

Министерство науки и высшего образования  
Российской Федерации  
Томский государственный педагогический университет  
Томский государственный университет

**ГУМИНОВЫЕ ВЕЩЕСТВА В ВОДАХ БАССЕЙНА РЕКИ  
УЛУ-ЮЛ. ЭКОЛОГО-ФИЗИОЛОГИЧЕСКОЕ ВЛИЯНИЕ НА  
РАСТЕНИЯ**

КОЛЛЕКТИВНАЯ МОНОГРАФИЯ

Под редакцией

А.В. Куровского и В.Н. Куровского

ВЫПУСК ПЕРВЫЙ

АЛЛОМЕТРИЯ В СИСТЕМЕ КОРЕНЬ/ПОБЕГ

Томск – 2019

## **Гидрохимия и элементный состав вод р. Улу-Юл и притоков**

*А.В. Куровский, Р.М. Манасыпов, К.А. Петроченко, Н.В. Горина,  
Е.Н. Бурнашова, В.Н. Куровский, О.С. Покровский*

Измерения общих гидрохимических показателей вод реки Улу-Юл, а именно рН и электропроводности, осуществляются с 2005 г. с разной степенью периодичности. В летние межени 2014–2015 гг. и зимнюю межень 2015 г. были проведены измерения рН, электропроводности и общей жесткости в пробах вод реки Улу-Юл и ее притоков, отобранных в тридцати четырёх пунктах вдоль течения реки Улу-Юл. Самым удаленным вверх по течению пунктом было устье реки Чуйка – правобережного притока реки Улу-Юл (58°1'22"С.Ш.; 87°22'1"В.Д.). Самая нижняя точка отбора проб – место вблизи автомобильного и железнодорожного мостов через р. Улу-Юл (30 м вверх по течению от железнодорожного моста и 80 м вверх по течению – от автомобильного моста). Координаты точки: 57°44'18"С.Ш.; 85°45'22"В.Д.

Кроме вышеуказанных гидрохимических показателей в каждом из 34-х пунктов отбора были взяты образцы воды для последующих камеральных анализов по определению содержания растворенного органического (РОУ) и неорганического (РНУ) углерода, макро- и микроэлементов.

В дополнение к перечисленным исследованиям с 2017 г. проводятся сезонные (весна–осень до ледостава) мониторинговые измерения рН, электропроводности, жесткости, содержания гуминовых кислот (ГК) и фульвокислот (ФК) в двух пунктах контроля: на участке русла реки Илиндук – самого нижнего из правобережных притоков р. Улу-Юл (пункт 1), и в описанной выше точке отбора, находящейся вблизи двух мостов через р. Улу-Юл, (пункт 2). Расположение пунктов контроля относительно друг друга, относительно водных объектов, элементов ландшафта и посёлка Улу-Юл показано на рисунке 1.3. Выбор притока Илиндук в качестве дополнительного объекта для исследований влияния химических компонентов вод на растения обусловлен тем что, во-первых, данная малая река находится в постоянной транспортной доступности, пересекая автодорогу Улу-Юл–Сайга–Белый Яр, а, во-вторых тем, что именно правые притоки р. Улу-Юл питаются исключительно водами олиготрофных верховых болот (см. рисунки 1.1 и 1.3) и, таким образом, учувствуют в формировании олиготрофных условий минерального питания для фитоценозов песков.

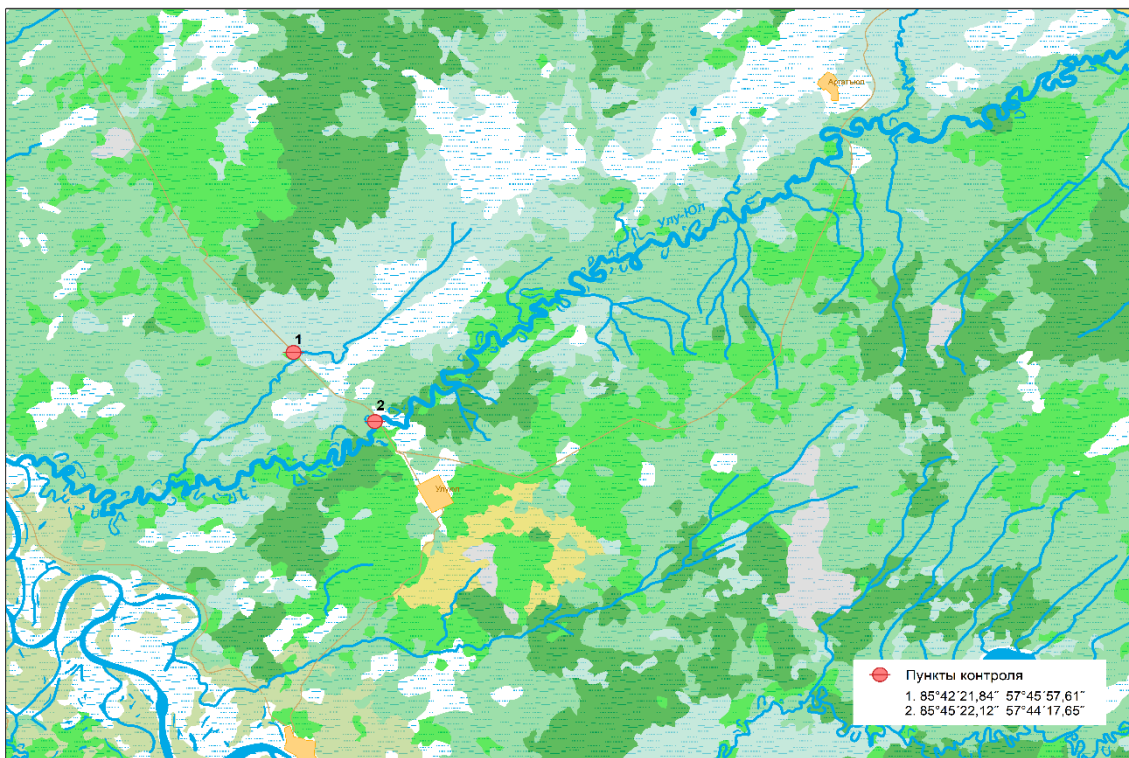


Рисунок 1.3 – Карта-схема расположения пунктов отбора проб для сезонного мониторинга вод рек Илиндук и Улу-Юл (выполнено Н.В. Гориной)

Электропроводность и рН проб речной воды измеряли посредством электрометрии согласно методикам [РД 52.24.495-2005]. Жесткость воды определяли титриметрическим методом [РД 52.24.395-2007]. Концентрацию нитрат-ионов в пробах воды измеряли потенциометрическим методом с использованием ионоселективного нитратного электрода [Куровский, Петроченко, Якимов, 2013]. Содержание в пробах речной воды гуминовых кислот и фульвокислот определяли в лабораторно-аналитическом центре Томского филиала Сибирского НИИ сельского хозяйства и торфа РАН по методу [Лурье, 1973].

Для камеральных анализов по определению содержания растворенного органического (РОУ) и неорганического (РНУ) углерода, макро-, микро- и ультрамикроэлементов пробу воды фильтровали на месте (или не позднее чем через четыре часа после отбора) через одноразовый фильтр MILLEX Filter units (0,45 мкм размер пор, 33 мм в диаметре) с использованием стерильного пластикового шприца и виниловых перчаток. Первые 20–50 мл фильтрата не использовали для анализа. Отфильтрованные образцы воды делились на две части каждая: одна подкислялась бидистиллированной азотной кислотой до концентрации 2% для анализа катионов и микроэлементов, а другую часть не подкисляли и использовали для определения РОУ, РНУ и анионов. До анализа образцы хранили в холодильнике. Концентрации РОУ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , катионов и микроэлементов были измерены в лаборатории Geoscience and Environment, University of Toulouse (Тулуза, Франция) с использованием стандартных методов, практикуемых для анализа бореальных, богатых органикой, слабоминерализованных образцов воды [Dissolved, suspended, and colloidal fluxes ... , 2010 ; Effect of permafrost thawing ... , 2011 ; Impact of western Siberia heat wave ... , 2013]. Микроэлементы были измерены с помощью масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой с точностью  $\pm 5\%$ . Неподкисленные образцы были использованы для следующих видов анализа: 1) определения кремния с молибдатом аммония на автоанализаторе AutoAnalyzer 3 (Bran & Luebbe GmbH), погрешность 2%, предел обнаружения 10 мкг/л; 2) определения содержания органического углерода методом полного сжигания растворенного органического углерода при 800°C на платиновом катализаторе с дальнейшим определением  $\text{CO}_2$  методом инфракрасной спектроскопии на приборе TOC-VCSN, SHIMADZU, погрешность 5%, предел обнаружения 0,1 мг/л; 3) измерения УФ-поглощения при 280 нм (Varicen,

Cary 50 Scan. UV-Visible) в стандартных (10 мм) кюветках; 4) определения хлоридов и сульфатов проводилось методом жидкостной хроматографии высокого разрешения в интервале 0,05–10 мг/л, на приборе DIONEX ICS-2000, погрешность 2%, предел обнаружения 0,02 мг/л.

В таблице 1.1 представлены усреднённые данные скрининговых измерений pH, электропроводности и жесткости в пробах вод бассейна р. Улу-Юл (включая как пробы воды из самой реки Улу-Юл, так и пробы воды из левобережных и правобережных притоков) за период 2014–2018 гг.

Таблица 1.1 – Общие гидрохимические показатели вод р. Улу-Юл и ее притоков, летние межени 2014–2018 гг., зимняя межень 2015 г.

Показатель	Значение	n
pH	7,0±0,1	50
$\kappa$ , $\mu\text{S}/\text{cm}$	178,1±14,5	50
Жесткость, мг-экв/л	1,7±0,1	43
<i>Примечания:</i> здесь и далее, $\kappa$ – электропроводность; $\mu\text{S}$ – микро-сименсы; мг-экв – миллиграмм-эквиваленты; данные в таблице представлены средними арифметическими и показателями неопределенности измерения в виде 95%-х доверительных интервалов; n – число наблюдений		

Из таблицы видно, что, воды р. Улу-Юл и притоков за указанный период наблюдений характеризовались нейтральной реакцией среды и сравнительно низкой электропроводностью, что, в свою очередь, указывает на низкую суммарную концентрацию электролитов в воде. По показателю жесткости воды бассейна р. Улу-Юл относятся к категории мягких вод [Гидрохимические показатели состояния ... , 2000].

Таблица 1.2 содержит результаты камеральных анализов отобранных проб воды на содержание хлоридов, сульфатов, РНУ, РОУ, макро- и микроэлементов. В данной работе мы преследовали цель дать обобщенную картину гидрохимических закономерностей, выявленных для вод исследуемого речного бассейна (без углубленного анализа). Поэтому химические компоненты, представленные в таблице 1.2, по большей части просто распределены по порядковым категориям содержания в воде.

В шестёрку абсолютно преобладающих по содержанию в воде компонентов вошли (в порядке убывания концентрации): кальций,

РНУ, РОУ, кремний, натрий и магний. При этом во всех исследованных образцах воды самые высокие величины содержания были зафиксированы для кальция и растворенного неорганического углерода.

Во вторую (по величинам содержания в воде) категорию попали (в порядке убывания концентрации): железо, калий, сульфат-ионы, марганец, сера, хлорид-ионы и стронций.

Таблица 1.2 – Распределение химических элементов и соединений по диапазонам содержания в водах р. Улу-Юл и ее притоков в летние межени 2014, 2015 гг. и зимнюю межень 2015 г.

Порядковый диапазон содержания, мг/л	Элемент, соединение
10...100	Ca (30), РНУ (22), РОУ (11), Si (11)
1...10	Na (6), Mg (6)
0,1...1	Fe, K, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Mn, S, Cl <sup>-</sup> , Sr
10 <sup>-2</sup> ...10 <sup>-1</sup>	P, Al, Ba, B
10 <sup>-3</sup> ...10 <sup>-2</sup>	Zn, Li, As, Ni, Rb
10 <sup>-4</sup> ...10 <sup>-3</sup>	Ti, Co, V, Cr, Cu, Ce, Y, Zr
10 <sup>-5</sup> ...10 <sup>-4</sup>	Nd, Mo, La, Pb, Se, Gd, U, Pr, Sb, Dy, Sm, Ge, Be, Th, Yb, Er, Ga
~ 10 <sup>-6</sup>	Nb, Hf, Cd, Eu, Ho, Sn, Tb, W, Lu, Cs, Tm, Tl, Ag, Ta
<i>Примечания:</i> в каждом диапазоне содержания элементы и соединения перечислены в порядке убывания концентрации в воде; для элементов и соединений, содержание которых в исследуемых водах превышает 1 мг/л, в скобках указаны округленные средние арифметические значения концентрации в воде	

Низкое содержание калия в исследуемых водах является одним из факторов формирования олиготрофных (по показателям минерального питания) условий произрастания в прирусловых фитоценозах. Калий входит в главную триаду макроэлементов минерального питания растений (NPK), а среднестатистические потребности растений в данном элементе характеризуются величинами примерно на два порядка превосходящими концентрации, которые были зафиксированы в отобранных образцах воды: физиологически нормальная (для поглощения корнями растений) концентрация K<sup>+</sup> в почвенном растворе – порядка 5 мг-экв/л [Amaranth nutritional properties ... , 2015].

В целом, содержание тяжелых металлов и металлоидов в исследуемых водах оказалось низким с точки зрения оценки этих элементов, как потенциальных загрязнителей. Так, концентрации в анализируемых пробах речной воды были ниже (или многократно ниже) предельно допустимых концентраций (ПДК) для цинка, мышьяка, никеля, кобальта, ванадия, хрома, меди, молибдена, свинца, кадмия [Гидрохимические показатели состояния ... , 2000], Таблица 1.2 . Но средние величины содержания железа и марганца в исследуемых образцах оказались весьма высоки, несколько превысив уровни ПДК. Это согласуется с данными, согласно которым питание малых и средних таежных рек болотными водами способствует понижению величины рН, жесткости и концентрации главных ионов в воде. При этом увеличивается содержание органики, железа и марганца [Земцов, 1998]. О высоких величинах содержания железа и марганца в водно-болотных системах Западной Сибири сообщается также в работах [Болотные системы Западной Сибири ... , 2001 ; Московченко, 2006]. Многократные случаи обнаружения высоких концентраций железа и марганца в водах рек западной Сибири отмечаются в работе Покровского О. С. с соавторами [Trace element transport ... , 2016].

Результаты сезонных измерений гидрохимических параметров вод рек Улу-Юл и Илиндук представлены в таблице 1.3. Из данных таблицы следует, что рН, электропроводность и жесткость воды для обеих исследуемых рек характеризовались выраженным сезонным трендом, направленным в сторону увеличения показателей. Так, рН в пробах воды обеих рек в первые дни после ледохода был, практически одинаковым, – 5,3 (р. Илиндук) и 5,4 (р. Улу-Юл). К концу бесснежного периода (конец октября) сдвиг рН в водах реки Илиндук составил 1,4 единицы, в водах реки Улу-Юл, – 1,6 единицы. Электропроводность в водах реки Илиндук в течение сезона наблюдений возросла примерно в 7 раз, в водах реки Улу-Юл, – в 10 раз. Жесткость воды возросла в водах обеих рек сопоставимо изменению электропроводности. Во всех исследуемых пробах содержание нитратов было ниже предела обнаружения ионометрическим методом. Динамика содержания гуминовых веществ в водах обеих рек носила нелинейный характер. Концентрация ГК в исследуемых пробах варьировала в пределах 10–45 мг/л, концентрация ФК, – 20–65 мг/л (Таблица 1.3). В Западной Сибири гуминовые вещества присутствуют в водах озер и рек, которые формируют свой состав в значительной степени за счет стока с верховых болот [Features of the elemental composition ... , 2014].

Таблица 1.3 – Сезонная динамика гидрохимических показателей вод р. Улу-Юл и р. Илиндук в весенне-осенний период 2018 г.

Дата забора пробы	Река	рН	$\kappa$ , $\mu\text{S}/\text{см}$	$\text{NO}_3^-$ , мг-экв/л	Жесткость, мг-экв/л	ГК, мг/л	ФК, мг/л
02.05.18	Илиндук	5,3±0,1	21±1	н.п.о.	0,27±0,08	19,06±2,9	29,55±4,4
	Улу-Юл	5,4±0,1	26±1	н.п.о.	0,34±0,03	23,29±3,5	30,6±4,6
27.05.18	Илиндук	6,2±0,1	32±1	н.п.о.	0,5±0,04	8,47±0,9	54,6±5,5
	Улу-Юл	6,2±0,1	30±1	н.п.о.	0,45±0,03	14,1±1,4	63,7±6,4
15.07.18	Илиндук	6,6±0,1	123±2	н.п.о.	1,4±0,03	21,0±2,1	40,8±4,1
	Улу-Юл	7,1±0,1	158±2	н.п.о.	1,5±0,05	11,0±1,1	36,2±3,6
23.08.18	Илиндук	6,8±0,1	149±6	н.п.о.	1,4±0,05	33,2±3,3	26,5±2,7
	Улу-Юл	7,2±0,1	248±8	н.п.о.	2,2±0,05	44,9±4,5	16,1±1,6
26.10.18	Илиндук	6,7±0,1	138±6	н.п.о.	0,98±0,03	17,9±1,8	22,9±2,3
	Улу-Юл	7,0±0,1	259±10	н.п.о.	1,97±0,03	9,9±1	18,1±1,8
<i>Примечание:</i> н.п.о. – ниже предела обнаружения ионометрическим методом ( $5 \cdot 10^{-2}$ мг-экв/л)							

Попадая в речные воды гуминовые вещества придают этим водам характерную коричневую окраску. Правобережные притоки р. Улу-Юл являются главными источниками поступления болотных гуминовых веществ (Рисунок 1.4).





Рисунок 1.4 – Место впадения в р. Улу-Юл малого правобережного притока – р. Кóтовка,  $57^{\circ}52'58,2''\text{С.Ш.}; 86^{\circ}24'24,5''\text{В.Д.}$  (фото А.В. Куровского)

Таким образом, во всей совокупности представленных данных, характеризующих гидрохимическую ситуацию в водах р. Улу-Юл и ее притоков, можно выделить три главных аспекта относительно влияния этих вод на растения прирусловых отмелей.

Во-первых, исследуемые воды характеризуются высокой степенью дисбаланса по содержанию макроэлементов минерального питания растений. Этот дисбаланс выражается в высоких величинах содержания катионов жесткости – кальция и магния, и, в то же время, – в очень низких концентрациях калия, фосфора и нитратного азота (макроэлементов главной агрохимической триады). Такое соотношение макроэлементов формирует олиготрофные условия минерального питания растений прирусловых участков.

Во-вторых, микроэлементный состав исследуемых вод следует признать неполноценным для питания растений. Железо, марганец, цинк, никель, бор присутствуют в водах реки Улу-Юл и ее притоков в необходимых для растений концентрациях ( $10^{-5}$ – $10^{-6}$  моль/л). По меди и молибдену наблюдается дефицит.

В-третьих, органическое вещество исследуемых вод представлено, главным образом, гуминовыми веществами – гуминовыми кислотами и фульвокислотами. В настоящее время существуют данные о возможном участии гуминовых веществ в формировании физиологических адаптаций растений к целому комплексу неблагоприятных факторов среды, включая неоптимальные условия минерального питания. Обзор основных физиологических эффектов, оказываемых гуминовыми веществами на растительный организм, приводится в следующей главе.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. РД 52.24.495-2017. Руководящий документ. Водородный показатель вод методика измерений потенциметрическим методом [Электронный ресурс]. – Введ. 2018-10-01 / Федер. гос. бюджетное учреждение "Гидрохимический институт" // КонсультантПлюс : справ. правовая система. – Версия Проф. – Электрон. дан. – М., 2018. – Доступ из локальной сети Науч. б-ки Том. гос. ун-та.
2. РД 52.24.395-2017. Руководящий документ. Жесткость воды. Методика измерений титриметрическим методом с трилоном Б [Электронный ресурс]. – Введ. 2018-10-01 / Федер. гос. бюд-

- жетное учреждение "Гидрохимический институт" // КонсультантПлюс : справ. правовая система. – Версия Проф. – Электрон. дан. – М., 2018. – Доступ из локальной сети Науч. б-ки Том. гос. ун-та.
3. Куровский А. В. Введение в биологическую ионометрию : учебно-методическое пособие / А. В. Куровский, К. А. Петровиченко, Ю. Е. Якимов. – Томск : ЦНТИ, 2013. – 23 с.
  4. Лурье Ю. Ю. Унифицированные методы анализа вод / Ю. Ю. Лурье ; под общ. ред. Ю. Ю. Лурье. – 2-е изд. – М. : Химия, 1973. – 376 с.
  5. Dissolved, suspended, and colloidal fluxes of organic carbon, major and trace elements in Severnaya Dvina River and its tributary / O. S. Pokrovsky [et al.] // Chem. Geol. – 2010. – Vol. 273. – P. 136–149.
  6. Effect of permafrost thawing on organic carbon and trace element colloidal speciation in the thermokarst lakes of western Siberia / O. S. Pokrovsky [et al.] // Biogeosciences. – 2011. – Vol. 8. – P. 565–583.
  7. Impact of western Siberia heat wave 2012 on greenhouse gases and trace metal concentration in thaw lakes of discontinuous permafrost zone / O. S. Pokrovsky [et al.] // Biogeosciences. – 2013. – Vol. 10. – P. 5349–5365.
  8. Гидрохимические показатели состояния окружающей среды / Т. В. Гусева [и др.] // Справочные материалы. – М., 2000. – 148 с.
  9. Amaranth nutritional properties assessment based on potassium and nitrate concentration in tissues / A. V. Kurovsky [et al.] // Bioscience, Biotech. Res. Asia. – 2015. – Vol. 12 (3). – P. 2161–2166.
  10. Земцов А. А. Болота Западной Сибири – их роль в биосфере / под ред. А. А. Земцова ; отв. ред. А. В. Мезенцев – Томск : ЦНТИ. – 1998. – 72 с.
  11. Болотные системы Западной Сибири и их природоохранное значение / О. Л. Лисс ; под ред. В. Б. Куваева. – Тула : Гриф и К°, 2001. – 584 с.
  12. Московченко Д. В. Биогеохимические особенности верховых болот западной Сибири // География и природные ресурсы. – 2006. – № 1. – С. 63–70.

13. Trace element transport in western Siberian rivers across a permafrost gradient / O. S. Pokrovsky [et al.] // *Biogeosciences*. – 2016. – Vol. 13. – 1877–1900.
14. Features of the elemental composition of plants of northern Western Siberian palsas / R. M. Manasyrov [et al.] // *Int. J. Env. Stud.* – 2014. – Vol. 71. – № 5. – P. 678–684.