Ключ
Zn – всего в растворенной форме	мг/дм <sup>3</sup>	0,012	0,022	0,011	0,0161
	%	100	100	100	100
$Zn^{2+}$	мг/дм <sup>3</sup>	0,0083	0,0124	0,0066	0,0107
	%	69,22	56,40	60,44	66,74
$ZnSO_4^0$	мг/дм <sup>3</sup>				0,00009
	%				0,554
$Zn\Phi K_2^{2-}$	мг/дм <sup>3</sup>	0,0001	0,0006	0,0002	0,000003
	%	1,04	2,8	2,14	0,02
$Zn\Phi K^0$	мг/дм <sup>3</sup>	0,0033	0,0090	0,0039	0,0005
	%	27,21	38,9	35,84	2,98
$Zn\Gamma K^0$	мг/дм <sup>3</sup>	0,0003	0,00042	0,00017	0,00007
	%	2,52	1,89	1,57	0,45
$Zn(HCO_3)_0^0$	мг/дм <sup>3</sup>				0,00021
	%				1,3
$ZnHCO_3^+$	мг/дм <sup>3</sup>				0,00051
	%				3,17
$ZnCO_3^0$	мг/дм <sup>3</sup>				0,0025
	%				15,4
$ZnCl^+$	мг/дм <sup>3</sup>	0,0000008	0,0000011	0,0000007	0,0000042
	%	0,007	0,005	0,006	0,026
$ZnOH^+$	мг/дм <sup>3</sup>	0,00000024	0,00000044	0,00000033	0,0015
	%	0,003	0,0023	0,003	9,36
Cu – всего в растворенной форме	мг/дм <sup>3</sup>	0,0029	0,0031	0,0025	0,003
	%	100	100	100	100
$Cu^{2+}$	мг/дм <sup>3</sup>	0,0000006	0,00000029	0,0000003	0,00002
	%	0,020	0,008	0,010	0,770
$Cu\Gamma K^0$	мг/дм <sup>3</sup>	0,000014	0,000004	0,000004	0,000080
	%	0,47	0,14	0,15	2,65
$Cu\Phi K^0$	мг/дм <sup>3</sup>	0,0003	0,0002	0,0002	0,0012
	%	11,5	6,5	7,7	39,29
$Cu\Phi K_2^{2-}$	мг/дм <sup>3</sup>	0,0026	0,0029	0,0023	0,0014
	%	88,01	93,35	92,14	47,46
$CuHCO_3^+$	мг/дм <sup>3</sup>				0,00001
	%				0,441
$Cu(HCO_3)_2^0$	мг/дм <sup>3</sup>				0,000002
	%				0,073
$CuCO_3^0$	мг/дм <sup>3</sup>				0,000027
	%				9,16
$(Cu(CO_3)_2)^{2-}$	мг/дм <sup>3</sup>				0,000001
	%				0,033
$CuSO_4^0$	мг/дм <sup>3</sup>				0,000004
	%				0,012
$CuCl^+$	мг/дм <sup>3</sup>		$3,1 \cdot 10^{-9}$	$5,0 \cdot 10^{-9}$	$3,0 \cdot 10^{-8}$
	%	$<10^{-7}$	0,000001	0,000002	0,001
$CuOH^+$	мг/дм <sup>3</sup>		$<10^{-7}$	$<10^{-7}$	$<10^{-7}$
	%	$<10^{-7}$			0,11

Выполненное исследование позволило оценить средний уровень содержания ряда тяжелых металлов не только в Васюганском болоте, но и в болотных экосистемах таежной зоны Западной Сибири в целом. Показано, что в среднемноголетнем разрезе на фоне общего увеличения концентраций Fe, Zn, Mn по мере увеличения расходов воды, содержания органического вещества и доли ФК могут наблюдаться различные тенденции изменения концентраций тяжелых металлов в водах болот и водотоков.

Этот же механизм, предположительно, оказывает влияние и на миграцию металлов в водной среде. В частности, миграция цинка в поверхностных (болотных и речных) водах происходит в среднем на 55% в коллоидной и взвешенной формах, на 45% – в раствореной.

Для меди характерно обратное распределение растворенной и коллоидно-взвешенной форм (54% в растворенной форме и 46% – в коллоидной и взвешенной). При этом необходимо отметить, что на фоне указанных средних соотношений доля растворимых форм в речных и собственно болотных водах может существенно различаться.

В растворенной форме большая часть цинка находится в форме ионов  $Zn^{2+}$ ,  $ZnFK$ , а меди – в форме  $CuFK_2^{2-}$  и  $CuFK$ .

С учетом полученных данных можно утверждать, что статистика нарушения ПДК для водных объектов рыбохозяйственного назначения, установленных для растворимых в воде форм Cu и Zn, завышена соответственно в 1,7 и 2,4 раза.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Савичев О.Г. Химический состав болотных вод на территории Томской области (Западная Сибирь) и их взаимодействие с минеральными и органоминеральными соединениями // Известия Томского политехнического университета. 2009. Т. 314, № 1. С. 72–77.
2. Насыщение гидрометеорологическим станциям и постам. Вып. 8: Гидрометеорологические наблюдения на болотах. Л. : Росгидромет, 1990. 360 с.
3. РД 52.24.309-92. Методические указания. Организация и проведение режимных наблюдений за загрязнением поверхностных вод суши на сети Роскомгидромета. СПб. : Роскомгидромет, 1992. 67 с.
4. ГОСТ Р 51592-2000. Вода. Общие требования к отбору проб. Дата введения 2001-07-01. Госстандарт России, 2000. 31 с.
5. ПНДФ 14.1:2.4.222-06. Методика выполнения измерений массовых концентраций цинка, кadmия, свинца и меди методом инверсионной вольтамперометрии на анализаторах типа ТА. Томск : ТПУ ООО «НПП «Томъаналит», 2003. 23 с.
6. Букаты М.Б. Разработка программного обеспечения для решения гидрогеологических задач // Известия Томского политехнического университета. 2002. Т. 305, вып. 6. С. 365–384.
7. Линник П.Н., Набиевец Б.И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. Л. : Гидрометеоиздат, 1986. 270 с.
8. Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Швец В.М. Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты. М. : Наука, 2004. 677 с.
9. Савичев О.Г. Влияние взаимодействий в системе вода–порода на формирование состава речных вод бассейна Оби // География и природные ресурсы. 2009. № 2. С. 74–80.
10. Савичев О.Г. Математическая модель формирования содержания тяжелых металлов в речных водах (на примере р. Томи) // Инженерная экология. 2002. № 1. С. 20–26.
11. Савичев О.Г., Базанов В.А., Здравиков М.А. Химический состав природных вод болотных ландшафтов с разной степенью антропогенной нагрузки // Проблемы поисковой и экологической геохимии Сибири : труды науч. конф. Томск : Изд-во Том. политех. ун-та, 2003. С. 274–276.
12. Шварцев С.Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. 2-е изд. М. : Недра, 1998. 366 с.
13. Шварцев С.Л., Рассказов Н.М., Савичев О.Г. Состав и формы миграции микрокомпонентов в подземных водах бассейна среднего течения р. Томи // Геология и геофизика. 1997. № 12. С. 1953–1959.
14. Савичев О.Г. Реки Томской области: состояние, использование и охрана. Томск : Изд-во Том. политех. ун-та, 2003. 202 с.

Статья представлена научной редакцией «Науки о Земле» 5 декабря 2012 г.