

## РЕГИОНАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ИЗУЧЕНИЯ ПРИРОДЫ И ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ

УДК 631.4; 556.314

DOI: 10.15372/GIPR20210409

**И.Н. ОВЧИННИКОВА\*, А.П. СИЗОВ\*\***

\*Всероссийский научно-исследовательский институт охраны окружающей среды,  
117628, Москва, 36 км МКАД, двлд. 1, стр. 4, Россия, ecotek@bk.ru

\*\*Московский государственный университет геодезии и картографии,  
105064, Москва, Гороховский пер., 4, Россия, ap\_sizov@mail.ru

### ФОРМЫ МИГРАЦИИ МЕТАЛЛОВ В ВОДАХ БАСЕЙНА РЕКИ УНЖИ (ВЕРХНЕЕ ПОВОЛЖЬЕ)

*Исследована дифференциация элементов по фазовому составу природных вод, достоверно характеризующая геоэкологическую ситуацию в бассейне р. Унжи (левый приток Волги), базисность почвенно-геохимических процессов и связанных с ними потоков вещества и энергии в почвах и ландшафтах. Исследования проведены на ключевых участках ландшафтов в среднем и нижнем течении речной долины (заложено 35 почвенных разрезов). Установлено, что природные воды бассейна Унжи представляют собой сложную многокомпонентную систему, ионный состав вод и реакция среды которой варьируют в широких пределах в зависимости от их литогенной составляющей и категории вод. Миграция Fe, Mn, Zn и Si в почвенно-грунтовых водах бассейна Унжи осуществляется преимущественно во взвешенном материале, а в водах ручьев, рек и колодцев — в растворенной фазе. Выявлено, что в водах ручьев и рек общее количество взвешенного материала меньше, чем в почвенно-грунтовых водах, поэтому его роль в переносе Fe, Mn, Zn и Si соответственно уменьшается. Миграция данных элементов возрастает в составе растворимых гумусовых кислот, преимущественно фульвокислот. Роль растворенных гумусовых кислот, главным образом фульвокислот, в переносе Fe составляет в среднем 28 %, Mn — 10, Zn — 41,9, Si — 33,7 %. В богатых органическим веществом водах болот, наряду с фульвокислотами, усиливается роль гуминовых кислот в выносе данных элементов. В водах Унжи, ее притоков и ручьев коэффициент водной миграции  $K_{xFe} = 0,4$ , что на порядок выше соответствующей величины по классификации Перельмана. В почвенно-грунтовых водах миграция Fe еще больше возрастает:  $K_{xFe} = 0,5$ . По интенсивности водной миграции в ландшафтах бассейна Унжи элементы располагаются в следующей убывающей последовательности:  $Zn \geq Si \geq Mn \geq Fe$ . Заметное усиление подвижности элементов происходит в кислой среде вод болот (рН 3,7–4,1), богатых растворенным органическим веществом.*

**Ключевые слова:** тяжелые металлы, гумусовые кислоты, гидросфера, окружающая среда, ландшафты, южная тайга.

**I.N. OVCHINNIKOVA\*, A.P. SIZOV\*\***

\*All-Russian Research Institute of Environmental Protection,  
117628, Moscow, 36 km MKAD, dvld. 1, str. 4, Russia, ecotek@bk.ru

\*\*Moscow State University of Geodesy and Cartography,  
105064, Moscow, Gorokhovskii per., 4, Russia, ap\_sizov@mail.ru

### METAL MIGRATION FORMS IN THE WATERS OF THE UNZHA RIVER BASIN (UPPER VOLGA REGION)

*The differentiation of the elements according to the phase composition of natural waters, which reliably characterizes the geoecological situation in the region of the Unzha river basin (the left tributary of the Volga river), the basicity of soil-geochemical processes and associated flows of matter and energy in soils and landscapes, was studied. Studies were carried out in key areas of landscapes in the middle and lower reaches of the river valley (35 soil sections were established). It is found that the*

*natural waters of the Unzha basin constitute a complex multicomponent system where the ion composition of the waters and the reaction of the medium vary over a broad range according to their lithogenic component and water category. Migration of Fe, Mn, Zn and Cu in soil-ground waters of the Unzha basin proceeds mainly in suspended material, and in the dissolved phase in the waters of brooks, rivers and wells. In the waters of brooks and rivers, the total amount of suspended material is smaller than in soil-ground water; therefore, its role in the transfer of Fe, Mn, Zn and Cu is reduced accordingly. Migration of these elements increases in the composition of soluble humic acids, mainly fulvic acids. The role of dissolved humic acids, largely fulvic acids, in the transfer of Fe, Mn, Zn and Cu averages 28 %, 10, 41.9 and 33.7 %, respectively. Along with fulvic acids, the role of humic acids in the removal of these elements increases in bogs rich in organic matter. In the waters of the Unzha river, its tributaries and brooks, the coefficient of water migration  $K_{x,Fe} = 0.4$ , which is an order of magnitude higher than the corresponding value according to Perelman's classification. In the soil-ground water, Fe migration increases further:  $K_{x,Fe} = 0.5$ . According to the intensity of water migration in the landscapes of the Unzha river, the elements are arranged in the following decreasing sequence:  $Zn \geq Cu \geq Mn \geq Fe$ . A marked increase in the mobility of elements occurs in the acidic environment of the bog waters (pH 3.7–4.1), rich in dissolved organic matter.*

**Keywords:** heavy metals, humic acids, hydrosphere, environment, landscapes, southern taiga.

## ВВЕДЕНИЕ

Дифференциация элементов по фазовому составу природных вод — один из ведущих факторов, контролирующих миграцию и пространственное распределение химических веществ. В связи с этим настоящее исследование очень актуально для мониторинга окружающей среды в условиях возрастающего техногенного воздействия. Качество питьевой воды и продуктов питания, плодородие почв и урожайность агропромышленного комплекса, распространение эндемических заболеваний человека и животных определяются уровнем концентрации микроэлементов в почвах и их водной миграцией. Изучение соединений, в составе которых мигрируют железо и микроэлементы в природных водах, достоверно характеризует геоэкологическую ситуацию в регионе, направленность почвенно-геохимических процессов и связанных с ними потоков вещества и энергии в ландшафтах. Способность почвенно-поглощающего комплекса переводить металлы в трудно растворимые соединения изучена недостаточно.

Цель данного исследования — изучение форм соединений железа, марганца, цинка и меди в процессе их миграции в природных водах ландшафтов Верхнего Поволжья.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Исследования проводились в течение нескольких лет в рамках экспедиций, охвативших большую часть территории бассейна р. Унжи — левого притока Волги, который образуется слиянием рек Кемы и Лундонги. Длина реки 426 км, площадь водосборного бассейна 28 900 км, она характеризуется фоновым состоянием при практически полном отсутствии промышленного воздействия. На ключевых участках ландшафтов в среднем и нижнем течении речной долины было заложено 35 почвенных разрезов.

Образцы почвенно-грунтовых вод, вскрытых разрезами и колодцами, природных вод ручьев, рек и болот помещали в полиэтиленовые канистры; всего было отобрано 40 образцов. Прямое определение железа и микроэлементов в природных водах в условиях фонового содержания невозможно вследствие их низкого содержания. Поэтому образцы предварительно пятидесятикратно концентрировали (наиболее эффективным для данных вод способом — выпариванием до сухого остатка с последующим растворением в 0,5н  $HNO_3$ ). Для выделения гумусовых веществ из природных вод использовался метод их адсорбции и разделения на диэтиламиноэтилцеллюлозе (ДЭАЭ-целлюлозе) [1–3]. Конечное определение элементов выполнено методом атомно-абсорбционной спектроскопии с использованием пламенной атомизации (прибор ASS-1N, пламя ацетилен-воздух) в Аналитическом центре Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова (свидетельство об аккредитации № РОСС RU.0001.511201).

**Характеристика природных условий.** Климат региона умеренно континентальный, зима продолжительная и холодная, лето теплое, сумма температур выше 10 °С составляет 1750–1950 °С. Большая часть среднегодовой суммы осадков (650 мм) выпадает с апреля по октябрь [4]. Геологические условия бассейна р. Унжи характеризуются дислокацией в пределах Московской синеклизы Русской платформы. Коренные породы перекрыты в основном четвертичными отложениями Днепровского оледенения. В относительно приподнятой восточной части имеются ареалы обнажений карбонатных юрских нижнемеловых и нижнетриасовых пород [5, 6]. Растительность территории относится к подзоне южной тайги с преимущественным распространением ельников зеленомошников, ельников кисличников, сосняков лишайниковых, сосняков вересковых и т. д. [4]. Почвообразующие породы представлены, как правило, тяжелосуглинистыми и глинистыми моренными и аллювиальными отложениями, а

также двучленными породами — мореной на песчаных наносах, подстилаемых свитой слабопроницаемых юрских или пермских глин.

В почвенном покрове преобладают подзолы и дерново-подзолистые почвы, а в местах выхода на дневную поверхность юрских глин — дерново-карбонатные. Близкое залегание грунтовых вод и верховодки, выявленное в процессе полевых исследований, обуславливает избыточное увлажнение и наличие процессов оглеения в профиле почв независимо от их положения в рельефе. Таким образом, природно-климатические условия района определяют активное участие природных вод в процессах почвообразования и гипергенеза, что влияет на подвижность макро- и микроэлементов в почве, их распределение между твердой и жидкой фазами и характер миграции за пределы почвенного профиля.

**Характеристика природных вод региона.** Воды региона относятся к категории ультрапресных с низкой степенью минерализации [7]. Согласно проведенным исследованиям [8], гидрохимический состав и физико-химические условия различных типов вод меняются в широких пределах. Для вод болот и верховых торфяников характерны наиболее низкие значения pH (3,7–4,1) и высокое содержание растворенного органического вещества (Ров) ( $C_{\text{Ров}} = 28 \text{ мг/дм}^3$ ). Кислотность почвенно-грунтовых вод колеблется в пределах pH 4,7–5,2, иногда до 7,4, содержание углерода невелико ( $C_{\text{Ров}} = 1,2–9,9 \text{ мг/дм}^3$ ). Реакция среды речных вод близка к нейтральной (pH 6,8–7,6 и  $C_{\text{Ров}} = 2,5–6,8 \text{ мг/дм}^3$ ). Вода колодцев имеет нейтральную реакцию, а содержание углерода находится на пределе обнаружения. Ионный состав вод в местах выхода на поверхность отложений юрских глин определяется их литогенной составляющей. Наиболее вероятен переход карбонатов в гидрокарбонаты под действием угольной кислоты:  $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ , соответственно, данные воды имеют pH 8,0–8,2. Окислительно-восстановительный режим вод варьирует от восстановительного в болотных и почвенно-грунтовых, до окислительного в речных и в местах выклинивания глеевых вод на дневную поверхность. Таким образом, гидрохимический состав и физико-химические условия природных вод бассейна Унжи изменяются в широких пределах, создавая непрерывный ряд последовательно сменяющихся геохимических барьеров.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Общее содержание железа — типоморфного элемента южно-таежных ландшафтов — в почвенно-грунтовых водах достигает высоких значений, главным образом, за счет его выноса во взвешенном материале (77–95 %). Этот металл также входит в состав комплексов с растворимым органическим веществом (фульво- и гуминовыми кислотами) (табл. 1). Большая часть железа, мигрирующего во взвешенном материале природных вод, содержится в структуре обломочных и глинистых минералов [9, 10]. В речных водах отмечена возрастающая роль органического вещества в миграции железа, преимущественно в комплексах с фульвокислотами (ФК). Так, по сравнению с почвенно-грунтовыми водами количество Fe, связанного с ФК, возрастает от 1–4 до 25–35 %, а в болотах — до 63 % (см. табл. 1). Роль растворенных гуминовых кислот (ГК) в его миграции невелика.

Большая часть марганца — 83 % (68–98 %), как и железо, мигрирует в водах региона в составе взвешенных частиц. Преобладание миграции Mn в растворенном состоянии характерно для вод колодцев и рек. Роль ФК в переносе марганца, по сравнению с другими элементами, невелика: в среднем они переносят 1,2–7 % от общего количества Mn, только в цветных водах болот этот показатель возрастает до 37 % (см. табл. 1).

Цинк, как железо и марганец, в почвенно-грунтовых водах мигрирует главным образом во взвешенном материале, в среднем — 69 % (57–95 %), а в водах ручьев и рек с участием растворенной фазы переносится до 50 %. Содержание микроэлемента во взвеси снижается, соответственно, с 156 до 22 мкг/дм<sup>3</sup> (табл. 2). Доля участия растворенного органического вещества ФК в переносе Zn в ручьях в среднем составляет 28 %, в речных водах может колебаться от 20 до 75 %, в болотах — в среднем 65 % (см. табл. 2). В притоках Унжи — реках Меже, Нее, Тохте — доля участия истинных растворов в выносе Zn возрастает в среднем до 79 %.

Миграция меди в почвенно-грунтовых водах также осуществляется преимущественно во взвешенном состоянии — 76 % (58–99 %) (см. табл. 2). В водах ручьев содержание этого микроэлемента во взвеси уменьшится от 29 до 2,5 мкг/дм<sup>3</sup> (от 76 до 25 %). В воде колодцев и рек Cu мигрирует преимущественно в растворенном состоянии — в составе истинных растворов и соединений с ФК. В болотах ведущая роль в переносе меди принадлежит ФК.

Из представленных материалов исследования можно заключить, что природные воды бассейна Унжи представляют собой сложную многокомпонентную систему, поэтому соотношение металлов, мигрирующих во взвешенном материале и в растворенной форме, определяется категорией вод. По-

Таблица 1  
Содержание Fe и Mn в компонентах природных вод бассейна р. Унжи

Категория природных вод	Содержание Fe, мкг/дм <sup>3</sup>				Содержание Mn, мкг/дм <sup>3</sup>							
	общее	во взвешенном материале	в растворенной форме		общее	во взвешенном материале	в растворенной форме					
			ФК	ГК			ФК	ГК				
									в комплексах с	в истинных растворах	в комплексах с	в истинных растворах
ПГ, р. 33*	17,0·10 <sup>3</sup>	16,4·10 <sup>3</sup>	882,0	163,0	**	719,0	185,0	139,0	46,0	11,0	**	35,0
ПГ, р. 34	27,0·10 <sup>2</sup>	26,0·10 <sup>2</sup>	179,0	53,0	**	126,0	155,0	125,0	30,0	2,0	**	28,0
ПГ, р. 51	64,0·10 <sup>3</sup>	62,0·10 <sup>3</sup>	2,0·10 <sup>3</sup>	—***	—***	—***	727,0	595,0	132,0	—***	—***	—***
ПГ, р. 21	34,0·10 <sup>3</sup>	26,0·10 <sup>3</sup>	8,0·10 <sup>3</sup>	—***	—***	—***	256,0	175,0	81,0	—***	—***	—***
ПГ, р. 28	37,0·10 <sup>3</sup>	36,9·10 <sup>3</sup>	57,0	—***	—***	—***	6,4·10 <sup>3</sup>	6,3·10 <sup>3</sup>	64,0	—***	—***	—***
ПГ, р. 63	14,0·10 <sup>3</sup>	12,0·10 <sup>3</sup>	2,0·10 <sup>3</sup>	—***	—***	—***	668,0	665,0	13,0	—***	—***	—***
Ручей, дер. Туйково	472,0	430,0	42,0	20,0	—**	22,0	57,0	51,0	6,0	0,7	**	5,3
Ручей Бесов Нос	532,0	517,0	15,0	—***	—***	—***	29,0	26,0	3,0	—***	—***	—***
р. Унжа, дер. Красногорье	411,0	282,0	129,0	45,0	2,0	82,0	32,3	26,0	6,3	1,8	**	4,5
Болото, 1 терраса	2,58·10 <sup>3</sup>	680,0	1,9·10 <sup>3</sup>	1,21 10 <sup>3</sup>	6,0	696,0	68,0	25,0	43,0	25,0	**	18,0
р. Унжа, дер. Шулево	1,43·10 <sup>3</sup>	1,15·10 <sup>3</sup>	282,0	143,0	2,6	136,0	65,0	58,0	7,0	1,7	**	5,3
р. Межа, верхнее течение	243,0	**	243,0	62,0	0,3	180,7	4,5	—***	4,5	0,8	**	3,7
р. Межа, нижнее течение	300,0	**	300,0	105,0	**	195,0	6,0	—***	6,0	**	**	6,0
Колодец, дер. Фолино	56,0	**	56,0	**	**	56,0	17,0	—***	17,0	**	**	—***
Колодец, дер. Давыдово	**	**	**	**	**	**	0,8	—***	0,8	**	**	—***
р. Унжа, дер. Давыдово	300,0	**	300,0	65,0	**	235,0	9,0	—***	9,0	**	**	9,0
р. Унжа, дер. Самылово	80,0	**	80,0	32,0	2,0	46,0	6,0	—***	6,0	**	**	6,0
р. Тохта	400,0	**	400,0	96,0	**	304,0	—***	—***	—***	—***	—***	—***
р. Нея	300,0	**	300,0	120,0	**	180,0	—***	—***	—***	—***	—***	—***
р. Толчейка	40,0	**	40,0	10,0	**	30,0	5,0	**	5,0	**	**	5,0

Примечание. Здесь и в табл. 2: \* ПГ – почвенно-грунтовые воды, р. 33 – номер разреза, \*\* – концентрация элемента ниже предела обнаружения, \*\*\* – не определялось, ГК – гуминовые кислоты, ФК – фульвокислоты.

Таблица 2

Содержание Zn и Cu в компонентах природных водбассейна р. Унжи

Категория природных вод	Содержание Zn, мкг/дм <sup>3</sup>				Содержание Cu, мкг/дм <sup>3</sup>							
	общее	во взвешенном материале	в растворенной форме		общее	во взвешенном материале	в растворенной форме					
			общее	в комплексах с			общее	в комплексах с				
				ФК				ГК	ФК	ГК		
в истинных творах			в истинных творах			в истинных творах						
ПГ, р. 33*	118,0	92,0	26,0	18,0	**	8,0	54,0	37,0	17,0	6,4	**	10,6
ПГ, р. 34	126,0	105,0	21,0	13,0	**	8,0	20,0	16,0	4,0	1,5	**	2,5
ПГ, р. 51	154,0	119,0	35,00	***	***	***	39,0	35,0	4,0	**	**	**
ПГ, р. 21	50,0	13,0	37,0	***	***	***	31,0	18,0	13,0	**	**	**
ПГ, р. 28	527,0	500,0	27,0	***	***	***	46,0	45,9	1,0	**	**	**
ПГ, р. 63	186,0	106,0	80,0	***	***	***	59,0	37,0	22,0	**	**	**1,6
Ручей, дер. Туйково	43,0	23,0	20,0	12,0	**	8,0	6,2	2,0	4,2	0,6	**	3,6
Ручей Бесов Нос	43,0	20,0	23,0	***	***	***	5,4	3,0	2,4	**	**	**
Болото, 1 терраса	67,0	15,0	52,0	44,0	**	8,0	13,4	5,0	8,4	8,1	**	0,3
р. Унжа, дер. Красногорье	26,0	9,0	17,0	11,0	1,7	4,3	8,2	1,0	7,2	2,4	**	4,8
р. Унжа, дер. Шулево	27,0	8,0	19,0,0	12,0	1,7	5,3	9,3	3,0	6,3	5,8	**	0,5
р. Межа, верхнее течение	23,3	**	23,3	5,7	0,6	17,0	5,0	**	1,6	1,6	**	**
р. Межа, нижнее течение	31,3	**	31,3	6,3	**	25,0	1,8	**	1,8	**	**	0,2
Колодец, дер. Фолино	12,0	**	**	**	**	**	10,0	***	***	***	***	***
Колодец, дер. Давыдово	3,0	**	**	**	**	**	14,0	***	***	***	***	***
р. Унжа, дер. Давыдово	14,0	**	14,0	8,5	**	5,5	7,0	**	7,0	2,6	**	4,4
р. Унжа, дер. Самылово	40,0	**	40,0	28,0	0,8	11,2	5,0	**	5,0	2,8	**	2,2
р. Тоехта	20,0	**	20,0	15,0	**	5,0	***	***	***	***	***	***
р. Нея	30,0	**	30,0	16,0	**	14,0	***	***	***	***	***	***
р. Толчейка	8,0	**	8,0	8,0	**	**	4,0	**	4,0	1,8	**	2,2

Таблица 3

## Интенсивность миграции Fe и Mn в почвах и различных природных водах бассейна р. Унжи

Природные воды	Сумма минеральных веществ, $n \cdot 10^3$ мг/дм <sup>3</sup>	Содержание Fe		Коэффициент водной миграции $K_x$	Содержание Mn		Коэффициент водной миграции $K_x$
		в почвах, %	в водах, $n \cdot 10^{-3}$ мг/дм <sup>3</sup>		в почвах, $n \cdot 10^{-4}$ %	в водах, $n \cdot 10^{-3}$ мг/дм <sup>3</sup>	
Реки	0,17	1,4	253,0	0,1	216,0	6,3	0,2
Ручьи	0,16	1,4	203,0	0,09	216,0	46,0	1,3
Почвенно-грунтовые	0,23	1,4	1662,0	0,5	216,0	73,0	1,5
Грунтовые	0,099	1,4	56,0	0,04	216,0	9,0	0,4
Болота	0,16	1,4	1807,0	0,8	216,0	43,0	1,2
Среднее	0,16	1,4	796,0	0,4	216,0	35,0	1,0

Примечание. Среднее содержание железа и марганца в почвах вычислено с учетом всех типов почв бассейна р. Унжи.

лученные нами результаты показали, что с увеличением общего количества взвешенного материала в почвенных водах региона изучаемые элементы мигрируют, главным образом, во взвешенном состоянии, что подтверждает теорию акад. Н.М. Страхова о существовании четкой зависимости форм переноса элементов в гидросфере от общей массы взвесей [11]. Миграция изучаемых элементов в почвенно-грунтовых водах в фазе взвесей с высокой долей вероятности обусловлена активными процессами их сорбции высокодисперсными глинистыми частицами суспензий и аморфными соединениями железа [12], что также нашло подтверждение в ранее проведенных нами исследованиях [13]. Характер дифференциации железа и микроэлементов по фазовому составу вод — ведущий фактор, влияющий на интенсивность их миграции и пространственное распределение [14–16].

В водах ручьев и рек общее количество взвешенного материала меньше, чем в почвенно-грунтовых, поэтому его роль в переносе Fe, Mn, Zn и Cu соответственно уменьшается. При этом миграция данных элементов в составе растворимых гумусовых кислот (преимущественно ФК), обладающих высокой степенью подвижности, возрастает. В богатых органическим веществом водах болот наряду с ФК усиливается роль ГК в выносе данных элементов, что не противоречит следующим исследованиям [17–23]. Наиболее наглядно установленная закономерность видна на диаграммах распределения элементов по фазовому составу вод.

В водах р. Межи (приток р. Унжи) с низким содержанием взвеси миграция указанных элементов осуществляется повсеместно в растворенном состоянии. Таким образом, с усилением степени минерализации среды масса сорбированных катионов возрастает, причем одновременно между раствором и средой происходит сложный обмен основаниями. В ионных и молекулярных растворах элементы отличаются наименьшей связностью и наибольшей способностью к реакциям [11].

Коэффициент водной миграции элементов  $K_x$  рассчитывали общепринятым методом [24]. Поскольку миграция элементов в поверхностных водах в значительной степени определяется составом

Таблица 4

## Интенсивность миграции Zn и Cu в почвах и различных природных водах бассейна р. Унжи

Природные воды	Сумма минеральных веществ, $n \cdot 10^3$ мг/дм <sup>3</sup>	Содержание Zn		Коэффициент водной миграции $K_x$	Содержание Cu		Коэффициент водной миграции $K_x$
		в почвах, $n \cdot 10^{-4}$ %	в водах, $n \cdot 10^{-3}$ мг/дм <sup>3</sup>		в почвах, $n \cdot 10^{-4}$ %	в водах, $n \cdot 10^{-3}$ мг/дм <sup>3</sup>	
Реки	0,17	30,0	22,0	4,3	9,0	5,0	3,3
Ручьи	0,16	30,0	50,0	10,0	9,0	5,3	3,6
Почвенно-грунтовые	0,23	30,0	49,0	7,2	9,0	10,0	4,8
Грунтовые	0,099	30,0	7,7	2,5	9,0	12,0	13,5
Болота	0,16	30,0	86,0	18,0	9,0	15,0	10,0
Среднее	0,16	30,0	43,0	8,9	9,0	9,3	6,5

Примечание. Среднее содержание цинка и меди в почвах вычислено с учетом всех типов почв бассейна р. Унжи.

и свойствами почвенного покрова территории [25], данный коэффициент был определен по отношению к почвам, а не к горным породам. В соответствии с классификацией А.И. Перельмана [26], железо относится к категории слабо подвижных и инертных мигрантов с  $K_x = 0,0n$ . Однако в условиях кислой среды южно-таежных почв исследуемого региона подвижность Fe в почвенной толще и миграционная способность усиливаются, степень его подвижности зависит от категории вод (табл. 3). В водах Унжи и ее притоков, а также в ручьях  $K_{xFe}$  в среднем составляет 0,4. Это на порядок выше соответствующей величины по классификации Перельмана [27]. В почвенно-грунтовых водах миграция Fe еще больше возрастает:  $K_{xFe} = 0,5$ . Низкая подвижность Fe отмечается лишь в грунтовых водах региона. В сильно кислых водах болот, богатых органическим веществом, интенсивность миграции железа достигает максимальных значений  $K_x = 0,8$ . Это в 80 раз превышает его вынос с ручьями и почвенными водами и в 200 раз — с грунтовыми.

Миграция Mn в водах находится в пределах значений в классификации Перельмана (см. табл. 3). Наибольшая подвижность марганца, как и железа, отмечается в почвенно-грунтовых водах ( $K_{xMn} = 1,5$ ) и водах ручьев ( $K_{xMn} = 1,3$ ). Медь, как и марганец, характеризуется достаточно интенсивной миграцией —  $K_{xCu} = 3,3-1,0$  (табл. 4). Наиболее высокие значения коэффициента миграции Cu ( $K_{xCu} = 18,0$ ) отмечены в водах колодцев. Причина данного явления не вполне ясна. Возможно, достаточно высокие концентрации того или иного микроэлемента в природных водах могут быть обусловлены наличием в растворе каких-либо устойчивых комплексов с данным микроэлементом [27, 28].

Наибольшей подвижностью среди изучаемых металлов характеризуется Zn ( $K_{xZn} = 8,9$ ). Скорее всего, это связано с его физико-химическими свойствами, а именно с независимостью валентности микроэлемента от окислительно-восстановительных условий среды, в результате чего цинк не осаждается на геохимических барьерах исследуемого региона. Высокая интенсивность миграции Zn отмечается также в водах ручьев ( $K_{xZn} = 10,0$ ) и в болотах ( $K_{xZn} = 18,0$ ) (см. табл. 4).

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Ионный состав природных вод, реакция среды и окислительно-восстановительные условия в бассейне р. Унжи, представляя собой сложную многокомпонентную систему, варьируют в широких пределах в зависимости от их литогенной составляющей и категории вод. Это, в свою очередь, влияет на формы соединений металлов в водах, мигрирующих во взвешенном материале, в растворенной форме и в составе комплексов с органическим веществом. Миграция Fe, Mn, Zn и Cu в почвенно-грунтовых водах бассейна Унжи осуществляется преимущественно во взвешенном материале, а в водах ручьев, рек и колодцев — в растворенной фазе. Доля участия растворенных гумусовых кислот, главным образом фульвокислот, в переносе Fe составляет в среднем 28 %, Mn — 10, Zn — 41,9, Cu — 33,7 %. Миграция металлов в составе органоминеральных комплексов с гуминовыми кислотами незначительно: железа — 2,5 %, цинка — 7 %. Заметное усиление подвижности элементов происходит в кислой среде вод болот (рН 3,7–4,1), богатых растворенным органическим веществом. В геохимических условиях данного региона миграция железа за пределы ландшафта осуществляется очень интенсивно, о чем свидетельствует высокая величина коэффициента водной миграции  $K_x$  (0,4). По интенсивности водной миграции в ландшафтах р. Унжи элементы располагаются в следующий убывающий ряд:  $Zn \geq Cu \geq Mn \geq Fe$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Бабенков Е.Д.** Очистка воды коагулянтами. — М.: Наука, 1977. — 355 с.
2. **Лозовик П.А., Мусаева М.В.** Методика разделения органических природных вод адсорбцией на диэтиламиноэтилцеллюлозе на автохтонную и аллохтонную составляющие // Вестн. Моск. обл. ун-та. Сер. Естеств. науки. — 2013. — № 3. — С. 63–68.
3. **Методические указания. РД 52.24.40-87.** Определение гумусовых веществ в природных водах. — Ростов-на-Дону: Изд-во Гидрохим. ин-та, 1987. — 12 с.
4. **Жуков А.Б.** Леса Костромской области // Леса СССР. — М.: Наука, 1966. — Т. 1. — С. 314–341.
5. **Гольц С.И.** Тектоническая зональность ледникового рельефа Костромского Заволжья // Бюл. Моск. о-ва испыт. природы. Отд. геологии. — 1971. — Т. XVI (4). — С. 119–130.
6. **Обедянова Г.В., Кордун Б.М.** Структурный план и неотектоника московской синеклизы (Унже-Костромское междуречье) // Изв. АН СССР. Сер. геол. — 1984. — № 1. — С. 123–133.
7. **Журавлёв А.В.** История гидрогеологического развития Костромского Заволжья в палеозое, мезозое и кайнозое // Изв. вузов. Сер. геол. и разведка. — 1973. — № 8. — С. 79–86.

8. **Шibaева И.Н.** Почвенно-геохимическая характеристика южно-таежных ландшафтов Верхнего Поволжья: Автореф. дис. ... канд. биол. наук. — М., 1988. — 24 с.
9. **Дёмина Л.Л., Гордеев В.В., Фомина Л.С.** Формы железа, марганца, цинка и меди в речных водах и взвеси и их изменение в зоне смешения речных вод с морскими (на примере бассейнов Черного, Азовского и Каспийских морей) // Геохимия. — 1978. — № 8. — С. 1211–1218.
10. **Лисицин А.П.** Маргинальные фильтры и биофильтры Мирового океана // Океанология на старте XXI века. — М.: Наука, 2008. — С. 159–224.
11. **Страхов Н.М.** Основы литогенеза. — М.: Изд-во АН СССР, 1960. — Т. 1. — 212 с.; Т. 2. — 573 с.
12. **Добровольский Г.В., Никитин Е.Д.** Экология почв. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 2006. — 362 с.
13. **Васильевская В.Д., Шibaева И.Н.** Фракционный состав соединений металлов в почвах южно-таежного Заповольжья // Почвоведение. — 1991. — № 11. — С. 14–18.
14. **Страхов Н.М.** Проблемы геохимии современного океанского литогенеза. — М.: Наука, 1976. — 299 с.
15. **Gaillardet J., Viers J., Dupre B.** Trace elements in river waters // Treatise on Geochemistry. — 2003. — Vol. 5. — P. 225–272.
16. **Viers J., Dupre B., Gaillardet J.** Chemical composition of suspended sediments in world rivers: new in sights from a new database // Sci. Total Environ. — 2009. — Vol. 407, N 2. — P. 853–868.
17. **Варшал Г.М., Кошечева И.Я., Сироткина И.С.** Изучение органических веществ поверхностных вод и их взаимодействие с ионами металлов // Геохимия. — 1979. — № 4. — С. 597–607.
18. **Левашкевич Г.А.** Взаимодействие гумусовых кислот с гидроксидами железа // Почвоведение. — 1966. — № 4. — С. 58–66.
19. **Choi W.W.** Associations of chlorinated hydrocarbon with fine particle and humic substances in neashore surficial sediments // Environ. Sci. Technol. — 1976. — N 10. — P. 782–787.
20. **Jan J.** Effect of pH, humus concentration and molecular weight on conditionals stability constants of cadmium // Water Res. — 1988. — Vol. 22, N 11. — P. 1381–1388.
21. **Schnitzer M.** Reactions of fulvic acid with metal ions // Water, Air and Soil Pollut. — 1981. — Vol. 15, N 1. — P. 27–108.
22. **Valentini M.T.** Metal-humic and fulvic acid interactions in fresh water ultrafiltrate fractions // Chem. Ecol. — 1983. — Vol. 1, N 4. — P. 279–291.
23. **Wershaw R.L.** Interaction of pesticides with natural organic matter // Environ. Sci. Technol. — 1988. — Vol. 3, N 3. — P. 27–33.
24. **Перельман А.И., Касимов Н.С.** Геохимия ландшафтов. — М.: Астерия, 2000. — 610 с.
25. **Вернадский В.И.** Избранные сочинения. — М.: Изд-во АН СССР, 1954. — Т. 1. — 696 с.
26. **Перельман А.И.** Геохимия природных вод. — М.: Наука, 1982. — 151 с.
27. **Дривер Дж.** Геохимия природных вод. — М.: Мир, 1985. — 350 с.
28. **Погосова С.Н.** Интенсификация процесса коагуляции высокоцветных природных вод // Технологические процессы, схемы и конструкции сооружений водоподготовки. — М.: Наука, 1985. — С. 108–115.

*Поступила в редакцию 08.11.2019*

*После доработки 13.11.2020*

*Принята к публикации 24.06.2021*