

**В. А. Даувальтер**

**ГЕОЭКОЛОГИЯ  
ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ОЗЕР**

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО РЫБОЛОВСТВУ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
"МУРМАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ"  
УЧРЕЖДЕНИЕ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЭКОЛОГИИ СЕВЕРА  
КОЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

В. А. Даувальтер

ГЕОЭКОЛОГИЯ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ОЗЕР

Мурманск  
2012

УДК 550.4 (471.21)

ББК 26.222.6

Д 21

**Рецензенты:**

*Жиров В. К.*, член-корреспондент РАН, доктор биологических наук;

*Маслобоев В. А.*, доктор технических наук

**Даувальтер, В. А. Геоэкология донных отложений озер / В. А. Даувальтер. – Мурманск : Изд-во МГТУ, 2012. – 242 с. : ил.**

**ISBN 978-5-86185-655-3**

Описываются физические, химические, биологические и антропогенные факторы формирования донных отложений озер Мурманской области. Донные отложения озер депонируют загрязняющие вещества, поэтому могут рассматриваться в качестве информативного показателя качества вод и, одновременно, источника вторичного загрязнения поверхностных вод. Особое внимание уделяется методологическому подходу отбора проб, планированию сети отбора и количества проб. Дано описание современного оборудования для отбора проб донных отложений, взвешенных веществ, поровых вод, а также физических и химических параметров донных отложений и современных методов их определения.

Для оценки геоэкологического состояния поверхностных вод предложены три подхода: биодоступности, предельно допустимых концентраций (ПДК) и фоновых значений элементов. В первом подходе для выявления биодоступной фракции устанавливаются концентрации элементов в донных отложениях после обработки определенным реагентом. Во втором подходе по соотношению между концентрациями металлов в воде и донных отложениях и стандартизированным значениям ПДК в воде предложены значения ПДК для донных отложений водоемов Европейского Севера. В третьем подходе рассчитываются индексы экологической опасности загрязнения по соотношению содержания определенного элемента или соединения в поверхностных и фоновых донных отложениях.

Монография может представлять интерес для научных работников, специалистов в области изучения пресноводных экосистем, работников природоохранных служб, а также студентов экологических факультетов.

*Печатается по решению Ученого совета  
Мурманского государственного технического университета*

© Мурманский государственный  
технический университет, 2012  
© Институт проблем промышленной  
экологии Севера КНЦ РАН, 2012  
© В. А. Даувальтер, 2012

**ISBN 978-5-86185-655-3**

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	6
<b>ЧАСТЬ 1. ФАКТОРЫ ФОРМИРОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ОЗЕР</b> .....	14
<b>ГЛАВА 1. ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ОЗЕР</b> .....	14
<b>ГЛАВА 2. ФИЗИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ</b> .....	24
2.1. Гранулометрический состав .....	25
2.2. Химический анализ донных отложений с различным гранулометрическим составом .....	27
2.3. Влияние гранулометрического состава на концентрации элементов .....	30
2.4. Сравнение образцов с подобным валовым химическим составом и различным распределением гранулометрического состава .....	31
2.5. Площадь поверхности частиц донных отложений .....	33
2.6. Влияние площади удельной поверхности донных отложений на концентрацию микроэлементов .....	35
<b>ГЛАВА 3. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ</b> .....	36
3.1. Емкость катионного обмена.....	38
3.2. Основные коллекторы микроэлементов в донных отложениях .....	40
3.3. Окислы и гидроокислы железа и марганца.....	41
3.4. Глинистые минералы.....	42
3.5. Органический материал.....	43
<b>ГЛАВА 4. БИОЛОГИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ</b> .....	45
4.1. Аккумуляция элементов и соединений гидробионтами .....	45
4.2. Накопление элементов гидробионтами в водоемах Кольского полуострова .....	48
<b>ГЛАВА 5. ОТНОСИТЕЛЬНОЕ РАНЖИРОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ ФАКТОРОВ, ВЛИЯЮЩИХ НА ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ</b> .....	49
<b>ГЛАВА 6. АНТРОПОГЕННЫЕ ФАКТОРЫ</b> .....	50
6.1. Загрязнение водоемов сточными водами предприятий горнопромышленного комплекса .....	51
6.2. Характеристика аэротехногенного загрязнения водосборных бассейнов тяжелыми металлами и кислотными соединениями .....	56
6.3. Характеристика нагрузки органических и биогенных веществ .....	62

<b>ЧАСТЬ 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКОГО И ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ПРИ ОЦЕНКЕ ГЕОЭКОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ВОДОЕМОВ.....</b>	<b>64</b>
<b>ГЛАВА 1. МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ОТБОРУ ПРОБ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ.....</b>	<b>64</b>
<b>ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ОТБОРА ПРОБ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ.....</b>	<b>67</b>
2.1. Оборудование для отбора проб донных отложений.....	67
2.2. Планирование сети отбора проб донных отложений.....	73
2.3. Планирование количества проб донных отложений.....	75
2.4. Формула для расчета количества проб донных отложений.....	76
2.5. Разделение колонки донных отложений на слои.....	79
2.6. Седиментоуловители.....	84
2.7. Отбор проб поровых вод.....	88
2.8. Пример отбора проб поровых вод, взвешенных частиц и донных отложений в оз. Имандра (Кольский полуостров).....	93
<b>ГЛАВА 3. ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ.....</b>	<b>95</b>
3.1. Основные понятия и единицы представления концентраций элементов и соединений в донных отложениях.....	95
3.2. Физические параметры донных отложений.....	98
3.3. Химические параметры донных отложений.....	105
3.4. Методика пробоподготовки и химического анализа взвешенных частиц и донных отложений.....	129
<b>ЧАСТЬ 3. ОЦЕНКА ГЕОЭКОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ИССЛЕДОВАНИЙ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ.....</b>	<b>136</b>
<b>ГЛАВА 1. ХИМИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К ОЦЕНКЕ КАЧЕСТВА ПРЭСНОВОДНЫХ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ.....</b>	<b>136</b>
1.1. Подход фоновых значений.....	136
1.2. Подход биодоступности металлов.....	142
1.3. Подход предельно допустимых концентраций (ПДК) металлов.....	142
<b>ГЛАВА 2. БИОЛОГИЧЕСКАЯ ДОСТУПНОСТЬ ЭЛЕМЕНТОВ, НАКОПЛЕННЫХ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ.....</b>	<b>143</b>
2.1. Никель.....	145
2.2. Медь.....	146
2.3. Цинк.....	147
2.4. Марганец.....	149
2.5. Железо.....	150
2.6. Натрий.....	151
2.7. Калий.....	152

<b>ГЛАВА 3. ПРЕДЕЛЬНО ДОПУСТИМЫЕ КОНЦЕНТРАЦИИ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ ПРЭСНОВОДНЫХ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ.....</b>	<b>153</b>
<b>ГЛАВА 4. КОНЦЕНТРАЦИИ МЕТАЛЛОВ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ, ОРГАНАХ И ТКАНЯХ СИГОВЫХ РЫБ. ПАТОЛОГИИ РЫБ .....</b>	<b>156</b>
4.1. НИКЕЛЬ.....	157
4.2. МЕДЬ .....	160
4.3. ЦИНК .....	163
4.4. МАРГАНЕЦ.....	166
4.5. КОБАЛЬТ.....	168
4.6. СТРОНЦИЙ.....	169
4.7. АЛЮМИНИЙ.....	171
<b>ГЛАВА 5. КОЭФФИЦИЕНТ И СТЕПЕНЬ ЗАГРЯЗНЕНИЯ.....</b>	<b>173</b>
<b>ГЛАВА 6. КОЭФФИЦИЕНТ ТОКСИЧНОСТИ .....</b>	<b>181</b>
<b>ГЛАВА 7. КОЭФФИЦИЕНТ И ИНДЕКС ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ОПАСНОСТИ..</b>	<b>189</b>
<b>ГЛАВА 8. ОБОСНОВАНИЕ ПРИМЕНИМОСТИ СЕДИМЕНТОЛОГИЧЕСКОГО ПОДХОДА ДЛЯ ОЦЕНКИ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД.....</b>	<b>197</b>
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....</b>	<b>206</b>
<b>ЛИТЕРАТУРА .....</b>	<b>216</b>

## ВВЕДЕНИЕ

Проблема изменения природного круговорота элементов под влиянием антропогенного воздействия является одной из самых важных в современных вопросах охраны окружающей среды и экологии. Преобразования химического состава поверхностных слоев земной коры в последнее время происходят в масштабах, сравнимых с геологическими процессами. Под влиянием техногенных факторов протекают химические реакции, которые изменяют природные геохимические циклы элементов. Уже в 1934 г. А. Е. Ферсман отмечал стремительный рост элементов (примерно в 100 раз за первые 30 лет XX века). Отвалы горных пород и хвостохранилища, шахтные и карьерные воды, стоки, отходы и атмосферные выбросы обогатительных и металлургических предприятий являются источниками техногенной миграции ряда элементов, токсичных в повышенных концентрациях для живых организмов.

Как известно, водоемы служат коллекторами всех видов загрязнения. Донные отложения накапливают "сведения" о потоках элементов в биосфере в историческом срезе [Forstner, Wittmann, 1979; Melnikov, 1991]. Они являются важным источником информации о климатических, геохимических, экологических условиях, существовавших на водосборе и в самом водоеме, позволяют оценить современное экологическое состояние воздушной и водной среды.

Значительный вклад в выявление закономерностей формирования химического состава и изучение форм миграции элементов в воде и донных отложениях внесли работы У. Ферстнера и Г. Уиттманна [Forstner, Wittmann, 1979], П. Н. Линника и Б. И. Набиванца [1986], П. Н. Линника [1999], Дж. В. Мура и С. Рамамурти [1987], А. И. Денисовой и др. [1986], А. М. Никанорова и А. В. Жулидова [1991], В. Ф. Бреховских [1988, 1998, 1999], Е. В. Веницианова и Р. Н. Рубинштейна [1983], Е. В. Веницианова [1998], А. В. Евсеева и Т. М. Красовской [1996].

Экологическая опасность элементов в водных экосистемах, их токсичные для организмов свойства во многом определяются формами нахождения, способностью к комплексообразованию и биодоступностью в конкретных условиях природных водоемов.

Геохимические процессы седиментогенеза исследованы Н. М. Страховым, А. П. Лисицыным, Ю. А. Богдановым, Ю. П. Хрустальевым, но это касалось, главным образом, океанов и морей. Работы в этом направлении проводились также и на крупнейших озерах России: Байкале (Лимнологический институт СО РАН), Ладожском и Онежском [Семенович, 1966, 1973]. Значительный вклад в изучение поверхностных вод и донных отложений Европейской Субарктики России внесен сотрудниками Института географии РАН [Федорова, 1964], Московского университета [Евсеев, Красовская, 1996], Института озероведения РАН [Большие озера..., 1976; Озера различных ландшафтов..., 1974], Института биологии Коми НЦ РАН [Зверева, 1969; Власова, 1988], ИППЭС КНЦ РАН [Моисеенко и др., 1996, 1997; Кашулин и др., 2005, 2007].

Регионы Европейской Субарктики имеют специфические особенности формирования химического состава поверхностных вод и донных отложений озер. Поведение техногенно внесенных веществ в высоких широтах отличается в силу климатических и ландшафтно-географических особенностей, а их токсичные свойства проявляются более активно в низкоминерализованных и низкотемпературных водах вследствие низкой скорости массо-энергетического обмена и более бедного видового состава водных экосистем Субарктики по сравнению с таковыми умеренных широт [Моисеенко, 1997].

Более чем полувековая эксплуатация богатых и уникальных месторождений полезных ископаемых (медно-никелевых, железных, апатитонефелиновых, редкоземельных руд, угольных и нефтегазовых) на территории Европейской Субарктики привела к сложной экологической обстановке.

В последние годы все большую актуальность приобретают исследования донных отложений пресноводных систем. Так, в последнее десятилетие проводятся работы над проектами IGBP – PAGES – PEP III (Pole – Equator – Pole) – полюс – экватор – полюс для Европы и Африки и Focus II проекта CAPE (Circumpolar paleoenvironment) – циркумполярная среда в прошлом. С марта 2007 по март 2009 гг. проводился Международный полярный год – International Polar Year (IPY), организованный Международным советом по науке и Всемирной метеорологической организацией. Международный полярный год – это большая научная программа, сосредоточенная на исследованиях Арктики и Антарктики. Чтобы иметь полный и равный охват в Арктике и Антарктике, IPY проводился в течение двух полных ежегодных циклов с марта 2007 до марта 2009 гг. В рамках IPY велись исследования по более 200 проектам, в которых участвовали тысячи ученых из 60 стран.



Проекты в рамках ИРУ изучали широкий диапазон физических, биологических и социальных тем, связанных с проблемами Арктики и Антарктики. Все эти программы, в том числе ИРУ, направлены на изучение глобальных изменений окружающей среды, включая изменение климата и загрязнение. Одним из основных направлений является исследование донных отложений с целью поиска новых подходов к оценке качества поверхностных вод. Для этого необходимо знание процессов и факторов формирования их химического состава.

В представленной монографии описываются естественные (физические, химические, биологические) и антропогенные факторы формирования донных отложений озер Европейской Субарктики, а также устанавливаются источники поступления элементов и их соединений в водные объекты.

В большинстве водных систем концентрации элементов в верхних слоях донных отложений намного выше, чем концентрации элементов, растворенных в водной толще. Следовательно, невозможно получить достоверные результаты по распределению, геохимической миграции и доступности для живых организмов элементов и веществ, находящихся в водных объектах (толще воды и донных отложений), и определить или предсказать их влияние на окружающую среду посредством только отбора проб воды.

Основной целью большинства исследований, связанных с химической оценкой качества вод, является описание или оценка существующих условий окружающей среды и попытка идентифицировать источник (или источники) загрязняющих веществ. Важной целью является также попытка предсказать или определить потенциальное экологическое действие веществ, находящихся в водных объектах, на гидробионты. Для достижения вышеназванных целей необходимо решение таких задач, как определение биодоступности, расположение мест осаждения химических веществ и потенциального токсичного действия этих веществ.

Исторически сложилось так, что оценка содержания элементов в водных системах проводилась только на основании анализа образцов воды. Она включала определение общих и растворенных концентраций элементов и соединений посредством отбора и анализа соответственно нефльтрованной и фильтрованной воды. Концентрации взвешенных веществ (взвеси, сестон) определялись по разнице между общими и растворенными концентрациями. Естественно, что при таком подходе достоверность результатов химических анализов взвешенных веществ вызывает сомнение. Качество воды определялось на основе концентраций различных веществ, обнаруженных

в растворе [Feltz, 1980]. Однако в большинстве водных систем концентрации тяжелых металлов во взвешенных веществах и в верхних слоях донных отложений намного выше, чем концентрации веществ, растворенных в водной толще. Тесная связь некоторых тяжелых металлов (например, As, Cd, Hg, Pb, Zn) с сестоном и донными отложениями означает, что распределение, геохимическая миграция и доступность этих элементов для гидробионтов не могут быть правильно оценены только посредством отбора проб воды и анализа растворимой фазы.

Донные отложения являются хранилищами многих тяжелых металлов и поэтому должны быть тщательно исследованы при оценке качества воды водоемов, которые предполагается использовать, например, для питьевого водоснабжения или рыбозаведения. Это объясняется следующим:

– во-первых, участки накопления ненарушенных донных отложений водоемов фиксируют все изменения геохимических условий на территории водосбора. Если будет обнаружен достаточно большой и стабильный участок накопления донных отложений, это позволит исследователю изучать изменения геохимических условий во времени, установить фоновые уровни, с которыми можно будет сравнивать и сопоставлять существующие условия;

– во-вторых, под влиянием изменения физико-химических условий окружающей среды (например, pH, Eh, содержания растворенного кислорода, бактериальной активности) связанные с донными отложениями элементы могут переходить в водную толщу, поступать в пищевую цепь и оказывать существенное влияние на окружающую среду;

– в-третьих, некоторые относительно инертные или безвредные для окружающей среды неорганические вещества могут разрушаться или реагировать с другими, образуя растворимые и потенциально токсичные формы (например, переход элементарной ртути в метил ртути);

– в-четвертых, донные отложения могут рассматриваться как один из главных источников загрязнения водной среды. Следовательно, их необходимо исследовать для определения путей потенциальной геохимической миграции загрязняющих веществ. Под влиянием изменения гидрологических условий (например, сильный шторм или весеннее половодье) вероятность загрязнения водных объектов за счет аккумулированных в донных отложениях соединений может увеличиться; это загрязнение может привести к значительному негативному воздействию на гидробионты и, в конечном счете – на человека.

Все вышесказанное свидетельствует о том, что сведения о донных отложениях, как и данные о концентрациях элементов и веществ в растворенной и взвешенных формах, необходимы для понимания того, какое влияние они оказывают на качество воды. В результате использования этих данных можно установить источники поступления загрязняющих веществ (в том числе тяжелых металлов), изучить их миграции и определить потенциальное токсичное действие (в повышенных концентрациях) на водные организмы. Данные о химическом составе донных отложений необходимы также для моделирования процессов переноса загрязняющих веществ в водных системах и окружающей среде в целом, для оценки геохимических циклов и установления доступности различных элементов в экологической системе.

В настоящее время в России отсутствуют стандартные методы исследования химического состава донных отложений, начиная с отбора и заканчивая химическим анализом и оценкой экологического состояния водных объектов по результатам исследования донных отложений.

Поэтому целью данной монографии является также систематизация имеющейся литературы по методике исследования химического состава донных отложений, включая отбор, первичную обработку, пробоподготовку и химический анализ донных отложений, для оценки качества поверхностных вод.

В российской научной литературе практически отсутствуют интегральные показатели, описывающие комплексное загрязнение донных отложений и определяющие потенциальную экологическую опасность для гидробионтов, создаваемую загрязняющими веществами, находящимися в водной системе в различных формах.

Донные отложения являются хранилищем физических и химических продуктов разрушения широкого круга химических веществ. Внимание к химическим веществам, сорбируемым донными отложениями, связано с тем, что многие промышленные водные виды и организмы проводят большую часть жизненного цикла внутри или на поверхности донных отложений водоемов. В монографии фокусируется внимание на оценке состояния донных отложений, которые являются вторичным источником загрязнения водных экосистем. В то же время донные отложения являются средой обитания донных организмов (бентоса), снабжают их питательными веществами, необходимыми для жизнедеятельности. Донные отложения запасают биогенные элементы, которые впоследствии при смене физико-химических условий и наличии градиента концентраций возвращаются в водную толщу.

Вследствие того, что донные отложения являются как переносчиками, так и потенциальными источниками загрязняющих веществ в водных системах, перемещаясь в почвы, они могут влиять на качество подземных вод и сельскохозяйственных продуктов. Загрязняющие вещества не всегда закрепляются донными отложениями. Изменение физико-химических условий, влияющих на биодоступность и миграцию по пищевой цепи токсичных химических веществ, может способствовать их ремобилизации. Если концентрации загрязняющих веществ, находящихся в растворенной форме, низкие, то большее влияние на водные организмы оказывают вещества, закрепленные в донных отложениях. Главной предпосылкой при разработке программ по охране качества вод должно быть ограничение поступающих в водные объекты загрязняющих веществ, представляющих опасность для водных экосистем. Этот подход, включая геохимический мониторинг загрязняющих веществ и физико-химических и биохимических процессов в водных экосистемах, может применяться и для донных отложений.

Новые подходы для характеристики экологического состояния поверхностных вод требуют стандартизованных руководств, позволяющих оценить качество донных отложений. Критерии оценки качества донных отложений устанавливаются на основании следующих положений [Di Toro et al., 1991; Förstner et al., 1994]:

1. В отличие от водной фазы, характеризующейся сильной временной изменчивостью, донные отложения накапливают загрязняющие вещества в течение длительного времени, в то же время химическому составу донных отложений свойственна значительно бóльшая пространственная изменчивость.

2. При определении качества вод загрязняющие вещества, аккумулярованные в донных отложениях, также должны приниматься в расчет.

3. При оценке качества донных отложений применяются относительно простые и не требующие больших финансовых затрат методы исследования донных отложений, обеспечивающие информацией за достаточно короткий период времени.

4. Возможно объединение критериев оценки качества донных отложений с существующими методиками определения степени загрязнения поверхностных вод, так как числовые критерии для оценки качества донных отложений могут быть применены к любым химическим веществам.

Первая попытка разработки стандартных методов и критериев оценки влияния загрязняющих веществ, накопленных в донных отложениях, на окру-

жающую среду была предпринята Агентством по охране окружающей среды США (USEPA). Первые обзорные публикации [JRB-Associates, 1984; Battelle..., 1985; Adams et al., 1992] наметили пять подходов для более тщательного рассмотрения данного вопроса. Дальнейшие дискуссии привели к дифференциации биологических и химических числовых методов (например, [Charman et al., 1987]. К настоящему времени в методах оценки качества донных отложений достигнут значительный технический прогресс.

В данной монографии рассмотрены современные подходы и методы оценки экологического состояния поверхностных вод по результатам исследований химического состава донных отложений применительно к природным условиям Европейского Севера. Эти подходы и методы могут использоваться практически на всей территории России. Автор надеется, что предложенные им разработки будут применяться на практике его учениками, а также другими геоэкологами, экологами, геологами, геохимиками, гидрохимиками, гидрологами.

Немного хотелось бы остановиться на том, почему данная работа названа "Геоэкология донных отложений озер". Некоторыми учеными, например М. К. Бахтеевым [2001], геоэкология рассматривается как междисциплинарное направление наук о Земле, объединяющее все знания об экологических проблемах геосфер. Объектом и предметом исследований геоэкологии в таком понимании являются географическая оболочка и геологическая среда и их экологические функции. Термин "геоэкология" в данном случае заменяется термином "экология геосфер".

В простейшем случае корень "гео" как бы представляет неживую природу, в то время как корень "эко" обозначает ее живую природу. В этом смысле комбинация "геоэко" фактически отражает единство неживой и живой природы. Донные отложения как раз и представляют собой единство живой и неживой природы, потому что они состоят не только из минеральных, но также из органических веществ. И в то же время их населяют многочисленные живые организмы, начиная с микроорганизмов, фито- и зообентоса и заканчивая рыбами-бентофагами, которые питаются организмами, обитающими в донных отложениях.

Материал, образующий донные отложения озер, поступает из водной толщи и приносится как с территории водосбора (аллохтонный), так и образуется в самом озере (автохтонный). В то же время донные отложения

в результате дальнейших преобразований и диагенетических процессов образуют осадочные горные породы. Поэтому донные отложения водоемов (в том числе и озер) можно рассматривать как связующее звено между гидро- и литосферой.

Донные отложения озер могут рассматриваться и как своего рода геосфера, так же как и гидросфера в узком понимании – прерывистая поверхностная оболочка, состоящая из воды морей и океанов, поверхностных водоемов и твердой воды (снега и льда) суши. А там, где существуют все эти составные части гидросферы, там существуют и донные отложения (за исключением, может быть ледников, хотя и там существуют свои донные отложения – моренные). Поэтому в этом смысле можно выделить еще одно из направлений геоэкологии – геоэкологию донных отложений озер.

## **ЧАСТЬ 1. ФАКТОРЫ ФОРМИРОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ОЗЕР**

### **ГЛАВА 1. ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ОЗЕР**

Формирование донных отложений озер происходит в результате сложного взаимодействия разнообразных процессов: климатических, гидрологических, механических, физических, химических, биологических и других, протекающих во времени как на водосборной площади, так и в самом озере. Эта совокупность процессов, ответственная за образование донных отложений в озерах, может быть представлена в виде следующей последовательности [Тарновский, 1980]:

1. Выветривание горных пород на водосборе и подготовка их вещества к миграции.

2. Смыв, выдувание и перенос продуктов выветривания с мест мобилизации потоками талых и дождевых вод и ветром.

3. Отделение растворов от взвесей и переносимых по дну водотоков обломков и перемещение их к озеру с разными скоростями.

4. Взаимодействие и перемешивание этого материала с составными частями почв и рыхлых образований и частичное отложение некоторой части этой смеси на пути миграции.

5. Поступление в озеро и распределение этих сложных органоминеральных продуктов окружающего ландшафта по площади водоема в зависимости от их размеров, свойств и внутренних особенностей озера.

6. Взаимодействие поступающего материала с водой и органическим веществом, перемешивание и присоединение его к общей массе автохтонных продуктов.

7. Окончательное осаждение этой сложной смеси аллох- и автохтонных веществ на дно озера в соответствии с существующими здесь физико-химическими, гидродинамическими и гидробиологическими условиями.

8. Постепенное погребение поступающих на дно веществ под все новыми порциями оседающего материала, непрерывно преобразующегося под воз-

действием специфической иловой микрофлоры и хемоавтотрофных микроорганизмов.

9. Последующее диагенетическое изменение и преобразование захороненных осадков в осадочную породу.

Ландшафт всегда оказывает определяющее влияние на характер и интенсивность этих процессов. Впервые на эту важную зависимость обратил внимание В. В. Алабышев [1932] и на основе учения В. В. Докучаева о зонах природы пришел к важному научному выводу о зональности озерных осадков. Позднее Н. М. Страхов [1945] указал на необходимость обязательного учета зависимости осадочных процессов от физико-географических (климатических) условий. Это положение является основой развитого им сравнительно-литологического метода. В 1956 г. Н. М. Страхов выдвигает идею о четырех различных типах литогенеза: ледовом, гумидном, аридном и вулканогенно-осадочном.

Главнейшими факторами, определяющими характер и интенсивность географических процессов (выветривание, почвообразование, сток, жизнедеятельность биоценозов и т. д.), А. Г. Исаченко [1965] называет количество тепла, света и активной влаги, которые являются причиной зональности других компонентов ландшафтов. Указанные закономерности в первую очередь связаны с изменением количества и соотношения тепла и влаги, поступающих на дневную поверхность, а также с геолого-тектонической обстановкой [Таргульян, 1967]. На земной поверхности выделены четыре варианта возможных сочетаний тепла и влаги (климатов): холодный аридный, холодный гумидный, жаркий аридный, жаркий гумидный.

Территория Севера европейской части России относится к холодной гумидной зоне.

Особенностью гумидных ландшафтов является значительное избыточное увлажнение, т. е. сумма выпадающих за год атмосферных осадков всегда больше испаряемости. Это обстоятельство, как подчеркивает Н. М. Страхов [1963], имеет принципиальное значение, так как вода в гумидных ландшафтах проявляет ряд специфических и весьма благоприятных с седиментологической точки зрения свойств.

Во-первых, вода легко подвижна, текуча, что позволяет воде не только перемещаться в ландшафтах под воздействием гравитационных сил, но и транспортировать находящиеся в воде твердые мелкодисперсные взвеси



и передвигать крупные обломки горных пород и минералов по дну водотоков. При этом вода производит механическую дифференциацию перемещаемых частиц по удельному весу и размерам.

Во-вторых, при движении вода воздействует на различные минеральные и органические вещества, растворяет их и образует сложные истинные и коллоидные растворы. Таким образом, с помощью воды происходят многочисленные химические и физико-химические процессы [Алекин, 1966].

В-третьих, вода является средой обитания живых организмов, жизнедеятельность которых дает начало качественно новым химико- и физико-биологическим процессам, активно воздействующим на минеральные компоненты, находящиеся в ней.

Миграция вод и их взаимодействие с различными компонентами ландшафтов приводит к определенному физико-химическому выветриванию горных пород и почвогрунтов, к мобилизации и энергичному выносу из них водорастворимых соединений и разных по размеру частиц органических и минеральных веществ [Страхов и др., 1954]. Постоянный приток пресных вод (например, атмосферных осадков) уменьшает минерализацию вод в зоне выветривания и почвенных вод. Живое вещество, общая масса и роль которого здесь весьма велики, способствует поступлению в ландшафты большого количества органических соединений, имеющих кислую реакцию и высокую подвижность, и заметно влияет на характер мигрирующих веществ. Органические вещества, перемещиваясь с водными растворами и частично растворяясь в них, в конечном итоге приводят к общему "подкислению" вод. Вследствие этого в гумидных ландшафтах обычно наблюдается кислая или слабокислая реакция среды, а также отсутствие в ней карбонатов и легкорастворимых солей.

Разрушение, растворение и вынос осадочного материала с водосборных площадей гумидных ландшафтов происходит обычно стадийно, на что впервые указал Б. Б. Польшов [1934]. По мнению Н. М. Страхова [1963], в многокомпонентных горных породах, содержащих большие количества силикатных, алюмосиликатных и карбонатных минералов, можно наметить две резко отличающиеся стадии химического выветривания — щелочную (начальную) и кислую (более позднюю).

На начальной стадии из пород выносятся все легкорастворимые соли — сульфаты, хлориды и карбонаты щелочных и щелочноземельных металлов.

Одновременно происходит гидролиз силикатов и алюмосиликатов, вымывание и переход в воду извлеченных из них оснований. В связи с этим рН воды и суспензий растет, а с увеличением щелочности возрастает растворимость и количество выносимого из пород кремния. В то же время подвижность железа, алюминия и титана в щелочных условиях резко уменьшается. Они осаждаются в путях миграции воды, и остаточные продукты выветривания обогащаются ими.

На второй, более поздней, стадии, когда заметно уменьшается содержание в воде щелочных и щелочноземельных элементов и начинает проявляться действие живого вещества, продолжается разрушение алюмосиликатов и вынос всех оснований и кремния, становятся подвижными и начинают мигрировать труднорастворимые соединения алюминия, железа, марганца и титана. Кроме того, в эту стадию, когда выветривание длительно существует во времени и хорошо развито, из пород начинают мигрировать, хотя и с разной скоростью, практически все химические элементы.

В современных гумидных ландшафтах характерно проявление ряда принципиальных особенностей, среди них можно отметить следующие [Таргульян, 1967]:

- 1) кислая реакция ортоэлювия, под которым понимается толща рыхлых продуктов массивно-кристаллических силикатных пород, изверженных и глубокометамофизованных;
- 2) выщелочность;
- 3) относительное обогащение ортоэлювия алюминием, железом и титаном на фоне высокой подвижности оснований и кремния;
- 4) типоморфное влияние глинистых минералов, гидроокислов и органоминеральных соединений алюминия и железа в рыхлой толще.

Общая геохимическая подвижность химических элементов на водосборе определяется соотношением количественного содержания их атомов в обломках и грубой взвеси, коллоидных и истинных растворах. Форма миграции химического элемента тесно связана с существующими на водосборе условиями, формами нахождения элементов в местных горных породах и почвогрунтах, со способностью к их разрушению в данной обстановке и индивидуальными химическими свойствами элементов [Страхов, 1968]. Чем больше атомов данного элемента концентрируется в истинном растворе и тонкодисперсной фазе, тем он геохимически подвижнее другого,

у которого большая доля атомов из их общего количества содержится в фазе грубых взвесей и обломков.

Достигнув озера, весь аллохтонный материал попадает в совершенно новые условия, отличающиеся от условий на водосборе. При благоприятных гидродинамических условиях этот материал может разноситься по всей акватории озера, смешиваясь с ранее поступившим сюда веществом и с органическими продуктами, которые образовались в самом водоеме. Одновременно с этим происходит механическая и химическая дифференциация этого материала, а также химико-биологическое осаждение растворенных химических соединений с образованием труднорастворимых фаз, которые постепенно погружаются на дно озера и образуют озерные осадки. Химико-биологическое осаждение материала происходит одновременно с механическим осаждением, поэтому то количество коллоидных частиц и компонентов растворимой части, которое может осесть в водоеме при существующих физико-химических условиях, осаждается и захороняется в осадке в те же сроки, что и материал грубых взвесей соответствующих размеров [Страхов, 1963]. Распределение на дне водоема терригенного материала и большей части химико-биогенных продуктов происходит в соответствии с законом механической седиментации [Страхов, 1971]. В то же время на процесс сорбции и осаждения материала большое влияние оказывают и физико-химические (окислительно-восстановительные) условия [Веницианов, Рубинштейн, 1983].

Идеальная схема распределения гранулометрических типов осадков в водоемах предполагает такое течение процессов сортировки и механического осаждения материала, при котором от периферии бассейна к его центру идет постепенное уменьшение размера частиц, слагающих осадки [Страхов и др., 1954]. Согласно этой схеме, у самого берега водоема осаждается грубо- и крупнозернистый материал (гравий и пески), далее отложения преимущественно алевритовой фракции (0.10–0.01 мм), ближе к центру водоема – более тонкозернистые, сначала грубопелитовые (0.01–0.001 мм), затем тонкопелитовые илы и глинистые илы (размер частиц < 0.001 мм).

Л. Хокансон (Håkanson, 1984) выделяет следующие зоны распределения гранулометрического состава донных отложений в пределах ложа озера:

1. Зона аккумуляции, в которой преобладает мелкодисперсный материал (глинистые илы) с размерами частиц менее 0.001 мм, которые осаждаются постоянно в этих участках.

2. Транспортная зона, где происходит непродолжительное осаждение мелкодисперсных частиц и агрегатов, т. е. где периоды аккумуляции (часто довольно длинные в течение зимы и лета) сменяются периодами повторного взвешивания и переноса осадков (в основном короткой продолжительностью в связи с сезонными переворотами воды или штормами).

3. Зона эрозии, где не наблюдается осаднения мелкодисперсного материала.

Зона эрозии наиболее типична для мелководных участков и характеризуется твердыми и консолидированными осадками из обнажений коренных пород, а также песками и глянциальными глинами.

В зоне транспорта донные отложения очень изменчивы и представлены осадками с различным гранулометрическим составом – от песка до рыхлого ила.

Осадки аккумуляционных территорий сравнительно рыхлые, мягкие, с высокой влажностью и содержанием органического материала, а в случае антропогенных нагрузок на водоем – с большими концентрациями загрязняющих веществ.

Вышеупомянутое зонирование донных отложений вызвано повторным взмучиванием частиц донных отложений из более мелководных участков и "эффектом воронки" (рис. 1).

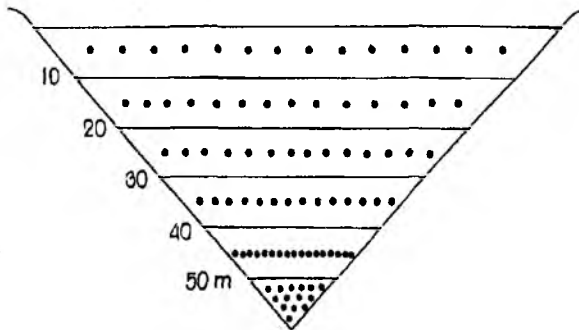


Рис. 1. Морфометрический "эффект воронки" осаждения мелкодисперсных частиц в озерах [Rognerud, Fjeld, 1990]

Седиментация наиболее тяжелых частиц происходит относительно быстро. Они распространяются по всему озеру, но наибольшая скорость

седиментации наблюдается вблизи устьев втекающих ручьев и рек. Мелкие частицы, осевшие в мелководных частях, затем вновь переходят во взвеси и осаждаются на более глубоких участках. Таким образом, происходит продолжительная размерная сортировка самых мелких частиц из зон эрозии и транспорта в зону аккумуляции, в самые глубокие части озера. Кроме того, вследствие высокого сродства мелкодисперсных частиц с тяжелыми металлами, глубина озера является важным фактором, когда определяется степень загрязнения озера тяжелыми металлами.

Процесс механического осаждения материала может становиться весьма сложным и противоречивым, так как на его течение заметное влияние оказывает совокупность факторов, характеризующих особенности каждого лимнологического комплекса: размеры и конфигурация водного зеркала водоема, рельеф и глубины дна, гидродинамический режим, энергетическая мощность стоковых течений, питающих бассейн веществом, физико-химические параметры придонного слоя воды, состав биоценозов, их общая биомасса, ежегодная продукция и т. д. Поэтому в зависимости от степени влияния этих факторов на процессы механического осаждения в каждом водоеме можно наблюдать определенные отличия от общей схемы, что весьма убедительно и наглядно было продемонстрировано в работах Н. М. Страхова [1963, 1971].

Максимальные мощности осадков приходятся на центральные котловины, к берегам они постепенно убывают. На подводных выступах горных пород мощности осадков заметно уменьшаются, а в депрессиях дна могут значительно возрастать (иногда в несколько раз по сравнению со средней мощностью). Как было отмечено Н. М. Страховым [1963], в связи с тем, что у малых озер сравнительно небольшие глубины и незначительная гидрохимическая активность, поступающий с их водосборов вследствие активного химического выветривания материал оседает на дно, почти не подвергаясь сортировке и переработке, и накопление тонкозернистых осадков смещается на все меньшие глубины, ближе к берегу.

Химический состав донных отложений связан с особенностями их вещественного и минералогического состава и свойств и должен отражать эти различия в изменчивости концентраций макро- и микроэлементов. Однако до сих пор не выявлены общие закономерности пространственного распределения концентраций различных химических элементов в донных отложе-

ниях озер, в частности гумидных зон, и не определены достаточно обоснованные значения величин средних содержаний элементов (кларков) и оценки вариабильности их концентраций в осадках гумидных ландшафтов [Тарновский, 1980].

В донных отложениях озер, как и в других компонентах ландшафтов, должны содержаться в свойственных им переменных количествах все без исключения химические элементы, которые могут существовать в условиях земной поверхности, так как осадки также подчиняются известному закону Кларка – Вернадского о повсеместном рассеянном распространении элементов [Сафронов, 1971]. Концентрации микроэлементов в большей мере зависят от степени дисперсности их вещества. По мнению Н. М. Страхова [1968], чем более дисперсна тонкая фракция и больше ее масса в общей массе осадка, тем больше концентрация сорбированных в ней микроэлементов. Если же в тонкую и тончайшую фракции осадков входят еще и такие коагулянты, как Fe и Mn, то они дополнительно концентрируют в осадке некоторое количество атомов микроэлементов. Положительную роль в концентрации микроэлементов играет также и органическое вещество, содержащееся в осадках.

С позиции геохимии ландшафтов система *водосбор – озеро* представляет собой местный ландшафт (или местность): сочетание нескольких или даже многих ландшафтных звеньев, каждое из которых выступает как совокупность географических фаций (элементарных ландшафтов – элювиального, супераквального и аквадного), сменяющих друг друга по элементам рельефа от местного водораздела к водоему и связанных миграцией вещества в твердом или жидком виде [Глазовская, 1964]. Система *водосбор – озеро* по своей сущности является сложным географическим объектом исследований, состоящим из ряда наиболее однородных и далее неделимых географических индивидуумов, а структурный процесс, непрерывно протекающий в этой системе и обеспечивающий устойчивость ее существования во времени как относительной целостности, и представляет собой географический процесс [Калесник, 1947; Григорьев, 1948].

Работы по исследованию распределения загрязняющих веществ в донных отложениях водоемов территории Европейского Севера (т. е. холодной гумидной зоны) с интенсивным загрязнением выбросами горно-металлургического и нефтегазового комплексов практически отсутствуют. Первоочередной

задачей для понимания закономерностей распределения тяжелых металлов и нефтепродуктов в донных отложениях озер является анализ всех факторов, влияющих на это распределение.

На территории Кольского полуострова И. И. Великорецкая [1974] выделила лесотундровый, северотаежный и горный ландшафты. Следует подчеркнуть, что географические и геохимические различия этих ландшафтов выражаются в характере мобилизации и переноса веществ и определяются зональными (природно-климатическими) и азональными (характер рельефа и почвообразующих пород) факторами [Сергеева, 1974]. Зависимость химического состава донных отложений от геохимического ландшафта была детально исследована на примере озер Северо-Запада России [Сергеева, 1968] и, в частности, Кольского полуострова [Сергеева, 1974]. Ряды миграционной способности микроэлементов, предложенные Л. В. Сергеевой, свидетельствуют о значительном влиянии химического выветривания пород и почв на водосборе озер на химический состав донных отложений.

В последние годы, наряду с природными факторами, хорошо описанными в работах Л. В. Сергеевой, на формирование состава донных отложений озер существенное влияние оказывает антропогенная нагрузка. Влияние загрязняющих веществ, поступающих в водоемы, на содержание микроэлементов исследовано как отечественными [Белоконь, Нахшина, 1990; Бреховских, 1988, 1998; Бреховских и др., 1998, 1999; Денисова и др., 1986; Нахшина, 1983, 1985; Нахшина и др., 1985; Нахшина, Белоконь, 1990; Новиков, 1985; Петрова, 1988, 1990; Петрова, Свиридов, 1988; Семенович, 1966, 1973; Сергеева, 1989; Россолимо, 1977; Е.В. Веницианов, Рубинштейн, 1983; Е.В. Веницианов, 1998; Евсеев, Красовская, 1996], так и зарубежными [Baron et al., 1986; Campbell et al., 1985; Charles, Norton, 1986; Coker et al., 1979; Davis et al., 1982; Dillon, Smith, 1984; Förstner, 1977, 1982a, b; Förstner, Wittmann, 1979; Håkanson, 1984a, b; Håkanson, Jansson, 1983; Norton, 1983, 1989] учеными.

Процесс формирования химического состава донных отложений озер в отсутствие антропогенного воздействия совершается под влиянием разнообразных физических, химических и биологических факторов: физико-географических условий региона (рельеф, климат, процессы выветривания горных пород и почв); геохимических особенностей горных пород; кислотно-щелочных условий и окислительно-восстановительной обстановки в природных водах; ка-

тионного обмена; адсорбции на тонкодисперсных минеральных и органических частицах, глинистых минералах и окислах и гидроокислах железа и марганца; биологического поглощения; диффузии элементов в донных отложениях и поровых водах и т. д.

Многие физические, химические и биологические факторы влияют на способность донных отложений накапливать и концентрировать микроэлементы.

К *физическим факторам* относятся гранулометрический состав, площадь поверхности, поверхностный заряд, емкость катионного обмена. Увеличение концентраций металлов очень тесно коррелирует со снижением размеров частиц и увеличением площади поверхности, поверхностного заряда, емкости катионного обмена и повышением концентраций окислов железа и марганца, органического материала и глинистых минералов.

Исследование *химических факторов* важно для дифференциации донных отложений, имеющих подобные химические свойства, и для прогноза биодоступности элементов. Химические факторы вызывают фазовые ассоциации (с такими компонентами донных отложений, как поровая вода, сульфиды, карбонаты и органический материал) и механизмы трансформации и изменения форм металлов в донных отложениях (адсорбция, комплексообразование, вовлечение внутрь минеральной решетки, диффузия). Следует подчеркнуть, что сорбция – это сложный физико-химический процесс, который охватывает все вышеперечисленные физические и химические факторы. Этот процесс подробно рассмотрен в работе Е. В. Венецианова и Р. Н. Рубинштейна [1983].

К *биологическим факторам* относятся процессы аккумуляции элементов и веществ в результате жизнедеятельности гидробионтов; энзимы и ферменты, выделяемые гидробионтами, могут служить катализаторами или ингибиторами физико-химических реакций. Биологические факторы определяют судьбу элементов с последующим их частичным захоронением в толще донных отложений.

Необходимо подчеркнуть, что, хотя физические, химические и биологические факторы рассматриваются отдельно, в природных процессах они тесно взаимосвязаны (рис. 2). Разделение на эти три категории довольно условно, и иногда трудно обнаружить грань между ними. Для лучшего восприятия



эти факторы вначале описаны отдельно (главы 2–4), связи между ними рассмотрены далее (глава 5).

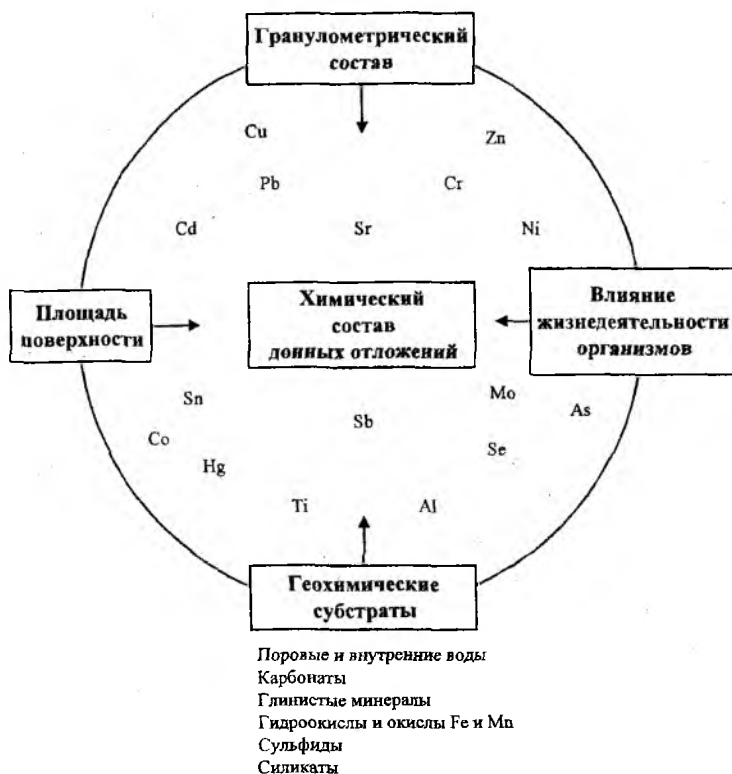


Рис. 2. Факторы формирования химического состава донных отложений озер

## ГЛАВА 2. ФИЗИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

На поведение элементов в донных отложениях оказывают влияние следующие физические свойства: 1) гранулометрический состав; 2) площадь поверхности частиц, слагающих донные отложения; 3) плотность донных отложений; 4) плотность скелета частиц, слагающих донные отложения; 5) электрический поверхностный заряд; 6) пористость донных отложений; 7) водопроницаемость донных отложений.

Однако при оценке качества вод и донных отложений только два из них являются основными – гранулометрический состав и площадь поверхности.

## 2.1. Гранулометрический состав

Одним из наиболее значительных факторов, обуславливающих способность донных отложений концентрировать и удерживать микроэлементы, является гранулометрический состав [Страхов и др., 1954; Ломтадзе, 1984; Goldberg, 1954; Krauskopf, 1956; Goldberg, Arrhenius, 1958; Hirst, 1962; Jenne, 1968; Kharkar et al., 1968; Gibbs, 1977; Jones, Bowser, 1978; Filipek, Owen, 1979; Jenne et al., 1980; Thorne, Nickless, 1981; Horowitz, Elrick, 1987]. В табл. 1 приведена классификация фракций донных отложений по размерам частиц и их диапазон.

Таблица 1

### Классификация фракций донных отложений по размерам частиц [Ломтадзе, 1984]

Фракция	Размер фракции, мм	Фракция	Размер фракции, мм
Валуны:		Пески:	
крупные	> 800	грубые	1–2
средние	400–800	крупные	0.5–1.0
мелкие	200–400	средние	0.25–0.50
Галька:		мелкие	0.10–0.25
очень крупная	100–200	тонкие	0.05–0.10
крупная	60–100	Илы:	
средняя	40–60	крупные	0.01–0.05
мелкая	20–40	мелкие	0.002–0.050
Гравий:		Глины:	
крупный	10–20	грубые	0.001–0.002
средний	4–10	тонкие	<0.001
мелкий	2–4		

В озерах, реках, эстуариях и океанах большая часть донных отложений представлена фракциями менее 2 мм (грубый песок и мельче).

М. В. Кленовой [1948] была разработана классификация основных групп осадков современных водоемов по гранулометрическому составу:

1. Песок – с содержанием частиц < 0.01 мм от 0 до 5 %.
2. Илистый песок – с содержанием частиц < 0.01 мм от 5 до 10 %.
3. Песчаный ил – с содержанием частиц < 0.01 мм от 10 до 30 %.
4. Ил – с содержанием частиц < 0.01 мм от 30 до 50 %.
5. Глинистый ил – с содержанием частиц < 0.01 мм свыше 50 %.

Существует тесная положительная корреляция между уменьшением гранулометрического состава и увеличением концентраций микроэлементов.

тов. Повышенная аккумуляция микроэлементов происходит в результате влияния физических (например, площадь поверхности) и химических (например, тип геохимического субстрата) свойств.

Глинистые частицы имеют площади поверхности, измеряемые в квадратных метрах на грамм ( $\text{м}^2/\text{г}$ ), а песчаные частицы имеют площади поверхности, измеряемые в десятках квадратных сантиметров на грамм ( $\text{см}^2/\text{г}$ ) [Grim, 1968; Jones, Bowser, 1978]. Химические вещества, адсорбированные на поверхности частиц донных отложений, также способствуют аккумуляции микроэлементов в донных отложениях. Чем больше геохимических субстратов накопится на поверхности частиц донных отложений, тем большей способностью аккумулировать микроэлементы будут обладать донные отложения.

Таким образом, тонкозернистые донные отложения, вследствие их большой площади поверхности, являются основными местами накопления и переноса неорганических и органических составляющих [Krauskopf, 1956; Jenne, 1968; Gibbs, 1973; Jones, Bowser, 1978; Jenne et al., 1980]. Однако Дженн [Jenne, 1976] выдвинул предположение, что глинистые частицы могут рассматриваться просто как механистические субстраты, на которых концентрируются микроэлементы (без химических взаимодействий). Микроэлементы могут аккумулироваться также на грубых материалах, включая пески, гальки, валуны [Filipek et al., 1981; Robinson, 1982], но высокие концентрации связаны в основном с тонкозернистым материалом. В то же время в результате исследований А. В. Печникова [1998] отмечено бимодальное распределение концентраций тяжелых металлов в аэрозолях химических предприятий с пиками в диапазонах от 0.1–0.2 мкм до 3 мкм.

Большое влияние на концентрации микроэлементов оказывает также ряд других факторов (табл. 2), однако существует определяющее влияние одного из этих факторов – гранулометрический состав. По мере уменьшения размеров частиц, слагающих донные отложения, дополнительные факторы становятся более значимыми, и обычно существует положительная корреляция между ними и увеличением концентраций микроэлементов [Jones, Bowser, 1978; Förstner, Wittmann, 1981; Salamons, Förstner, 1984; Horowitz, Elrick, 1987]. В некоторых случаях, невозможно отделить влияние площади поверхности, емкости катионного обмена, поверхностного заряда, концентраций различных геохимических субстратов и гранулометрического состава на концентрации микроэлементов. Следовательно, если для интерпретации химических данных определяется только одна физическая

характеристика, гранулометрический состав является преимущественным параметром, так как он в значительной степени определяет все остальные.

Таблица 2

**Физические факторы, физико-химические процессы  
и вещества, влияющие на формирование химического состава  
донных отложений**

Физический фактор	Физико-химический процесс	Вещество
Гранулометрический состав	Адсорбция	Поровые и внутренние воды
Площадь поверхности	Осаждение	Карбонаты
Плотность скелета	Соосаждение	Глинистые минералы
Электрический заряд поверхности	Внедрение в кристаллическую решетку минералов	Окислы и гидрокислы Fe и Mn
	Емкость катионного обмена	Сульфиды
	Органо-металлические связи	Силикаты

**2.2. Химический анализ донных отложений  
с различным гранулометрическим составом**

Влияние гранулометрического состава на химический состав донных отложений можно оценить по приведенным в табл. 3 сведениям о морских донных отложениях, разделенных на размерные фракции [Rex, Goldberg, 1958]. В каждой фракции определялся химический состав. Донные отложения характеризуют бимодальный график гранулометрического состава с пиками в диапазонах < 2 мкм и 10–20 мкм. Такое распределение размеров частиц типично для морских донных отложений [Rex, Goldberg, 1958].

Таблица 3

**Распределение меди  
в различных фракциях донных отложений Тихого океана**

Фракция, мкм	Содержание образца, %	Концентрация, мкг/г	Вклад фракции в химический состав образца, мкг/г
Менее 2	20	750	150
2–6	15	60	9
6–10	18	110	19.8
10–20	30	60	18
20–32	10	25	2.5
32–64	7	20	1.4
Всего по фракциям	100		200.7

Из всех фракций наиболее высокие концентрации Cu имеет фракция менее 2 мкм. Хотя она составляет только 20 % от веса образца донных отложений, ее вклад в общее количество Cu равен 75 %. Фракция 10–20 мкм "вкладывает" лишь 9 % от общей Cu, хотя при этом содержание этой фракции наибольшее в образце. Подобное распределение характерно и для других микроэлементов, таких как Cd, Ni, Co, Zn и Pb.

Бимодальное распределение концентраций тяжелых металлов в аэрозолях химических предприятий с пиками в диапазонах 0.1–0.2 мкм и 3–4 мкм отмечено также в исследованиях А. В. Печникова [1998].

В качестве примера распределения размеров частиц донных отложений озер Кольского полуострова представлены результаты гранулометрического анализа донных отложений различных станций оз. Куэтсьярви (табл. 4, рис. 3) [Гончарова и др., 1975].

Таблица 4

**Гранулометрический анализ  
донных отложений оз. Куэтсьярви**

Номер станции взятия пробы	Фракции донных отложений, мм			
	<0.01	0.01–0.05	0.05–0.1	>0.1
13	80.0	20.0	–	–
14	79.5	20.0	0.5	–
15	36.0	60.0	2.0	2.0
16	66.0	28.5	2.4	3.1
17	17.5	13.0	7.5	62.0
18	73.0	25.0	1.6	0.4
19	68.3	28.3	3.4	–
20	63.5	36.0	0.5	–

Пелитовая фракция (<0.01 мм) является преобладающей в донных отложениях озера (63.5–80.0 %), кроме донных отложений со станций 15 и 17, в которых она составляет соответственно 36.0 и 17.5 %. Содержание частиц размером более 0.05 мм (псаммитовая фракция) в донных отложениях, как правило, очень незначительно (0.4–3.4 %), за исключением донных отложений со станции 17. Такая аномалия объясняется, очевидно, тем, что в районе станции 16 на берегу озера находится перевалочная база песка. Этим же объясняются отклонения в содержании других фракций в донных отложениях со станции 17.

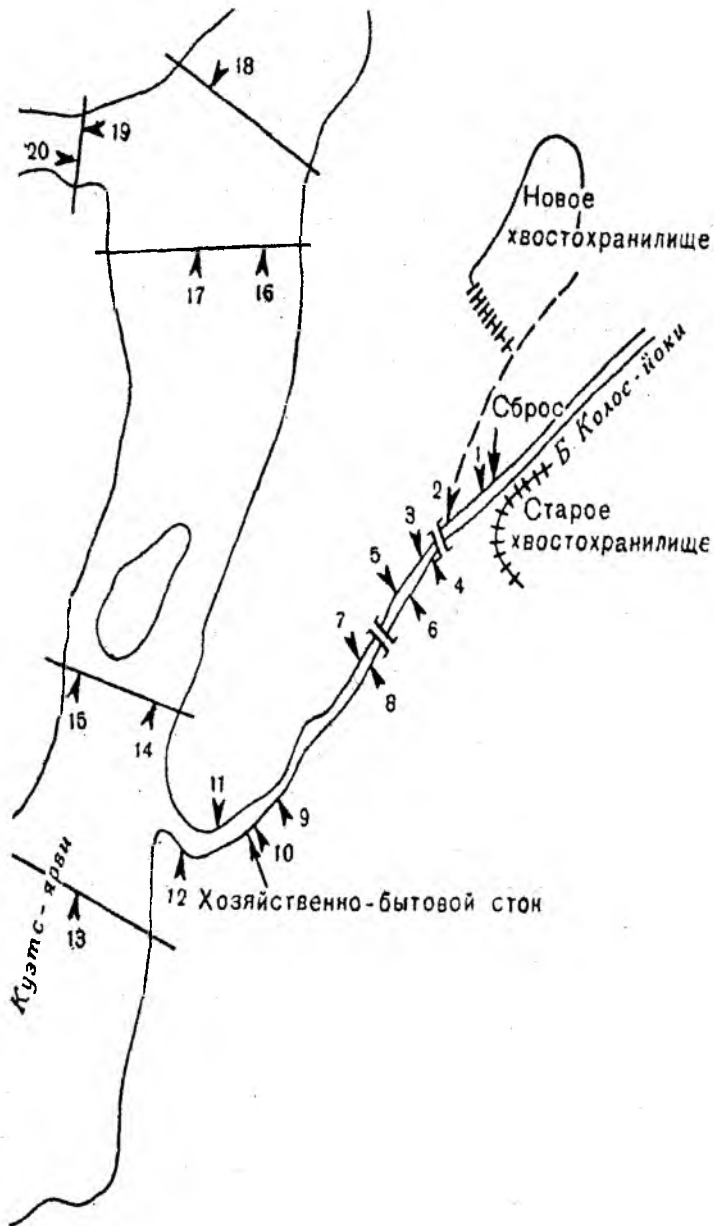


Рис. 3. Схема станций отбора проб донных отложений в оз. Кузетсьярви

### 2.3. Влияние гранулометрического состава на концентрации элементов

Влиянию гранулометрического состава на концентрации микроэлементов в донных отложениях уделено значительное внимание в п. 2.2. Из приведенных сведений очевидно, что более тонкодисперсные частицы могут содержать основную часть микроэлементов. Кроме того, определение гранулометрического состава может быть индикатором выявления точечного источника загрязнения, а также использоваться для сравнения концентраций веществ внутри одной акватории и между несколькими акваториями седиментации. На рис. 4 показаны результаты исследования донных отложений р. Эмс в Германии [Groot de et al., 1982].

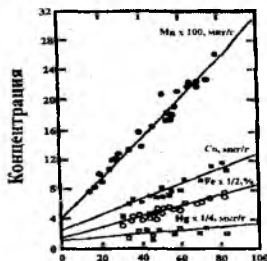


Рис. 4. Содержание тяжелых металлов в зависимости от процентного содержания фракции менее 16 мкм в донных отложениях р. Эмс, Германия

Концентрации Mn находятся в широком диапазоне от 700 до 2 500 мг/кг, так же как и Cu, Fe и Hg. На основе определения только валового содержания элементов, по-видимому, невозможно установить связь между результатами химического анализа. При определении зависимости между концентрациями химических элементов и гранулометрическим составом выявляются четкие закономерности. Действительно, существует четкая положительная корреляция между увеличением концентраций химических элементов и процентного содержания тонкодисперсного материала. Необходимо отметить, для каждого элемента существует свое уравнение регрессионной зависимости, что определяется геохимическими особенностями элементов. Эта закономерность\* является общей практически для всех донных отложений (кроме сильно загрязняемых акваторий) и может быть инструмен-

\* Положительная корреляция между увеличением процентного содержания тонкодисперсного материала и увеличением концентраций элементов.

том для определения механизма переноса загрязнения от точечных источников вследствие того, что по мере удаления от источника загрязнения материал обычно разбавляется поступлением других веществ с иным распределением гранулометрического состава. Использование данных по валовому химическому составу может затруднить прослеживание пути загрязнения вследствие эффекта разбавления. Пути миграции могут быть определены либо с помощью отделения фракции, несущей загрязняющие вещества, либо с помощью определения процентного содержания этой фракции в валовом образце донных отложений и подсчета концентрации с учетом этой фракции.

Пример, приведенный для донных отложений р. Эмс (рис. 4), с тесной положительной корреляцией между концентрациями микроэлементов и процентным содержанием фракции более 16 мкм, не следует рассматривать как подтверждение универсального использования данной фракции для снижения или устранения эффекта разбавления донных отложений. Исследования в других акваториях показали, что большой диапазон различных гранулометрических фракций может быть полезным при рассмотрении этого эффекта. В ряде публикаций даны рекомендации по использованию гранулометрического анализа для определения путей миграции элементов и загрязняющих веществ широкого диапазона размерных фракций, включая: <2, <16, <20, <63, <70, <125, <200 мкм; а также средних и медианных размеров [Banat et al., 1972; Copeland, 1972; Cameron, 1974; Ackermann et al., 1983; Beeson, 1984; Chester, Stoner, 1975; Groot de et al., 1982; Jenne et al., 1980; Horowitz, Elrick, 1987, 1988; Renzoni et al., 1973; Webb, 1978].

#### **2.4. Сравнение образцов с подобным валовым химическим составом и различным распределением гранулометрического состава**

Известно, что два образца донных отложений с подобным валовым химическим составом не обязательно должны иметь подобный гранулометрический состав. Так как источники поступления материала в донные отложения могут быть различными, элементы в них могут находиться в различных химических формах, могут ассоциировать с различными размерными фракциями и т. д. Например, в табл. 5 приведены результаты исследований двух морских образцов донных отложений – AD600 и AD500 – из гидротермально активной и неактивной территории соответственно



[Horowitz, 1991]. Образцы имеют одинаковые концентрации Mn (3 500 мкг/г) и подобное распределение гранулометрического состава. Однако результаты химического анализа каждой размерной фракции свидетельствуют о значительных различиях в распределении Mn в этих образцах: AD600 имеет два главных пика Mn – во фракциях <2 и 10–20 мкм; AD500 не имеет пика в размерных фракциях между 2 и 32 мкм. Минералогические и химические анализы показали, что причиной пиков Mn в образце AD600 являются пленки окислов Mn (во фракции <2 мкм) и микроузлы Mn (во фракции 10–20 мкм), а в образце AD500 – золотый вулканический пепел и стекло. Различия в этих двух образцах не могут быть определены лишь на основе распределения гранулометрического состава или данных валового химического состава, они определяются, прежде всего, на основе химического анализа отдельных размерных фракций.

Таблица 5

**Сравнение двух образцов донных отложений  
с подобным гранулометрическим составом  
и валовыми концентрациями Mn [Horowitz, 1991]**

Размерная фракция, мкм	Содержание в образце, %	Концентрация во фракции, мкг/г	Вклад фракции в валовое содержание, мкг/г
<b>AD-600</b>			
<2	20	5000	1000
2–6	12	1000	120
6–10	14	1000	140
10–20	30	7100	2130
20–32	10	1000	100
32–64	7	500	35
64–125	4	300	12
125–250	3	300	9
Во всех фракциях		100	3550
<b>AD-500</b>			
<2	18	4000	720
2–6	13	3800	494
6–10	15	3800	570
10–20	25	4000	1000
20–32	15	4000	600
32–64	5	2000	100
64–125	5	1000	50
125–250	4	500	20
Во всех фракциях		100	3550

## 2.5. Площадь поверхности частиц донных отложений

Площадь поверхности (точнее удельная поверхность) частиц зависит от их гранулометрического состава: по мере уменьшения размера частиц площадь поверхности резко увеличивается. Рассмотрим площадь поверхности двух сфер диаметрами 100 и 10 мкм. По математической формуле поверхности сферы ( $\pi D^2$ ) рассчитываем, что частица диаметром 100 мкм имеет площадь поверхности 31 400 мкм<sup>2</sup>, а частица диаметром 10 мкм – 314 мкм<sup>2</sup>. Площадь поверхности определяется на единицу массы. Данная масса донных отложений содержит во много раз больше тонкозернистых частиц, чем грубозернистых. Например, в куб с гранями в 100 мкм поместится только один шар диаметром 100 мкм и, как минимум, тысяча шаров диаметром 10 мкм (а при плотной упаковке значительно больше), т. е. нетрудно подсчитать, что поверхность малых шаров в одном и том же объеме будет в 10 раз больше, чем больших шаров. Следовательно, площадь поверхности донных отложений увеличивается с уменьшением размера частиц.

В качестве примера зависимости поверхности от гранулометрического состава донных отложений приведены данные в табл. 6. Площади поверхности были рассчитаны для простых сфер различного диаметра [Jackson, 1979]. Песчаные частицы имеют площадь поверхности в сотни и тысячи квадратных сантиметров на грамм, а глинистые частицы – десятки квадратных метров на грамм. Отметим, что эти значения подсчитаны для сфер. Очевидно, что природные частицы донных отложений состоят главным образом не из сфер, а из частиц неправильной формы. Джексон [Jackson, 1979] подсчитал, что площадь поверхности глинистого минерала монтмориллонита теоретически может быть больше 800 м<sup>2</sup>/г.

Таблица 6

**Рассчитанные площади поверхности сферических частиц**  
[Jackson, 1979]

Фракция	Диаметр, мкм	Площадь поверхности	
		м <sup>2</sup> /г	см <sup>2</sup> /г
Очень грубый песок	2 000	0.00113	11.3
Очень мелкий песок/грубый ил	62	0.036	360
Очень тонкий ил/грубая глина	4	0.57	5 700
Средняя глина	2	1.13	11 300

Окончание табл. 6

Фракция	Диаметр, мкм	Площадь поверхности	
		м <sup>2</sup> /г	см <sup>2</sup> /г
Тонкая глина	1	2.26	22640
Очень тонкая глина	0.5	4.52	45280
Коллоиды	0.1	22.6	226400

Измерения площади поверхности частиц природных минералов, включая монтмориллонит, показали, что площади поверхности могут быть меньше, чем теоретические значения, но они значительно превышают площади сфер эквивалентного диаметра [Förstner, Wittmann, 1979]. Это иллюстрируется табл. 7, в которой представлены данные по отдельным материалам диаметром менее 2 мкм.

Таблица 7

**Площади поверхности отдельных материалов  
диаметром менее 2 мкм**

Материал	Площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г
Кальцит	12.5
Глинистые минералы:	
каолинит	10–50
иллит	30–80
монтмориллонит	50–150
Гидроокись железа	300
Органический материал	1 900

Эти данные также свидетельствуют о том, что площадь поверхности является функцией как физического размера частиц (гранулометрический состав), так и минералогического состава (глинистые минералы, например, иллит, монтмориллонит и каолинит имеют различные площади поверхности). Необходимо отметить, что на сорбционные свойства частиц и миграцию элементов в донных отложениях влияет также геометрия частиц и слагаемая ими структура, которые характеризуются такими параметрами, как порозность, извилистость, коэффициенты экранирования и формы, шероховатость. Эти параметры подробно описаны в монографии Е. В. Веницианова и Р. Н. Рубинштейна [1983].

## 2.6. Влияние площади удельной поверхности донных отложений на концентрацию микроэлементов

Площадь удельной поверхности является важным фактором, влияющим на концентрации элементов в донных отложениях. Это объясняется различными механизмами, при помощи которых донные отложения способны аккумулировать, концентрировать и удерживать микроэлементы. Эти механизмы относятся к так называемой категории поверхностных реакций (физической химии), основное отличие которых заключается в том, что материалы с большой площадью поверхности (малыми размерами зерен) являются основными "местами" для транспорта и аккумуляции микроэлементов [Веницианов, Рубинштейн, 1983; Förstner, Wittmann, 1981; Gibbs, 1973; Horowitz, Elrick, 1987; Jenne, 1968, 1976; Jenne et al., 1980; Jones, Bowser, 1978; Krauskopf, 1956].

Основным механизмом аккумуляции элементов на поверхностях является адсорбция. Этот процесс влечет за собой концентрацию атомов, ионов или молекул на поверхности других веществ. Материалы с большой площадью поверхности являются хорошими адсорбентами. Физическая адсорбция происходит без катионного обмена, и ее не следует путать с абсорбцией, которая предполагает внедрение вещества во внутреннюю структуру другого материала. В дополнение Джени [Jenne, 1976] также пишет о том, что материалы с большой площадью удельной поверхности можно рассматривать как механические субстраты, на которых концентрируются неорганические вещества без каких-либо химических взаимодействий между материалом и веществом. Отложившийся материал, такой, например, как органическое вещество, гидроокись железа и окислы марганца, в большей степени, чем поверхности частиц донных отложений, может являться коллекторами микроэлементов. Очевидно, что по мере увеличения площади поверхности, т. е. количества этих коллекторов, происходит увеличение концентрации микроэлементов на этой поверхности.

В качестве иллюстрации влияния площади поверхности на концентрации микроэлементов приведем рис. 5, на котором представлены данные по рекам Оттава и Риде, где ясно видно, что наряду с увеличением площади поверхности происходит и увеличение концентраций Ni и Cu [Oliver, 1973]. Следует отметить, что связь между площадью поверхности и концентрацией элементов не линейная, а логарифмическая [Horowitz, Elrick, 1987].

Эта модель увеличения концентраций микроэлементов с увеличением площади поверхности характерна и для других микроэлементов, таких как Fe, Mn, Zn, Pb, As, Cr и Hg [Horowitz, Elrick, 1987]. Следует отметить также, что площади поверхности, отображенные на рис. 5, – это измеренные, а не рассчитанные значения.

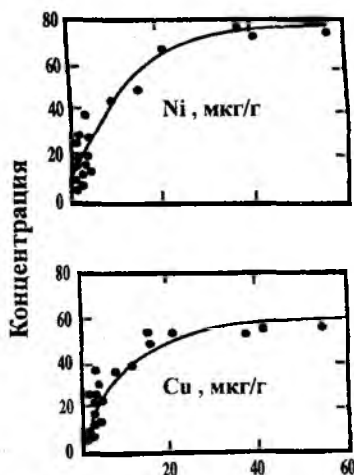


Рис. 5. Влияние площади поверхности частиц донных отложений ( $\text{м}^2/\text{г}$ ) на концентрацию тяжелых металлов ( $\text{мкг}/\text{г}$ ) рек Оттава и Риде [Oliver, 1973]

### ГЛАВА 3. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Водные системы являются не только физически динамичными (движение воды в русле рек, волновые колебания в результате деятельности ветра и пр.), они также и химически динамичны. Для исследования миграции тяжелых металлов и других загрязняющих веществ, их доступности для окружающей среды, а также для установления источников их поступления и мест аккумуляции необходимо количественное определение концентраций загрязняющих веществ во взвешенных веществах и донных отложениях и изучение взаимодействия между различными составляющими водной системы – донными отложениями, водой и живыми организмами.

Концентрации загрязняющих веществ в донных отложениях меняются в результате процессов сорбции минеральным и органическим веществом, комплексообразования, образования и осаждения труднорастворимых соеди-

нений, коагуляции и т. д. Интенсивность этих процессов зависит от морфометрических и гидрологических характеристик, а также от гидрохимического режима водоема. Постседиментационные реакции приводят к увеличению содержания микроэлементов в поровых водах и созданию градиента концентраций между поровыми и придонными водами. При изменении физико-химических условий (рН, Eh, минерализация и другие характеристики) возможен выход тяжелых металлов из донных отложений и их диффузия из поровых вод в придонные слои, т. е. возникает угроза вторичного загрязнения водоема тяжелыми металлами. Для определения подвижности, токсичности и биодоступности металлов важно знать, в каких формах они находятся в донных отложениях и в каких формах возможно их усвоение живыми организмами [Венецианов, Рубинштейн, 1983; Венецианов, 1998; Ершова и др., 1996].

Существует два подхода к исследованию химических факторов, контролирующих содержание тяжелых металлов в донных отложениях.

Первый подход – *механистический* – предполагает определение механизма закрепления элементов в донных отложениях. Согласно представлениям Джиббса [Gibbs, 1977], существует пять основных механизмов аккумуляции элементов в донных отложениях: адсорбция на тонкозернистом материале; осаждение соединений тяжелых металлов; соосаждение с гидроокислами железа, окислами и карбонатами марганца; адсорбция органическим веществом и комплексообразование; внедрение в кристаллическую решетку минералов.

Механизм адсорбции был рассмотрен в гл. 2. Осаждение и соосаждение хорошо известные понятия. В водных системах оба механизма имеют тенденцию проявляться *in situ* и производить аутигенные твердые фазы.

Адсорбция органическим веществом и комплексообразование – это закрепление тяжелых металлов с помощью хелатных ("клешнеобразных") связей; такие связи могут формироваться почти со всеми тяжелыми металлами и некоторыми основными элементами (например такими, как фосфор, кремний). В качестве примеров можно назвать диэтил цинка, метил и диметил ртути и тетраэтил свинца. Некоторые органо-металлические соединения могут встречаться *in situ*, иметь либо химическое, либо биологическое происхождение (так, некоторые бактерии продуцируют метил и диметил ртути), в то время как другие могут иметь антропогенное происхождение (например, тетраэтил свинца в этилированном бензине). Вне-

дрение в кристаллическую решетку минералов вызывает замещение одного элемента на другой внутри фиксированной кристаллической структуры и происходит главным образом в твердом веществе, а не во взаимодействии воды и твердого вещества. На процесс замещения влияют ионный радиус и ионный заряд. В основном замещение происходит при ионном радиусе  $\pm 15\%$  и когда заряд тот же самый или разница  $\pm 1$ . Например, из трех катионов:  $\text{Na}^+$  (заряд +1, ионный радиус  $0.98 \text{ \AA}$  (1 Ангстрем равен  $10^{-10}$  мм)),  $\text{K}^+$  (заряд +1, ионный радиус  $1.33 \text{ \AA}$ ) и  $\text{Ca}^{2+}$  (заряд +2, ионный радиус  $1.06 \text{ \AA}$ ); Na может замещать Ca, но не может K, K не может замещать ни Na, ни Ca.

Второй подход предполагает определение места или фазы, на которых удерживаются тяжелые металлы в донных отложениях, это так называемый *фазовый подход*. Примерами фаз, на которых происходит аккумуляция тяжелых металлов в донных отложениях, являются: 1) поровые и внутренние воды; 2) карбонаты; 3) глинистые минералы; 4) органический материал; 5) гидроокислы железа; 6) окислы марганца; 7) сульфиды; 8) силикаты.

Этот подход применяется в тех случаях, когда индивидуальные составные части (например, Fe, Mn, Cd, Zn, Ni, Co), как правило, могут быть химически связаны с несколькими фазами. Термин фаза используется в термодинамике и применим к таким категориям, как поровые воды, глинистые минералы, сульфиды, карбонаты, органический материал, окислы железа и т. д.

Несмотря на это относительно простое разделение на два подхода, лишь очень немногие методы химической обработки образцов донных отложений прямо подпадают под механистический или фазовый подход, в некоторой степени они сочетают аспекты обоих.

### 3.1. Емкость катионного обмена

Глинистые минералы, гидроокислы железа, окислы марганца, органический материал являются широко распространенными компонентами донных отложений. В основном эти компоненты имеют большие площади поверхности и способны сорбировать катионы из растворов и высвободить эквивалентное количество других катионов обратно в раствор. Этот процесс называется ионным обменом. Способность отдельного материала удерживать катионы называется емкостью катионного обмена. Действительный механизм, в результате которого происходит катионный обмен, является предметом многих научных исследований и дискуссий. По-видимому, катионный обмен происходит благодаря сорбционным свойствам отрицательно

заряженных анионов, таких как  $\text{SiOH}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_2$ ,  $\text{AlOH}$  (глинистые минералы),  $\text{FeOH}$  (гидроокислы железа),  $\text{COOH}$  и  $\text{OH}$  (органический материал) [Förstner, Wittmann, 1981]. Катионный обмен может также происходить между слоями некоторых силикатов, такими как расширяемые глины (монтмориллонит, смектит, вермикулит), которые в зависимости от того, как определяется количество слоев, могут действовать как поверхности катионного обмена [Grim, 1968].

Емкость катионного обмена, подобно другим свойствам донных отложений, определяется инструментально – обычно посредством измерения концентрации определенного катиона, которую образец может переместить из раствора при достижении равновесия между материалом и раствором [Jackson, 1979]. При смене катиона в растворе емкость катионного обмена также меняется. Типичными катионами являются  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$  [Jackson, 1979]. Емкость катионного обмена обычно выражается в миллиграмм-эквивалентах на 100 г твердого вещества (мг-экв/100 г).

В табл. 8 приведены измеренные значения емкости катионного обмена для отдельных материалов, обычно связанных с этим явлением. Эти данные свидетельствуют также о том, что при уменьшении гранулометрического состава и увеличении площади поверхности существенно увеличивается емкость катионного обмена (табл. 9 и 10). Необходимо отметить, что катионный обмен происходит в результате доступности мест с несбалансированным отрицательным зарядом. Количество и знак (отрицательный или положительный) заряда твердого вещества называется его  $\zeta$ -потенциалом.

Таблица 8

**Измеренные величины емкости катионного обмена  
для отдельных материалов**

Материал	Емкость катионного обмена, мг-экв/100 г	Источник
Каолинит	3–15	1
Иллит	10–40	1, 2
Хлорит	20–50	1
Монтмориллонит	80–120	1, 2
Смектиты	80–150	2
Вермикулит	120–200	2
Гидроокислы железа	10–25	1
Гумусовые кислоты почв	170–590	1
Окислы марганца	200–300	1

Примечание. 1 – Förstner & Wittmann, 1981; 2 – Drever, 1982.



Таблица 9

**Емкость катионного обмена для отдельных  
фракций каолинита [Grim, 1968]**

Размер частиц, мкм	10-20	5-10	2-4	1.0-0.5	0.50-0.25	0.25-0.10	0.10-0.05
Емкость катионного обмена, мг-экв/100 г	2.4	2.6	3.6	3.8	3.9	5.4	9.5

Таблица 10

**Емкость катионного обмена для отдельных фракций иллита,  
мг-экв/100 г [Grim, 1968]**

Размер частиц, мкм	Образец А	Образец В	Образец С
1.0-0.1	18.5	13.0	20.0
0.10-0.06	21.6	20.0	30.0
Менее 0.06	33	27.5	41.7

**3.2. Основные коллекторы микроэлементов  
в донных отложениях**

Как было показано в гл. 2, ряд физических факторов влияет на способность донных отложений притягивать и концентрировать тяжелые металлы. Если использовать эти факторы в качестве основы и произвести дополнительные химические работы, можно идентифицировать соединения и вещества (геохимические субстраты), которые оказывают большое влияние на способность донных отложений концентрировать тяжелые металлы. Эти соединения и вещества обладают важными свойствами [Jones, Bowser, 1978]: термодинамической нестабильностью; аморфностью, или кристалличностью; способностью к интенсивному замещению; высокой емкостью катионного обмена; большой площадью поверхности; высоким зарядом поверхности; малыми размерами частиц.

Этими свойствами в большей степени обладают следующие материалы: гидроокислы и окислы железа и марганца; органические материалы; глинистые минералы.

У. Ферстнер [Förstner, 1982a] распределил различные геохимические вещества с учетом их способности аккумулировать и концентрировать элементы в порядке убывания: окислы марганца > органические материалы > окислы железа > глинистые минералы.

Такой порядок основан на исследованиях последовательных химических экстракций донных отложений. Внутри каждой категории наблюдается

значительная вариабельность, зависящая от геохимического характера окружающей среды (типа глинистых минералов, концентрации органического материала, рН, Eh) и свойств адсорбированных микроэлементов.

А. Горовитц и К. Эльрик [Horowitz, Elrick, 1987] с учетом поглотительной способности распределили вещества в следующем порядке: аморфные окислы железа > обменные формы железа > общий органический углерод > реактивное железо > глинистые минералы > обменные формы марганца > окислы марганца.

Этот порядок основан на иерархическом ранжировании коэффициентов корреляции между геохимическими веществами и различными микроэлементами.

Порядок расположения веществ в этих рядах отличается, что объясняется комбинацией факторов, включая генезис донных отложений (данные У. Ферстнера основаны на исследовании морских осадков, А. Горовитца и К. Эльрика – пресноводных), и методов определения различных геохимических веществ (методы последовательных химических экстракций используют различные реагенты). Отличие в ранжировании объясняется не корректностью определений, а различием условий, в которых оно проводилось.

### 3.3. Окислы и гидроокислы железа и марганца

Главными особенностями окислов и гидроокислов железа и марганца являются: микроскопические размеры; аморфность, слабая степень кристаллизации; большая площадь поверхности; высокая емкость катионного обмена; высокий отрицательный заряд поверхности.

Эти вещества давно известны как превосходные адсорбенты тяжелых металлов из растворов [Goldberg, 1954; Krauskopf, 1956; Венецианов, Рубинштейн, 1983]. Железомарганцевые конкреции, в большом количестве обнаруживаемые на границе раздела вода – донные отложения на больших глубинах океанов и крупных озер, являются результатом скопления окислов и гидроокислов железа [Mero, 1962; Moore et al., 1973]. Процессы сепарации и идентификации железомарганцевых конкреций и пленок на минеральных частицах в образцах донных отложений, отобранных колонками и дночерпателями, свидетельствуют о том, что эти конкреции являются широко распространенными и играют важную роль в толщах донных отложений как коллекторы тяжелых металлов в водной среде [Chester, Hughes, 1967; Cronan, Garrett, 1973; Duchart et al., 1973; Dymond et al., 1973; Förstner, 1982a; Goldberg, Arrhenius, 1958; Horowitz, 1974; Horowitz, Cronan, 1976; Horowitz,

Elrick, 1987; Jenne, 1968; Jones, Bowser, 1978; Lee, 1975; Moore et al., 1973]. Конкреции образуют сферы и пластины различных размеров, но чаще всего они встречаются в виде сфер с диаметрами более 20 мкм [Chester, Hughes, 1967; Dymond et al., 1973; Goldberg, Arrhenius, 1958; Horowitz, 1974].

В почвах, взвешенных веществах и донных отложениях окислы железа и марганца обычно встречаются в виде покровных пленок на различных минералах и мелкодисперсных частицах [Förstner, Wittmann, 1981; Salamons, Forstner, 1984; Horowitz, Elrick, 1987]. Эти формы (аморфные, микрокристаллические и кристаллические) обладают прекрасной способностью концентрировать тяжелые металлы и имеют значительные площади поверхности – от 200 до 300 м<sup>2</sup>/г [Fripiat, Gastushe, 1952; Buser, Graf, 1955]. Независимо от того, в состав каких образований (конкреций или пленок) входят гидроокислы и окислы железа и марганца, они являются одними из основных концентраторов тяжелых металлов и других загрязняющих веществ в водных системах.

### 3.4. Глинистые минералы

Глинистые минералы в водных системах характеризуются следующими важными с точки зрения поглотительной способности физическими и химическими свойствами: малый размер частиц; большая площадь поверхности; относительно высокая емкость катионного обмена; высокие значения отрицательного заряда поверхности вследствие разрушения связей на концах минералов и замещения  $Si^{4+}$  на  $Al^{3+}$ .

Глинистые минералы могут действовать как значительные коллекторы тяжелых металлов в водных системах [Ломтадзе, 1970, 1984; Венецианов, Рубинштейн, 1983; Goldberg, 1954; Krauskopf, 1956; Goldberg, Arrhenius, 1958; Hirst, 1962; Grim, 1968; Kharkar et al., 1968; Gibbs, 1973; Jenne, 1976; Jones, Bowser, 1978; Förstner, Wittmann, 1981; Förstner, 1982a, b; Salamons, Förstner, 1984; Horowitz, Elrick, 1987]. Кроме того, они способны к катионному обмену вследствие разрушения химических связей вокруг концов минеральных частиц, замещения  $Si^{4+}$  на  $Al^{3+}$  с помощью ассоциативного отрицательно заряженного дисбаланса и присутствия расширяющейся кристаллической решетки [Grim, 1968].

Д. Хирст [Hirst, 1962] подчеркивает важную роль глинистых минералов в контроле фоновых уровней тяжелых металлов в донных отложениях. Он определил такую последовательность различных глинистых минералов

по адсорбционной способности относительно тяжелых металлов: монтмориллонит > вермикулит > иллит = хлорит > каолинит.

Действительные процессы, благодаря которым глинистые минералы концентрируют тяжелые металлы, до конца не поняты, но лабораторные исследования подтверждают, что скорость протекания этих процессов может быть достаточно большой (порядка нескольких десятков минут) и зависит от ряда физико-химических факторов – валентности растворенных составных частей, их ионного радиуса, концентрации тяжелых металлов, типа глинистых минералов, pH раствора, а также свойств и концентрации конкурирующих веществ [Förstner and Wittmann, 1981; Salomons and Förstner, 1984; Calmano et al., 1988; Förstner et al., 1989]. Эмпирически установленное сродство ограниченного количества тяжелых металлов с глинистыми минералами можно представить в следующем виде:  $Pb > Ni > Cu > Zn$  [Mitchell, 1964]. Таким образом, если в растворе содержатся все четыре элемента, то Pb будет аккумулироваться глинистыми минералами предпочтительнее, чем Ni, Cu и Zn; Ni будет аккумулироваться предпочтительнее, чем Cu и Zn и т. д.

Результаты исследований некоторых рек Европы свидетельствуют о том, что глинистые минералы не могут оказывать существенное влияние на прямую химическую концентрацию тяжелых металлов с помощью, например, адсорбции [Förstner, Wittmann, 1981]. Подобное заключение было сделано на основе результатов исследований, проведенных в Соединенных Штатах Америки [Horowitz, Elrick, 1987]. Эти результаты подтверждают точку зрения Е. Дженна [Jenne, 1976] о том, что главная роль глинистых минералов как концентраторов тяжелых металлов заключается в том, что они действуют как механические субстраты для осаждения и флокуляции органического материала и вторичных минералов (например, гидроокислы железа и окислы марганца). Таким образом, глинистые минералы покрываются материалами, которые лучше, чем сами глинистые минералы, концентрируют тяжелые металлы.

### 3.5. Органический материал

Органический материал в водных системах характеризуется следующими важными с точки зрения поглотительной способности свойствами: увеличение адсорбционной способности с уменьшением размера частиц; большая площадь поверхности; высокая емкость катионного обмена; высокий отрицательный заряд поверхности; способность к физическому улавливанию.

Способность органического материала концентрировать тяжелые металлы в почвах, взвешенных веществах и донных отложениях исследована многими учеными [Венецианов, Рубинштейн, 1983; Тейт, 1991; Goldberg, 1954; Krauskopf, 1956; Kononova, 1966; Swanson et al., 1966; Saxby, 1969; Schnitzer, Kahn, 1972; Gibbs, 1973; Bunzl et al., 1976; Jenne, 1976; Singer, 1977; Stoffers et al., 1977; Nriagu, Coker, 1980; Ghosh, Schnitzer, 1981; Förstner, 1982a, b; Horowitz, Elrick, 1987; Himer et al., 1990]. Водный органический материал, представленный в основном гумусовыми веществами, был разделен И. Джонассоном [Jonasson, 1977] на четыре категории (в порядке уменьшения молекулярного веса): гумины; гуминовые кислоты; фульвокислоты; желтые органические кислоты.

Р. Джиббс [Gibbs, 1973] и некоторые другие авторы подчеркивают важность органических молекул в контроле концентраций тяжелых металлов во взвешенных веществах и донных отложениях, а также во взаимодействии между водой и донными отложениями. Исследования Д. Сексби [Saxby, 1969] показали, что силы атомных и молекулярных связей тяжелых металлов и коллоидов, взвешенных веществ и донных отложений могут быть от легкоразрушаемых (адсорбция) до устойчивых (химически связанных). Способность органического материала концентрировать тяжелые металлы изменяется в зависимости от состава и типа органического материала [Swanson et al., 1966; Saxby, 1969; Rashid, 1974; Bunzl et al., 1976; Jonasson, 1977]. Органический материал может концентрировать от 1 до 10 % сухого веса Co, Cu, Fe, Pb, Mn, Mo, Ni, Ag, V, Zn [Swanson et al., 1966; Himer et al., 1990]. Эта способность концентрировать различные тяжелые металлы объясняется, по-видимому, несколькими факторами, указанными выше, а также стабильностью органометаллических комплексов. В почвах последовательность в убывающем порядке представлена так называемой серией Ирвинга – Уильямса [Irving, Williams, 1948]:  $Pb > Cu > Ni > Co > Zn > Cd > Fe > Mn > Mg$ .

Подобные результаты получены и для органического материала водных систем [Swanson et al., 1966; Saxby, 1969; Rashid, 1974; Bunzl et al., 1976; Jonasson, 1977].

Концентрации органического материала в водных системах, инструментально измеренные как общий органический углерод или общий органический азот, имеют очень тесную положительную корреляцию с уменьшением гранулометрического состава и увеличением площади поверхности [Kuenen, 1965; Förstner, Wittmann, 1981; Salamons, Förstner, 1984; Horowitz, Elrick, 1987]. Эта относительно простая корреляционная связь осложняется

тем, что органический материал в водных системах существует в двух формах – поверхностных пленках, которые имеют тенденцию концентрироваться на тонкозернистых фракциях, и отдельных частицах, которые связаны с более грубыми фракциями [Hogowitz, Elrick, 1987]. Современные методы не могут обеспечить адекватные способы дифференциации между поверхностными пленками и отдельными частицами органического материала, хотя этого можно достичь и некоторыми другими методами (например, флотацией).

## ГЛАВА 4. БИОЛОГИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

В природных пресноводных экосистемах помимо физических и химических факторов формирования химического состава донных отложений действуют и биологические, к которым относятся сорбционно-аккумулирующие процессы, протекающие под влиянием гидробионтов. В дополнение к влиянию самих гидробионтов, энзимы и ферменты, выделяемые ими, могут служить катализаторами или ингибиторами физико-химических реакций, протекающих в водной толще и донных отложениях. Жизнедеятельность гидробионтов определяет судьбу элементов, которые затем включаются в состав донных отложений.

### 4.1. Аккумуляция элементов и соединений гидробионтами

Лабораторные исследования [Никаноров и др., 1985] показали, что гидробионты (в частности, моллюски) влияют на формы нахождения в природных водах высокоокисичных металлов. Характеризуя биологические факторы, которые формируют химический состав донных отложений, следует особо отметить, что с концептуальной точки зрения важным обстоятельством является то, что действия гидробионтов в основном направлены на частичное выведение поступающих в экосистему металлов из биогеохимического цикла путем захоронения их в донных отложениях в процессе седиментации [Master de, Nittrouer, 1983; Hamilton-Taylor et al., 1984; Jackson, 1978; Parker et al., 1982]. При этом экологическую эффективность выведения металлов из биогеохимического цикла путем захоронения их в донных отложениях и экологические последствия данного процесса для живых организмов необходимо оценивать параллельно с протеканием двух процессов. Первый из них – комплексообразование поступивших в экосистему тяжелых

металлов с растворенным органическим веществом и переход под влиянием этого процесса металлов в менее токсичные формы. Второй – аккумуляция металлов (в том числе и наиболее токсичных форм) гидробионтами.

При культивировании сине-зеленых водорослей *Chroococcus parisi* в воде с концентрацией тяжелых металлов (Cd, Cu, Zn) 2 мг/л до 90 % общего количества металлов сорбировалось клетками в течение 1 мин. Через 10 мин связывание было практически полным [Les, Walker, 1984], при этом сорбирующая способность клеток при pH 7 достигала 32, 53 и 65 мг/г сухого вещества для Cd, Cu и Zn соответственно.

Во всех пресноводных озерах значительную долю взвешенных частиц (сестона) составляет органическое вещество – детрит. Так, в Киевском водохранилище детрит по массе составляет 73 % сестона [Приймаченко, 1981], в оз. Дальнее (Камчатка) – 60–90 % [Павельева, 1974], в озерах Нарочь, Мясро, Баторин, Белое (Белоруссия) – соответственно 85, 78, 83 и 67 % [Остапеня, 1979, 1986; Остапеня, Дубков, 1981]. В прибрежных экосистемах эвтрофных водоемов умеренных широт Европы доля детрита в сестоне может достигать 90 % [Spittler et al., 1977]. Содержание органического вещества в сестоне водной толщи оз. Имандра в начале вегетационного периода (конец апреля) колеблется между 80 % в поверхностных слоях и 40 % в придонных слоях [Моисеенко и др., 1997а, б].

Органические частицы в пресноводных системах условно подразделяются на шесть фракций [Wotton, 1984]: крупные органические частицы размером более 5 мм; средние органические частицы размером 1–5 мм; мелкие органические частицы размером 50 мкм – 1 мм; ультрамелкие органические частицы размером 10–50 мкм; микроскопические органические частицы размером 0.45–10.00 мкм; растворенное органическое вещество.

Единого мнения о том, частицы какого размерного класса доминируют в поверхностных водах, не существует. По данным Б.Л. Гутельмахера с соавторами [1988], в поверхностных водах преобладают микроскопические частицы размером 1–5 мкм. В озерах на долю этой фракции приходится 78–94 % общей численности взвешенных частиц. Отмечено, что с повышением трофности водоемов относительная численность ультрамелких частиц возрастает [Остапеня, 1986]. Более половины массы сестона Онежского озера приходится на фракции частиц размером менее 20 мкм, на долю фракции более 100 мкм – 13–26 %, при этом детрит составляет 55–84 % массы этих фракций [Гутельмахер и др., 1988].

Органические частицы крупной и средней фракции в пресноводных экосистемах подвергаются активной трансформации, в основном под влиянием выщелачивания и микробиальной колонизации, после чего они активно поедаются разными фильтраторами. В результате крупные органические частицы постепенно становятся более мелкими, существенно обогащенными высокомолекулярным органическим веществом, в частности гумусовым [Wotton, 1984]. Судьба этих органических частиц зависит от степени обогащения их микроорганизмами, которые сами являются источниками пищи для многих фильтраторов. Бактериальная биомасса на взвешенных органических частицах зависит от размера частиц: с увеличением их размеров уменьшается биомасса прикрепленных к ним бактерий [Edwards, 1987]. В пресноводных озерных системах значительная часть микроорганизмов (до 50 %) находится в агрегированном состоянии. В воде озер Нарочанской группы обнаружено три типа агрегативных бактерий [Инкина, 1987а, б]: пленочные микроколонии, пленочные агрегаты, связанные с частицами детрита, и частицы детрита с рассеянными по поверхности агрегированными бактериями.

Наряду с уменьшением размера органических частиц, растворенное органическое вещество в природных водах способно флокулировать и образовывать органические микрочастицы разных размеров в результате влияния некоторых процессов, например, таких как увеличение рН, концентрации Са, турбулентности и др. [Jensen, Jernelov, 1969; Lush, Hynes, 1973, 1978; Mulholland, 1981; Wallace, Merritt, 1980]. Эти частицы активно поглощаются фильтраторами как пищевые объекты, особенно при заселении частиц микроорганизмами.

Органические частицы разных размеров содержат различные количества металлов. Различия могут достигать двух порядков, особенно при сравнении первичных (органические частицы, образующиеся в результате разрушения грубодетритного ила) и вторичных (органические частицы, образующиеся в результате флокуляции растворенного органического вещества или его сорбции на минеральных частицах) органических частиц пресных вод. Как показали специальные эксперименты, проведенные на установках первичной седиментации [Kempton et al., 1987], при осаждении взвешенных частиц происходит сопряженное удаление металлов из столба воды. Удаление Си и Рb наиболее эффективно происходит на частицах 0.2–35.0 мкм, в то время как другие металлы связываются с частицами широкого размерного диапазона — от микроскопических до 1 мм. При этом металлы, которые



связываются с органическими веществами на частицах, удаляются из столба воды более эффективно, чем металлы, образующие комплексы с неорганическими соединениями, а растворимость металлов не является определяющей в процессе седиментации.

#### 4.2. Накопление элементов гидробионтами в водоемах Кольского полуострова

В процессах аккумуляции элементов в донных отложениях активную роль играют пресноводные гидробионты. В крупных озерах Кольского полуострова (Имандра – губы Монче, Белая и Молочная – и Ловозеро) были проведены исследования по накоплению металлов в организмах гидробионтов [Моисеенко, Яковлев, 1990]. Концентрации металлов в беспозвоночных организмах определялись с помощью атомно-абсорбционной спектрофотометрии. Всего было проанализировано восемь образцов: по три из Монче-губы и губы Белой, по одной – из губы Молочной и оз. Ловозеро. Образцы из губы Монче состояли в основном из личинок *Chironomus* и *Procladius*, из губы Белой – олигохет, губы Молочной – олигохет и хирономид, из оз. Ловозеро – хирономид, олигохет и ручейников. Наибольшие концентрации были отмечены для Zn – 299–1586 мкг/г сух. веса. Однако в образцах из оз. Ловозеро наибольшие концентрации имеет Sr – 953 мкг/г, большие концентрации Sr отмечены и в организме олигохет губы Белой – 357 мкг/г. Это объясняется, по-видимому, повышенным содержанием Sr в Хибинском и Ловозерском щелочных массивах, расположенных на водосборах озер Имандра и Ловозеро. Высокое накопление гидробионтами Ni, Cu, Co, Pb и Zn в губе Монче коррелирует с повышенным содержанием этих тяжелых металлов в сточных водах комбината "Североникель". Металлы, накапливаемые гидробионтами в рассматриваемых районах, располагаются в такой последовательности:

Губа Монче	– Zn > Ni > Cu > Pb > Co > Sr > Cd
Губа Белая	– Zn > Sr > Cu > Ni > Pb > Co > Cd
Губа Молочная	– Zn > Cu > Ni > Pb > Sr > Co > Cd
Оз. Ловозеро	– Sr > Zn > Co > Pb > Cu = Ni > Cd

Следует отметить, что уровни и последовательности накопления металлов практически совпадают с содержанием их в органах и тканях сигов, ведущих придонный образ жизни и являющихся бентофагами, т. е. потребителями донных организмов [Моисеенко, Яковлев, 1990].

## ГЛАВА 5. ОТНОСИТЕЛЬНОЕ РАНЖИРОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ ФАКТОРОВ, ВЛИЯЮЩИХ НА ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

Для определения приоритетности различных физических и химических факторов в формировании химического состава донных отложений водоемов проведено иерархическое ранжирование коэффициентов корреляции различных инструментально определяемых (геохимических) факторов и общих концентраций большой группы микроэлементов. К таким элементам относятся Cu, Zn, Pb, Cr, Ni, Co, As, Sb, Se и Hg. Последовательность приоритетных физических (первая последовательность) и химических (вторая последовательность) факторов представлена в убывающем порядке (табл. 11) [Horowitz, Elrick, 1987].

Таблица 11

### Относительное ранжирование природных факторов, влияющих на химический состав донных отложений

Физический фактор	Химический фактор
Площадь поверхности	Аморфные окислы железа
Содержание фракции менее 63 мкм (илы и глины), %	Общий органический материал (потери при прокаливании)
Содержание фракции менее 125 мкм (тонкозернистые пески, илы и глины), %	Общее обменное железо
Средний гранулометрический состав	Другие органические материалы Реактивное железо
Содержание глинистых минералов, %	Общий органический углерод
Содержание фракции менее 16 мкм (тонкозернистые илы и глины), %	Общий обменный марганец
Содержание фракции менее 2 мкм (средние и более тонкие глины), %	Окислы марганца

Ранжирование различных факторов производится не для каждого элемента индивидуально, а для всей группы элементов. Другими словами, ранжирование представляет собой определение приоритетности в формировании химического состава донных отложений отдельных факторов для группы элементов в целом. Таким образом, относительное ранжирование физических и химических факторов для конкретного элемента из определенной группы может отличаться от вышеприведенного суммарного ранжирования.

Такое ранжирование отличается от многих других, проведенных несколькими учеными, следующими особенностями: во-первых, объединяет как физические (например, гранулометрический состав), так и химические

(например, аморфные окислы железа) факторы; во-вторых, включает площади поверхности, которые обычно не измеряются; в-третьих, включает несколько инструментально определяемых показателей содержания органического материала (потери веса при прокаливании, содержание общего органического углерода и др.).

Относительное значение различных физических и химических факторов для отдельных групп элементов в различных исследованиях существенно не отличаются [Jones, Bowser, 1978; Förstner, Wittmann, 1981; Salamons, Förstner, 1984]. Серьезное ранжирование по площади поверхности не было бы столь неожиданным, если принять во внимание тесную корреляцию площади поверхности с гранулометрическим составом. В этом ранжировании в первую очередь указаны различные геохимические субстраты с максимальной площадью поверхности.

Неожиданным является последнее место окислов марганца в ранжировании, указанном в табл. 11, что можно объяснить двумя причинами:

1) применяемое для определения окислов марганца оборудование у различных исследователей существенно отличается;

2) в основном исследовались пресноводные образцы, в которых уровни марганца были относительно низкие. Это особо актуально при сравнении с морскими образцами, которые имеют существенно более высокие концентрации Mn [Förstner, Stoffers, 1981; Förstner, Wittmann, 1981].

## ГЛАВА 6. АНТРОПОГЕННЫЕ ФАКТОРЫ

Антропогенные факторы в геологическом времени стремительно изменяют оболочку Земли, нарушают тысячелетиями складывающиеся природные циклы круговорота веществ. Загрязнение Кольского Севера тяжелыми металлами, как уже говорилось выше, происходит быстрыми темпами. В озера металлы поступают вместе со сточными водами предприятий, поверхностным стоком с территории водосбора, а также в виде атмосферных выпадений непосредственно на поверхность озера. В поверхностных водах металлы находятся в растворимой и нерастворимой формах. Металлы адсорбируются на осаждающихся минеральных и органических частицах, а также непосредственно донными отложениями [Schindler et al., 1980]. Концентрации металлов в донных отложениях отражают интегрированную нагрузку металлов на озеро. Исследуя донные отложения, можно реконструировать историю развития озера и получить информативные данные, интегриро-

ванные по времени. Однако металлы не могут быть постоянно зафиксированными в донных отложениях, биологическими и химическими агентами они обратно вовлекаются в оборот в водную толщу. Концентрации металлов в донных отложениях часто коррелируют с концентрациями в органах водных животных. Следовательно, исследование распределения металлов в донных отложениях может освещать региональный и исторический тренды антропогенной нагрузки.

Антропогенная нагрузка на озера Кольского полуострова стала заметна с 30-х гг. XX века (с начала освоения природных ресурсов региона). В последующие годы до настоящего времени она усиливалась в геометрической прогрессии. В Мурманской области расположены горнодобывающие, горноперерабатывающие, химические, металлургические, энергетические предприятия.

На поверхностные воды Кольского Севера оказывает влияние следующие антропогенные факторы [Моисеенко, 1992]: сточные воды горноперерабатывающих и металлургических производств; дымовые выбросы предприятий цветной металлургии; подогретые сбросные воды Кольской АЭС; хозяйственно-бытовые стоки городов и поселков; регулирование уровня воды ГЭС.

В исследуемом регионе на формирование химического состава донных отложений озер наибольшее влияние оказывают следующие антропогенные факторы: загрязнение водоемов сточными водами предприятий горнопромышленного комплекса, аэротехногенное загрязнение водосборных бассейнов тяжелыми металлами и кислотными соединениями, поступление органических веществ и биогенных элементов.

### **6.1. Загрязнение водоемов сточными водами предприятий горнопромышленного комплекса**

Основными источниками загрязнения тяжелыми металлами и кислотными соединениями являются комбинаты "Печенганикель" и "Североникель", перерабатывающие высокосернистые медно-никелевые руды Норильского месторождения. Так, комбинат "Североникель" сбрасывает сточные воды в северо-западную часть оз. Имандра – Монче-губу с 1940 г. Общий объем стоков этого комбината составляет 22–27 млн м<sup>3</sup> в год (рис. 6), с ними в озеро поступают более 100 т никеля (рис. 7), тонны меди, кобальта и нефтепродуктов, сотни тонн взвешенных веществ, токсичные флотореагенты –

ксантогенат бутиловый и дитиофосфат крезильовый [Ежегодники качества поверхностных вод..., 1960–1999]. Несмотря на ввод в 1976 г. очистных сооружений оборотных систем на отдельных блоках предприятия, сточные воды, поступающие по р. Ньюдай, остаются чрезвычайно загрязненными тяжелыми металлами и другими веществами. В связи с экономическим кризисом в 1990-е годы наметился спад производства (с 1990 по 1994 гг. в 1.5 раза), что привело и к сокращению поступления металлов в озеро (рис. 7).

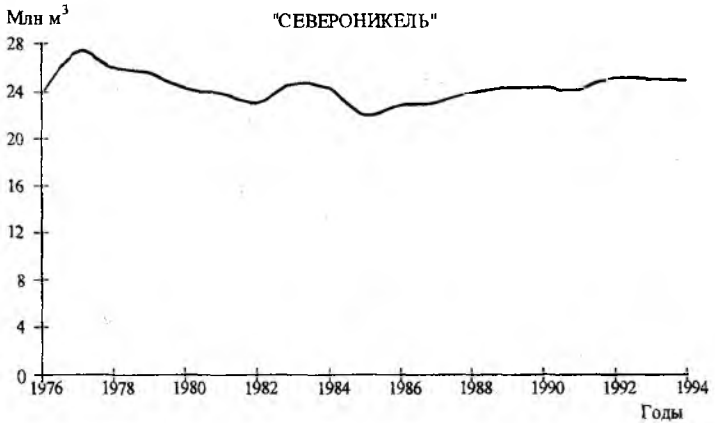


Рис. 6. Динамика объема стоков комбината "Североникель" [Моисеенко и др., 1997]

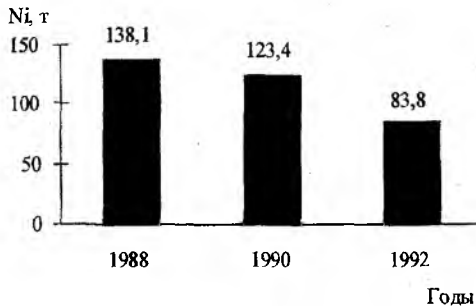


Рис. 7. Поступление Ni в составе стоков комбината "Североникель"  
[Моисеенко и др., 1997]

Промышленное освоение апатитонелефелиновых месторождений на берегах оз. Имандра было начато в 30–40-е годы XX века. В 1929 г. был введен в строй Апатитовый рудник, в 1931 г. – первая обогатительная фабрика (АНОФ-I). С этого периода отходы обогащения стали сбрасываться без всякой очистки в оз. Имандра. Апатитовая индустрия постепенно набирала мощность, заняла ведущее место в горнорудном производстве Мурманской области и к 1938 г. производила более 1 млн т апатитового концентрата [Киселев и др., 1981]. Во время Великой Отечественной войны работа рудников и обогатительных фабрик была остановлена, а производственные мощности переориентированы на оборонную промышленность (производство желтого и гранулированного фосфора и др.).

Максимальное развитие апатитовая горноперерабатывающая промышленность получила в 1956–1965 гг. в период освоения Юкспорского и Расвумчоррского месторождений и ввода в эксплуатацию крупных карьеров. В 1964 г. была построена вторая обогатительная фабрика (АНОФ-II), мощность которой в 1978 г. достигла 10 млн т концентрата в год. Ежедневно для своих нужд фабрика забирала из озера 400 тыс. м<sup>3</sup> чистой воды. Нарастание темпов производства апатитового концентрата представлено на рис. 8.

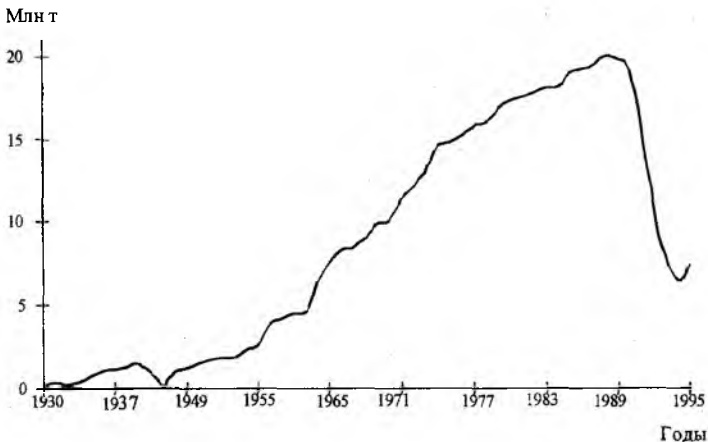


Рис. 8. Производство апатитового концентрата ПО "Апатит"  
[Моисеенко и др., 1997]

С 1930 по 1957 гг. отходы апатитового производства безо всякой очистки сбрасывались в р. Большая Белая и далее – в восточную часть оз. Имандра. На прилегающей акватории сформировалась "техногенная залежь" апатитонепелиновых пород мощностью до 8 м [Чижиков, 1980]. Впоследствии на водосборе была построена серия отстойников, из которых в озеро поступала слегка осветленная часть отходов. Одновременно со строительством АНОФ-II сооружался отстойник-накопитель площадью 3.4 км<sup>2</sup> путем отсечения залива (губы Белой) от озера (последняя дамба сооружена в 1968 г.). Однако сброс наиболее осветленной части стоков с высоким содержанием мелкодисперсных взвесей ( $\varnothing < 0,2$  мкм) сохранялся.

Интенсивное загрязнение озера продолжалось и в 1976–1978 гг. объем сбросов достиг максимального – 240 млн м<sup>3</sup>/год, или 657 тыс. м<sup>3</sup>/сут (рис. 9).

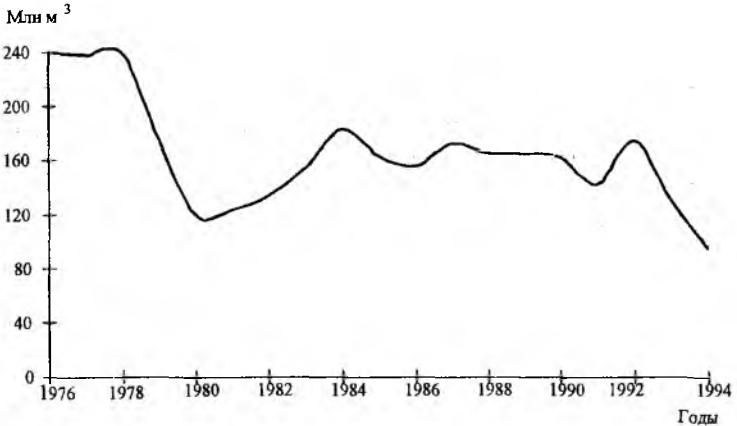


Рис. 9. Динамика объема стоков ПО "Апатит" [Моисеенко и др., 1997]

В 1992–1994 гг., в связи с экономическим кризисом в России и сокращением производства, сброс сточных вод снизился в два раза по сравнению с 1980-ми гг. (до 80 млн м<sup>3</sup>/год, рис. 9), что привело к значительному улучшению качества воды оз. Имандра в 1990-е годы.

Оленегорский ГОК в период 1955–1975 гг. загрязнял гематитовыми шламами, взвешенными веществами, фенолами и нефтепродуктами северную часть оз. Имандра (плес Большая Имандра). Отходы обогащательного производства содержали огромное количество тонких взвесей, представлен-

ных в основном гематитом. Оседая, эти взвешенные частицы загрязнили донные отложения и резко повысили в них содержание Fe (до 5–10 %), Mn и V [Чижигов, 1980]. В 1975 г. на Оленегорском ГОКе было введено стоцентное оборотное водоснабжение, позволившее прекратить сброс стоков. Однако периодически возникают ситуации, когда загрязняющие вещества сбрасываются в оз. Имандра. В плес Большая Имандра по ручью Комариный поступают сточные воды Оленегорского механического завода (общий объем более 100 м<sup>3</sup>/сут), содержащие взвешенные вещества, фенолы, флотореагенты, а также Cu, Zn и другие металлы.

В юго-восточную часть Йокостровской Имандры Африкандское рудоуправление до середины 1990-х гг. сбрасывало около 600 м<sup>3</sup>/сут сточных вод, которые содержат повышенные концентрации никеля, сульфатов и флотореагентов.

Многолетнее мультифакторное загрязнение оз. Имандра привело к трансформации гидрохимического режима. В настоящее время антропогенные факторы доминируют в "снабжении" вод химическими элементами над природными процессами химического выветривания. Увеличилась мутность и электропроводность воды, изменилась ее кислотно-щелочная реакция. Наряду с общим ростом минерализации изменился ионный состав: среди анионов доминируют техногенные сульфаты, среди катионов – натрий. Согласно классификации О. А. Алекина [1953] воды оз. Имандра вместо гидрокарбонатного класса стали соответствовать классу сульфатов техногенной природы.

Биогенное загрязнение, происходящее одновременно с промышленным, привело к эвтрофированию вод и, как следствие, к снижению прозрачности, увеличению щелочности, снижению содержания кислорода в придонных слоях.

В воде оз. Имандра увеличилась концентрация металлов, особенно Ni и Cu. В табл. 12 представлена основная гидрохимическая характеристика современного состояния различных зон оз. Имандра – в районах влияния медно-никелевого и апатитового производств, смещения этих производств (район исследования) и в контрольной зоне (плес Бабинская Имандра).

Горно-металлургическая компания "Печенганикель" является основным источником загрязнения оз. Куэтсъярви и озер на территории промышленной зоны, куда попадают сточные воды с плавлен, складов шлама, рудников и рудничных отвалов. Главными компонентами сточных вод являются тяжелые металлы (Ni, Cu, Zn, Fe) и органические вещества (аэрофлот,



ксантогенаты, анионные СПАВ, которые применяются при флотационном обогащении руд).

Таблица 12

**Основная гидрохимическая характеристика  
современного состояния оз. Имандра [Моисеенко и др., 1997]**

Параметр	Районы влияния			
	медно- никелевого производства	апатитового производства	зона смешения	контрольная зона
pH	7.05	7.35	7.18	7.08
Электропровод- ность, мкс/см	100	112	97	55
Взвеси, мг/л	2.7	6.6	2.8	0.2
Ca <sup>2+</sup> , мг/л	3.36	4.40	4.15	3.30
Mg <sup>2+</sup> , мг/л	1.27	1.17	1.15	1.02
Na <sup>+</sup> , мг/л	14.4	16.2	13.3	5.52
K <sup>+</sup> , мг/л	1.71	2.54	2.00	1.17
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , мг/л	22.9	23.8	20.9	9.41
Cl <sup>-</sup> , мг/л	5.47	5.83	4.93	2.28
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , мг/л	17.33	23.49	19.77	14.89
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , мкг/л	18	29	51	30
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , мкг/л	4	199	1	8
N <sub>общ</sub> , мкг/л	197	365	162	137
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , мкг/л	1	8	1	0
P <sub>общ</sub> , мкг/л	22	46	12	4
Цветность, °Pt	20	22	18	24
XПК <sub>Mn</sub> , мг/л	4.13	3.05	2.43	3.18
Si, мг/л	1.91	0.64	0.95	1.46
Fe <sub>общ</sub> , мкг/л	33	31	16	22
Mn, мкг/л	18.0	10.9	6.62	1.46
Al, мкг/л	25	84	25	22
Ni, мкг/л	63	18	12	9
Cu, мкг/л	21	6	6	4
Zn, мкг/л	6	9	5	7
Sr, мкг/л	35	87	67	42
Co, мкг/л	2.30	-	0.50	-

**6.2. Характеристика аэротехногенного загрязнения  
водосборных бассейнов тяжелыми металлами  
и кислотными соединениями**

Выбросы вредных веществ в атмосферу Кольского Севера от стационарных источников и автотранспорта в 1990 г. составили 836.3 тыс. т, в том числе твердых веществ (апатитонефелиновая и другая неорганическая

пыль, тяжелые металлы) – 71.4 тыс. т, сернистого газа – 568.4 тыс. т, окиси углерода – 114.1 тыс. т, окиси азота – 24.5 тыс. т, углеводов – 13 тыс. т.

Приоритетными загрязнителями воздуха Колыского полуострова являются: среди жидких и газообразных веществ – сернистый газ (91.2 %), монооксид углерода (2.8 %), среди твердых – апатитонепелиновая пыль (62 %), неорганическая пыль (37 %), в том числе тяжелые металлы. Основным загрязнителем является сернистый газ. Комбинаты "Североникель" и "Печенганикель" выбрасывают в атмосферу около 80 % от общего количества отходящего газа. Наиболее токсичными выбросами являются тяжелые металлы.

Комбинат "Печенганикель" функционирует с 1946 г., когда в пос. Никель приступили к переработке местного месторождения сульфидно-никелевых руд. В 1959 г. развернулась добыча руд Ждановского месторождения и их переработка на комбинате в г. Заполярный. В состав выбросов комбината входят сернистый газ, Ni, Cu, пыль, а также окислы азота и окись углерода от котельных г. Заполярный и пос. Никель. С 1971 г. на комбинате "Печенганикель" ведется переработка высокосернистой Cu-Ni руды Норильского горно-металлургического комбината. В 1973 г. в атмосферу поступило 204 тыс. т SO<sub>2</sub>, в 1979 г. – 399, в 1983 г. – 293. Выбросы Ni составили, т: в 1973 г. – 143, в 1979 г. – 438, в 1983 г. – 278, в 1984 г. – 410, в 1989 г. – 512 [Крючков, Макарова, 1989].

Комбинат "Североникель" был введен в эксплуатацию в 1938 г. для переработки жильных руд месторождения Ниттис-Кумужье. Эти руды содержали около 1.15 % серы. В 1946–1947 гг. в переработку были вовлечены руды Печенгского района с содержанием серы около 6.5 %. До 1967 г. выбросы отходящих вредных веществ в атмосферу осуществлялись без предварительной очистки. В 1967 г. началась утилизация серы из металлургических газов и производство серной кислоты. С 1969 г. комбинат приступил к переработке норильской высокосернистой Cu-Ni руды, содержащей до 30 % серы. Поступление высокосернистой руды увеличилось с 56.2 в 1970 г. до 537 тыс. т в 1972 г., т. е. почти в 10 раз. Увеличение выбросов в конце 1980-х гг. связано, так же как и в 70-е годы, с увеличением количества перерабатываемой норильской руды.

Общие закономерности переноса воздуха в пограничном слое атмосферы (до 1500 м) обуславливают преобладающее распространение выбросов медно-никелевых комбинатов на дальние расстояния с запада на восток, т. е. не в направлении сопредельных западных государств [Крючков, Макарова, 1989].

По данным В. В. Крючкова и Т. Д. Макаровой [1989], региональный уровень выпадения антропогенной серы на территории Кольского полуострова в 1989 г. оценивался  $0.7-1.0 \text{ г}/(\text{м}^2/\text{год})$ , на северо-западе и в центре полуострова –  $3-10 \text{ г}/(\text{м}^2/\text{год})$ , вблизи местных источников загрязнения –  $30 \text{ г}/(\text{м}^2/\text{год})$  (рис. 10).

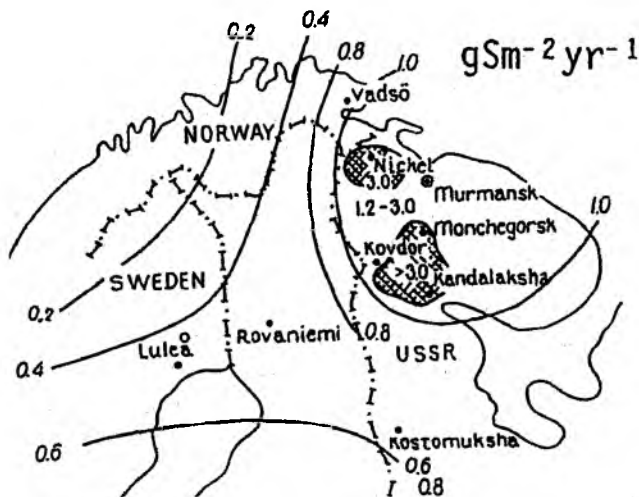


Рис. 10. Выпадение серы ( $\text{г}/\text{м}^2 \text{ год}$ ) на территории севера Фенноскандии [Моисеенко, Петрова, 1992]

Выпадение серы за счет трансграничного переноса оценивается из расчета  $0.6 \text{ г}/(\text{м}^2/\text{год})$  [Брюханова и др., 1982]. Около 45 % общего количества антропогенной серы, выпадающей на территории Кольского полуострова, поступает с территории западных стран. На территории, удаленной от промышленных предприятий, доля "импортной" серы достигает 60 %. Количество сульфатов, поступающих в составе морских аэрозолей, в фоновых районах не превышает 10 %. На севере Финляндии и Норвегии в западной части выпадение серы составило  $0.4-0.6 \text{ г}/(\text{м}^2/\text{год})$ , в восточной приграничной к Мурманской области части –  $1.0-1.2 \text{ г}/(\text{м}^2/\text{год})$  [Ноем, Jorlanger, 1988; Каурри, 1988].

Присутствие сульфатов в атмосферных осадках определяет в значительной степени их кислотность. Основные значения pH осадков для севера Фенноскандии  $4.5-4.7$  [Juntto, 1990]. По данным В. В. Крючкова и Т. Д. Макаровой [1989], на востоке Кольского полуострова (с. Краснощелье) pH осадков 4.7.

На рис. 11 представлены средние значения pH осадков для севера Финноскандии, подготовленные на основе сопоставления данных по Финляндии [Каурри, 1988], Норвегии [Hoem, Jorlanger, 1988], Швеции [Dikson, 1990] и Кольскому полуострову [Крючков, Макарова, 1989]. Данная схема свидетельствует о значительно более высокой нагрузке на территорию Кольского полуострова по сравнению с сопредельными странами. Для северных районов Финляндии, Норвегии и Мурманской области величина критической нагрузки определена 0.3 г/(м<sup>2</sup> год) (данные рабочей группы Совета министров Северных стран). Из приведенных материалов видно, что в настоящее время величина критической нагрузки превышена во всех странах, а на Кольском полуострове – многократно.

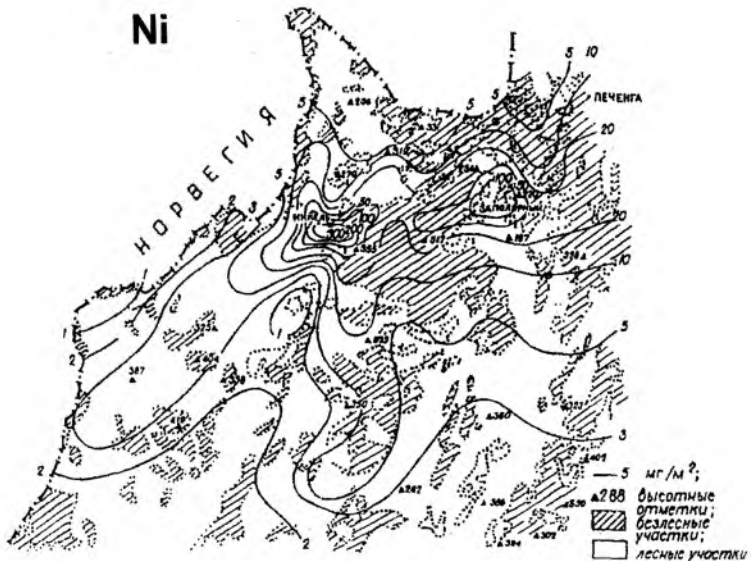


Рис. 11. Средние значения pH осадков для севера Финноскандии [Моиссенко, Петрова, 1992]

Вокруг промышленных узлов, наряду с низкими значениями pH (около 3.4), отмечаются (менее 10 % от общего замера кислотности осадков) щелочные осадки с pH до 7.6. Наиболее высокие концентрации серы в атмосфере сопровождаются распространением щелочных аэрозолей, которые частично гасят кислотность осадков. Вместе с тем, выбрасываемые в атмосферу пылевые частицы содержат тяжелые металлы, которые, попадая в поверхностные воды, увеличивают их загрязненность. Выпадение тяжелых метал-

лов в различных районах Кольского полуострова исследовалось в конце 80-х – начале 90-х годов XX столетия З. А. Евтюгиной [1990], Н. Е. Раткиным и Т. Д. Макаровой [1992].

Выпадение металлов (в  $\text{мкг}/(\text{м}^2/\text{сут})$ ) в зимний период оценивается: на западе Кольского полуострова (вблизи российско-финляндской границы) Ni – 4, Cu – 2, на северо-западе (верховья р. Пасвик) Ni – 8 и Cu – 7 (рис. 12). В центре полуострова (район Лапландского заповедника) выпадает Ni – 15, Cu – 8  $\text{мкг}/(\text{м}^2/\text{сут})$ . Для сопоставления отметим, что вблизи комбината "Североникель" на открытую местность выпадает Ni – 400 и Cu – 430. Экспериментальные работы, проведенные на территории Кольского полуострова, показали, что в летний период металлы задерживаются почвами: 95 % Ni и 99 % Cu [Евтюгина, 1990]. Аэротехногенное загрязнение металлами имеет более локальное распространение вокруг металлургических предприятий (рис. 13), что подтверждается исследованиями концентраций Ni и Cu в поверхностных водах приграничных территорий между Россией и Норвегией, подверженных влиянию выбросов комбината "Печенганикель" [Traaen et al., 1991].



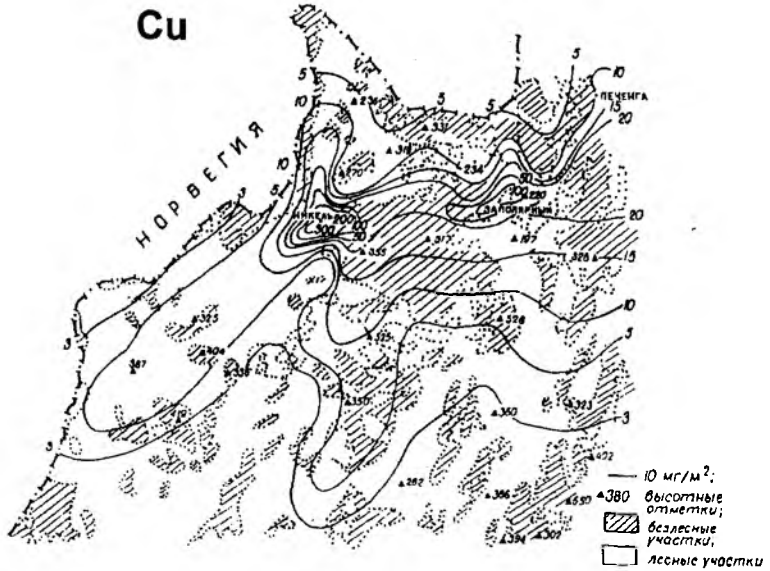


Рис. 12. Концентрации Ni и Cu в снежном покрове  
 (апрель 1990 г.) Печенгского района [Раткин, Макарова, 1992]

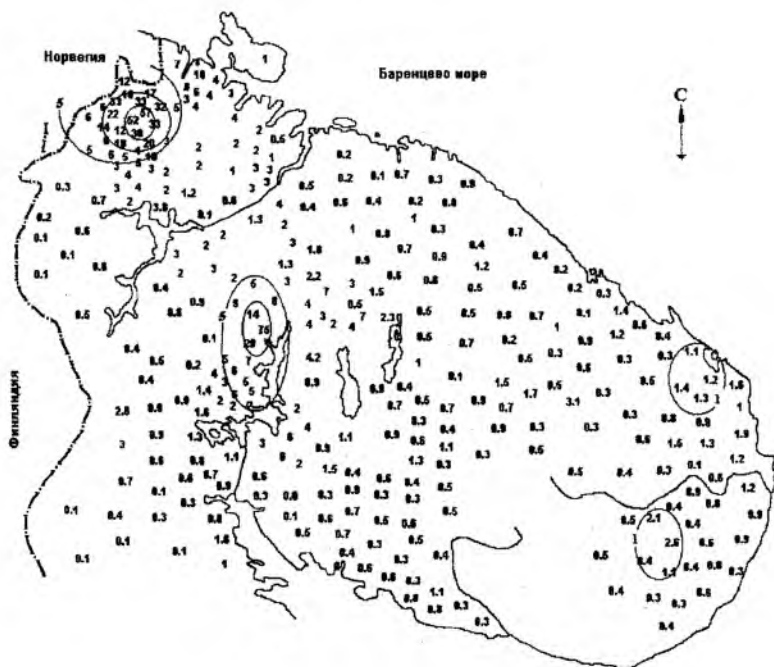


Рис. 13. Распределение концентраций Ni (мкг/л)  
в воде малых озер с преимущественно атмосферным питанием  
[Моисеенко и др., 1998]

### 6.3. Характеристика нагрузки органических и биогенных веществ

Со сточными водами хозяйственного происхождения и животноводческих комплексов в водоемы поступают органические и биогенные вещества, что обуславливает процесс эвтрофирования северных олиготрофных водоемов: стимулирует рост первичной продукции, что еще более увеличивает содержание органических веществ в водоеме. Это приводит к комплексу неблагоприятных нарушений в экосистеме [Россолимо, 1977; Шилькрот, 1979; Горшков, 1988; Guidelines of Lake..., 1990]. Антропогенному эвтрофированию подвержены водные объекты, расположенные вблизи городов и поселков. В эти водные объекты попадают недостаточно очищенные коммунальные и сельскохозяйственные стоки.

Наибольшая плотность населения наблюдается на берегах оз. Имандра, здесь сосредоточена почти половина населения Мурманской области. В губу Белая по отводному каналу поступает более 50 тыс. м<sup>3</sup>/сут хозяйственных стоков городов Кировск и Апатиты; в губу Монче – г. Мончегорск – более 25 тыс. м<sup>3</sup>/сут; в губу Зашеечная – пос. Зашеек (отводной канал Кольской АЭС) – около 5 тыс. м<sup>3</sup>/сут хозяйственно-бытовых стоков станции.

Кроме того, хозяйственно-бытовую нагрузку на озеро увеличивают мелкие поселки и базы отдыха. Общий объем хозяйственно-бытовых сточных вод, сбрасываемых в оз. Имандра, составляет более 100 тыс. м<sup>3</sup>/сут.

Хозяйственно-бытовое загрязнение водоемов происходит, как правило, параллельно с промышленным. Озеро Куэтсьярви, расположенное в Печенгском районе, одновременно загрязняется токсичными водами комбината "Печенганикель" и хозяйственными стоками населенных пунктов. Органические вещества, поступающие в озеро, образуют с тяжелыми металлами комплексные соединения, которые аккумулируются в донных отложениях. Впоследствии эти соединения в результате жизнедеятельности бактерий могут переходить в растворенное состояние, т. е. комплексные органические соединения тяжелых металлов, накопленные в донных отложениях, которые являются потенциальными источниками вторичного загрязнения озер.

Анализ антропогенной нагрузки тяжелых металлов на водосборы позволяет выделить три основных блока, влияющих на аккумуляцию тяжелых металлов в донных отложениях:

1. Сточные воды предприятий горно-металлургического комплекса (озера Имандра и Куэтсьярви, р. Пасвик). Их поступление в водоемы сопровождается загрязнением хозяйственно-бытовыми стоками, что активизирует адсорбцию и седиментацию тяжелых металлов, снижает их токсичность.

2. Аэротехногенное загрязнение пылеватыми выбросами медно-никелевого производства, содержащими тяжелые металлы. Пылеватые выбросы выпадают вблизи промышленных центров, их растворение в воде сопровождается повышением уровня тяжелых металлов в воде и донных отложениях.

3. Аэротехногенное загрязнение кислотообразующими веществами и ионными формами металлов, распространяющимися на значительные расстояния. Закисление водоемов способствует переходу металлов в ионные, наиболее токсичные формы из донных отложений в водную толщу [Håkanson, Jansson, 1983]. Несмотря на низкие концентрации, токсичные эффекты тяжелых металлов в кислой среде увеличиваются.



## ЧАСТЬ 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКОГО И ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ПРИ ОЦЕНКЕ ГЕОЭКОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ВОДОЕМОВ

### ГЛАВА 1. МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ОТБОРУ ПРОБ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

Предпочтительность изучения донных отложений для определения интенсивности загрязнения и оценки геоэкологического состояния пресноводных систем по сравнению с гидрохимическими исследованиями обусловлена следующим:

1) концентрации загрязняющих веществ в донных отложениях достаточно стабильны по сезонам года по сравнению с таковыми, например, в образцах воды;

2) вертикальное распределение загрязняющих веществ в толще донных отложений отражает изменение их нагрузки во времени на водосбор пресноводных систем;

3) образцы донных отложений сравнительно легко отбирать в экспедиционных условиях;

4) концентрации загрязняющих веществ в донных отложениях намного выше, чем в воде, и, анализируя их, можно получить более достоверные данные об интенсивности загрязнения.

Исследования Л. Хокансона [Håkanson, 1984a, b] показали, что для получения репрезентативной информации о степени загрязнения озера необходим отбор проб донных отложений только из зон аккумуляции (см. Ч. 1, гл. 1). В аккумуляционной зоне происходит непрерывная седиментация тончайших частиц (менее 0.01 мм) с высокой концентрацией загрязняющих веществ. В небольших мелких озерах аккумуляционная зона может достигать литорали, а в глубоких и больших озерах, подверженных воздействию ветра, зона аккумуляции донных отложений может достигать 30–40 м [Rognerud, 1985].

У. Ферстнер и В. Саломонс [Förstner, Salomons, 1981] для обоснования использования донных отложений фракции менее 0.01 мм в условиях загрязнения водоемов приводят следующие аргументы:

• загрязняющие вещества присутствуют главным образом в глинистых и пылеватых частицах (менее 0.01 мм);

- эта фракция наиболее близка по размерам материалу, который переносится во взвешенном состоянии;

- просеивание через сито с ячейками диаметром 0.01 мм не приводит к удалению загрязняющих веществ из мелкодисперсных частиц донных отложений;

- накоплен большой экспериментальный материал по данной фракции.

Приведенных аргументов достаточно для заключения, что использование материала из транспортных и эрозионных зон некорректно и непригодно для интерпретации, и все данные должны быть получены из территорий аккумуляции. Необходимо избегать отбора донных отложений из следующих акваторий:

- 1) русел рек или других подобных высокоэнергетичных акваторий, где доминируют турбулентные или гидродинамически сложные условия;

- 2) акваторий между островами, где может существовать топографический эффект "горлышка бутылки";

- 3) акваторий, близких к устьям рек, где формирование донных отложений зависит от скорости течения в реках и где состав донных отложений изменчив во времени и в пространстве;

- 4) акваторий с наклоном более чем 4–5 % (высота к длине), где современный мелкодисперсный материал донных отложений может повторно перейти во взвешенную фракцию водной толщи.

Л. Хокансон [Håkanson, 1980] рекомендует два простых способа определения условий формирования донных отложений в месте отбора проб:

- ЭТА-диаграмма (эрозия – транспорт – аккумуляция), для работы с которой необходимо знать два параметра – глубину и эффективную зону разгона, определяемую как максимальное расстояние от одного из берегов (рис. 14);

- на основе определения влажности поверхностного сантиметрового слоя донных отложений ( $H_2O$ ). Для большинства озер граница между эрозионной и транспортной зонами проходит при значении  $H_2O$ , равном 50 %, а между транспортной и аккумуляционной зонами – 75 %.



Рис. 14. ЭТА-диаграмма для мелкодисперсных (0-1 см) поверхностных осадков оз. Ванерн [Håkanson, 1976]

Толщина анализируемого слоя донных отложений является одним из важных параметров в силу следующих причин. С одной стороны, довольно сложно отобрать представительные и достаточные по массе для проведения химических анализов образцы, если используются слои толщиной менее 1 см, так как поверхностные слои донных отложений в зонах аккумуляции очень рыхлые и мягкие, а их влажность более 90 %. С другой стороны, по концентрациям элементов, определенным в более мощных слоях донных отложений, накопившихся за значительный период времени, измеряемый десятилетиями, довольно трудно определить состояние загрязнения современных донных отложений, особенно, если скорость седиментации низкая (для пресноводных систем севера Фенноскандии ~1 мм/год, [Norton et al., 1992, 1996]) и существует вероятность интенсивного биологического перемешивания донных отложений донными организмами.

С теоретической точки зрения предпочтительнее было бы отбирать, анализировать и сравнивать донные отложения с известными и сравнимыми по времени седиментации отложениями. Однако для этого необходимо выполнение трудоемкой и дорогостоящей работы по определению скорости седиментации с использованием техники датирования донных отложений радиометрическим методом (например, [Robbins, Edgington, 1975; Edgington, Robbins, 1976; Appleby et al., 1986]) или с применением седиментоуловителей [Håkanson, 1976; Gardner, 1978]. Экономически невыгодно проведение датирования с помощью радиометрического метода в каждой колонке. Слой донных отложений 0–1 см может быть использован как стандартный во всех последующих исследованиях для характеристики современной нагрузки загрязняющих веществ на озеро. Самые глубокие (20–30 см) слои в колонках отражают природные или фоновые содержания веществ, так как эти слои образовались более 200 лет тому назад [Norton et al., 1992, 1996], т. е. до начала индустриального освоения северных регионов.

## **ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ОТБОРА ПРОБ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ**

В этой главе рассматриваются теоретические и практические аспекты отбора проб донных отложений при геоэкологических исследованиях водоемов, преимущества и недостатки различных типов отборников донных отложений, сети отбора проб, методы пробоподготовки и, наконец, проводится краткий обзор использования (или ограничения применения) седиментоуловителей для оценки скорости образования донных отложений.

### **2.1. Оборудование для отбора проб донных отложений**

Для оценки геоэкологического состояния водных объектов сконструировано и применяется на практике большое количество отборников донных отложений. Эти устройства для отбора донных отложений могут быть разделены на две большие группы – дночерпатели (рис. 15) и отборники колонок донных отложений (гравитационные и ударные) (рис. 16).

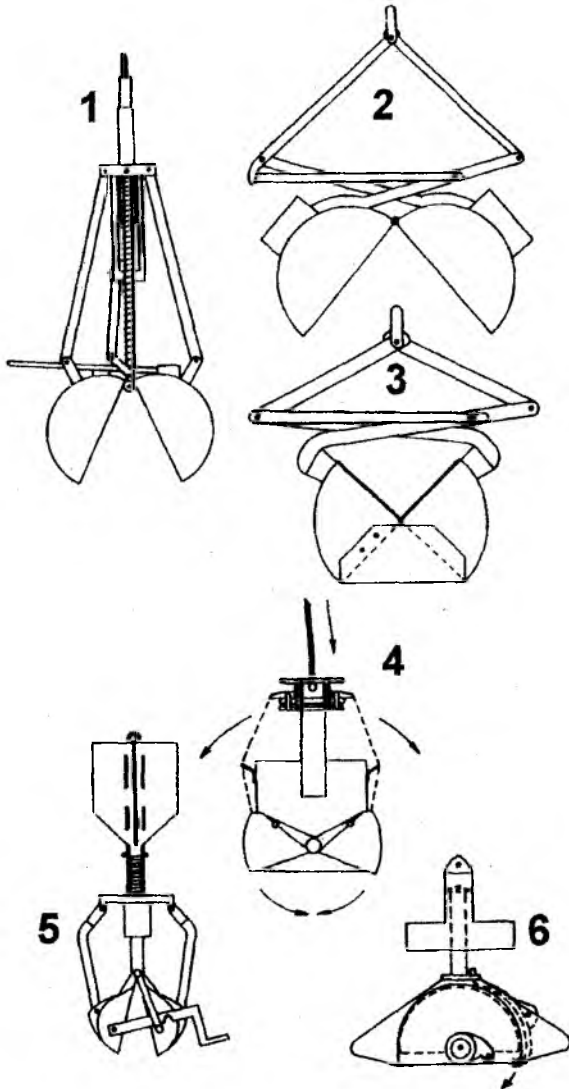


Рис. 15. Различные типы дночерпателей: 1 – Франклина – Андерсона; 2 – Ферста – Петерсона; 3 – Понара; 4 – Берджа – Екмана; 5 – Дитца – Лафонда; 6 – Шипека [Håkanson, Jansson, 1983]

Отсутствие унифицированных методов отбора проб и пробоподготовки затрудняет интерпретацию и сравнение результатов исследования донных отложений водных объектов. Поэтому сначала должны быть выработаны основные требования сравнимости отбираемых проб донных отложений, а затем определены условия для отбора проб в различных водоемах (в том числе и в относительно удаленных и недосягаемых озерах), которые ограничиваются техническими особенностями используемого оборудования. Для того чтобы отобрать ненарушенные донные отложения, необходимо выполнять перечисленные ниже требования.

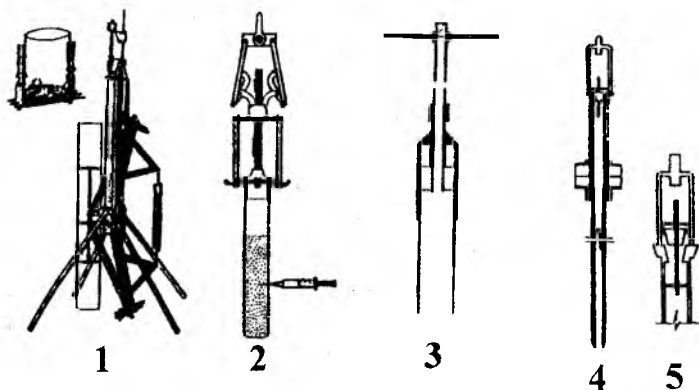


Рис. 16. Различные типы отборников колонок донных отложений: 1 – Дженкина; 2 – Кайака; 3 – Мейтланда; 4 – Флегера; 5 – Флегера модифицированный с клапанной системой [Håkanson, Jansson, 1983]

1. Для устранения нежелательной волны давления под отборником во время его погружения, оборудование должно разрешать свободный выход воды из пространства, предназначенного для донных отложений. Выполнение этого требования особенно важно при исследованиях донной фауны, а также в тех случаях, когда донные отложения представлены рыхлыми несвязными илами. Большинство из дночерпателей (рис. 16) не удовлетворяют требованиям свободного удаления воды во время погружения оборудования.

2. Для минимизации сопротивления трения, деформации и уплотнения донных отложений во время внедрения отборника в толщу донных отложений необходимо использовать трубки для отборников с относительно тонкими стенками по сравнению с площадью образца. Эти трубки должны

иметь ровные гладкие внутренние поверхности и острые углы наконечников. Клапан должен позволять свободный (неограниченный) ход отборника во время его внедрения в донные отложения, механизм клапана должен закрываться только после поступления донных отложений внутрь отборника и перед его подъемом на поверхность. Уплотнение донных отложений внутри отборника можно контролировать с помощью тряпичной ленты, помещенной на внешней стенке трубки отборника, – донные отложения внутри отборника должны быть на том же уровне, что и верхний край донных отложений на ленте. Согласно рекомендации М. Хворстлева (Hvorstlev, 1949), площадь режущей кромки должна быть не более 10 % от площади отбираемого образца. Это требование не может быть выполнено при использовании трубок небольшого размера.

3. Для предотвращения выпадения материала из отборника во время его подъема отборник должен быть оборудован эффективным запирающим механизмом. Идеальный запирающий механизм должен еще до извлечения из толщи донных отложений (*in situ*) плотно закрыть трубку с обоих концов. Отборник Дженкина (рис. 16) достаточно хорошо закрывает концы трубок, но у него недостаточный внешний холостой ход. Трубки небольшого диаметра не требуют запирания нижнего конца, но, используя их, трудно следовать рекомендациям Хворстлева. Например, если толщина кромки трубки 0.1 см, то внутренний диаметр трубки должен быть 4.1 см; если толщина кромки трубки 0.2 см, то внутренний диаметр трубки должен быть 8.2 см. Но если внутренний диаметр трубки превышает 5 см, то рыхлые несвязные донные отложения могут быть потеряны во время подъема отборника на поверхность.

4. Для отбора определенных слоев донных отложений, необходимых для исследования и фотографирования донных отложений до извлечения из трубки, желательно, чтобы отборник имел хотя бы одну прозрачную половину.

5. Для предотвращения деформации донных отложений (особенно рыхлых несвязных) во время извлечения из отборника конструкция последнего (особенно дночерпателя) должна позволять производить отбор нескольких повторных образцов, главным образом с поверхности донных отложений, при помощи, например, большой ложки или маленьких колонок. Этому требованию удовлетворяет большинство дночерпателей, изображенных на рис. 15. Практически невозможно получить ненарушенные донные отло-

жения, особенно несколько повторных образцов, при открывании захлопывающих створок дночерпателя. Материал в отборнике колонок донных отложений может быть послойно разделен на несколько образцов с помощью извлекающего штока, на верхнем конце которого крепится диск (или пробка). Шток с диском должен передвигаться в направлении, обратном внедрению донных отложений в трубку отборника.

6. Для работы с различными типами донных отложений (рыхлые несвязные, твердые пески, илы, глины и т. д.) конструкция должна предусматривать присоединение легко сменяемых грузов, например, с помощью хомута. Удобны в использовании легко сменяемые грузы на регулируемой раме, центр тяжести которых мог быть расположен низко, но не настолько, чтобы существенно увеличить внешний холостой ход.

7. Для использования отборника без какого-либо дополнительного оборудования (например, лебедки) при работе вручную (в том числе с лодки) максимальная масса отборника не должна превышать 20 кг.

8. Для выполнения различных видов анализов (физических, химических, биологических, биохимических) одного образца донных отложений необходимо достаточное по массе количество материала с одного места отбора проб, площадь и глубина отбора проб должны быть наибольшими, насколько это возможно. Это требование является обязательным при отборе проб донных отложений в полевых условиях. Однако оно идет вразрез с требованиями пп. 2 и 7 и влечет за собой отбор более чем одного образца с одного места отбора проб.

9. Очень важно, чтобы с отборниками проб донных отложений было легко работать, даже не имея большого опыта полевых работ.

Следует признать, что ни один отборник проб донных отложений не может удовлетворять всем вышеперечисленным, иногда противоречащим друг другу требованиям.

Отборники колонок донных отложений (рис. 16) могут быть использованы для отбора рыхлых несвязных и тонкодисперсных донных отложений с влажностью поверхностных слоев более 50–60 %.

Дночерпатели предпочтительно использовать при отборе грубозернистых донных отложений, а также в тех случаях, когда на дне в большом количестве залегают раковины моллюсков или когда влажность донных отложений менее 50–60 %.



Большинству из вышеперечисленных требований удовлетворяет модифицированный дночерпатель Понара (рис. 17) и отборник колонок донных отложений гравитационного типа (рис. 18).

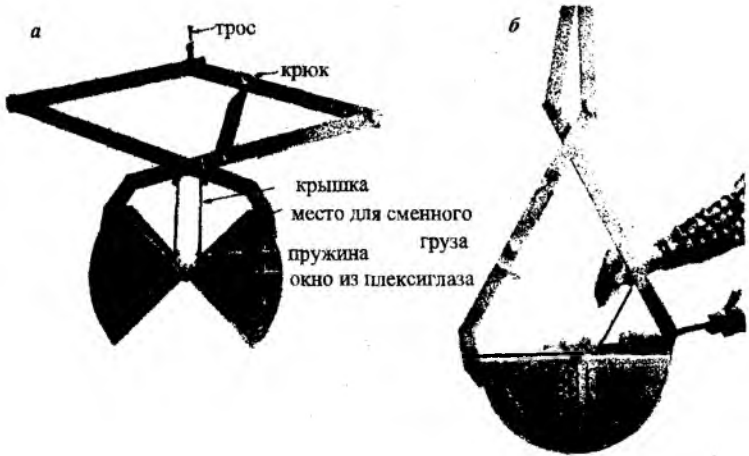


Рис. 17. Модифицированный дночерпатель Понара [Håkanson, 1982]  
а – открыт при опускании, б – закрыт при отборе проб

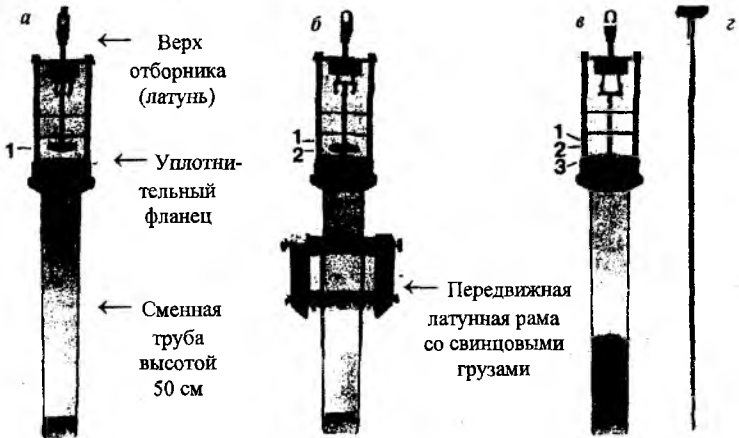


Рис. 18. Отборник колонок донных отложений гравитационного типа с клапаном в открытой позиции 1 (А), в открытой позиции 2 (Б) и закрытой позиции 3 (В). Г – извлекающий шток, оборудованный сверху плотно пригнанным диском [Axelsson, Håkanson, 1978]

## 2.2. Планирование сети отбора проб донных отложений

В этом пункте описаны различные типы сети отбора проб донных отложений, их преимущества и недостатки, а также приведены результаты обсуждения седиментологических и статистических факторов, которые определяют итоги разработанной программы исследований донных отложений.

Следует подчеркнуть, что при выборе сети отбора проб необходимо руководствоваться целью исследований. Главной целью большинства программ исследования состояния донных отложений водоемов является получение информации: по характерным для данного водоема средним и медианным значениям; по характеристике территориального распределения исследуемых параметров; по характеру вертикального распределения элементов и соединений в определенной акватории водоема.

Выделяют следующие системы отбора проб [Håkanson, Jansson, 1983].

*Детерминистическая* – основанная на какой-то исходной предпосылке, информации или цели. Такая сеть обычно гуще на акватории, представляющей специальный интерес, и реже – на других акваториях.

*Стохастическая* – основанная на произвольном отборе образцов.

*Регулярная система отбора по определенной сетке*, которая может быть наложена произвольно или детерминистически на акваторию данного озера.

До сих пор не опубликовано ни одного детального исследования, касающегося оценки вышеперечисленных систем отбора проб донных отложений. Регулярная система отбора по определенной сетке имеет определенные преимущества и является наиболее используемой системой. Достаточно просто применять эту систему при изучении как ранее исследованных, так и неисследованных озер. Пример использования такой системы представлен на рис. 19.

Одним из главных при исследовании состояния донных отложений водоема является вопрос: сколько образцов и колонок необходимо для выявления реального геоэкологического состояния водоема и обеспечения достоверности полученных данных.

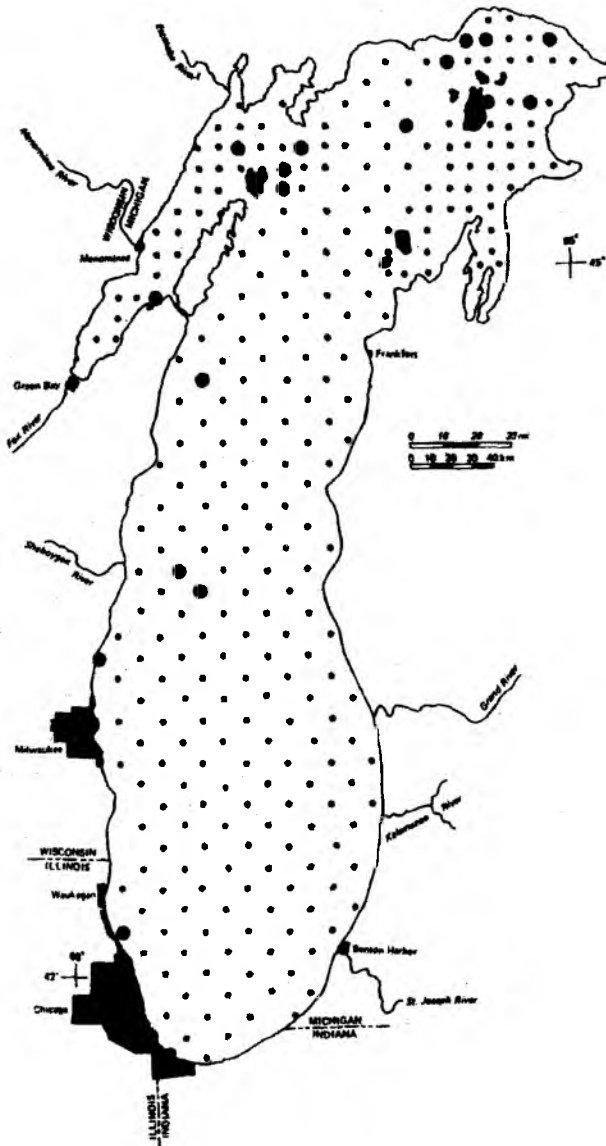


Рис. 19. Регулярная система отбора донных отложений по определенной сетке, примененная для оз. Мичиган [Axelsson, Håkanson, 1978]

### 2.3. Планирование количества проб донных отложений

На планирование количества проб донных отложений влияют следующие факторы.

1. Водная система. В озерах и водохранилищах с акваториями аккумуляции или без них (например, продолжительное осаждение тонкодисперсного материала), в реках и заливах существуют различные исходные условия.

2. Преобладающая донная динамика (эрозия, транспорт, аккумуляция). Территория эрозии характеризуется твердыми или консолидированными осадками (выходы горных пород, гравий, песок, гляциальные глины). Территория транспорта (прерывистое осаждение частиц мельче среднего ила) часто очень разнородна. Территория аккумуляции почти всегда характеризуется рыхлыми несвязанными донными отложениями, иногда с высоким содержанием загрязняющих веществ.

3. Площадь озера. В больших озерах обычно необходимо отбирать большее количество образцов, чем в мелких, для получения представительной информации.

4. Шероховатость дна водоема ( $R$ , безразмерная величина). Для озер с большим значением  $R$  требуется большее количество образцов, чем в озерах с ровной поверхностью дна. Значение  $R$  для всего озера определяется по формуле [Håkanson, 1981]:

$$R = \frac{0.165(l_c + 2) \sum_{i=0}^n l_i}{D_{50} \sqrt{a}},$$

где  $R$  – нормализованная шероховатость дна водоема;  $l_c$  – интервал линии контура, м;  $l_i$  – длина данной линии контура, км;  $D_{50}$  – медиана глубины водоема, м;  $a$  – площадь водоема, км<sup>2</sup>;  $n$  – количество линий контура.

5. Шероховатость формы ( $R_f$ , безразмерная величина) может быть использована для количественного сравнения степени топографической шероховатости отдельных акваторий водоема:

$$R_f = \frac{0.165(l_c + 2) \sum_{i=0}^n l_i}{a'},$$

где  $a'$  – площадь отдельных акваторий водоема, км<sup>2</sup>.

6. Антропогенный тип и факторы загрязнения. Различные загрязняющие вещества с таких источников часто дают подобную картину распределения веществ (снижение концентраций с увеличением расстояния источника

загрязнения), которая отличается от картины распределения незагрязняющих или консервативных параметров, коррелирующих с такими физическими параметрами донных отложений, как влажность и плотность.

7. Физико-химическая обстановка в донных отложениях. Распределение в донных отложениях определенных элементов (P, Fe, Mn) чутко реагирует на изменения величин таких параметров физико-химической обстановки, как pH, Eh (редокс-потенциал), содержание растворенного кислорода в водной толще и донных отложениях. Поведение других элементов, например Pb, в меньшей степени зависит от физико-химической обстановки, хотя резкое изменение этой обстановки может сказаться на содержании и поведении практически всех элементов и соединений.

8. Физическое состояние донных отложений и деятельность живых организмов. Физические параметры (например, влажность, плотность, гранулометрический состав, содержание органического материала, пористость) зависят не только от количества и качества осажденного материала (геологических, геохимических и геоэкологических особенностей территории водосбора), но во многом и от деятельности живых организмов, например, от биоперемешивания донных отложений бентосными организмами.

9. Необходимая для корректного анализа масса образцов.

10. Тип сети отбора проб донных отложений (детерминистическая, стохастическая, регулярная сетка и т. д.).

11. Тип оборудования для отбора проб донных отложений, например, возможность отбора ненарушенных колонок донных отложений.

12. Отбор нескольких проб и выполнение нескольких видов анализов для одного образца, пробоподготовка.

13. Достоверность лабораторных анализов.

Все эти факторы влияют на представительность результатов исследований донных отложений. До сих пор не было проведено систематических исследований по определению рационального количества проб донных отложений, которые учитывали хотя бы половину из вышеперечисленных факторов, поэтому и не существует достоверно установленной и проверенной формулы для расчета количества образцов донных отложений.

#### **2.4. Формула для расчета количества проб донных отложений**

Пока еще не разработана научно обоснованная формула количества образцов донных отложений, описывающая, по крайней мере, главные при-

чинно-следственные связи. Поэтому может быть использована следующая формула, эмпирически выведенная Л. Хокансоном [Håkanson, 1981]:

$$n = 2.5 + 0.5 \cdot \sqrt{aF}.$$

Эта формула требует знания только двух стандартных морфометрических параметров:  $a$  – площадь водной поверхности, км<sup>2</sup> (из большого озера необходимо отбирать больше образцов, чем из маленького) и  $F$  – береговое развитие, которое используется как косвенный показатель шероховатости дна.

Существует значительная положительная связь между береговым развитием  $F$  и шероховатостью дна  $R$  [Håkanson, 1981], которая становится понятной по морфологическим соображениям, поэтому в озерах с высокими значениями  $F$  необходимо отбирать больше образцов, чем в озерах со значениями  $F$ ; близкими к 1.

Береговое развитие

$$F = \frac{l_0}{2\sqrt{\pi A}},$$

где  $l_0$  – нормализованная длина береговой линии, км;  $A$  – общая площадь озера, км<sup>2</sup> (т. е. площадь водной поверхности  $a$ , плюс площадь островов).

Значение  $F$  иллюстрирует взаимосвязь между длиной береговой линии и длиной окружности, у которой площадь круга равна общей площади озера. Совершенно круглый бассейн имеет значение  $F$ , равное 1. Значение  $F$  больше 10 встречается редко. Для северных озер значение  $F$  обычно лежит в пределах от 2 до 4. Эта формула предполагает, что образцы должны покрывать равномерно всю площадь озера, например, по определенной (рис. 19) или квадратной сетке (рис. 20).

В случае, приведенном на рис. 20, допускается, что  $F = 2$  и  $A = a = 20$ , т. е.  $n = 2.5 + 0.5 \cdot \sqrt{20 \cdot 2} = 5.7$ , или, после округления,  $n = 6$ . Эти шесть образцов должны быть распределены равномерно по всей площади озера. Каждая станция должна представлять около 20/6, или 3.3 км<sup>2</sup> поверхности, которая соответствует стороне квадратной сетки, равной  $\sqrt{3.3} = 1.8$  км. В этом примере предполагается, что масштаб карты и размер квадратной сетки приведены в соответствии с исходной предпосылкой. Затем сетка случайным образом накладывается на карту озера. Первое место отбора пробы выбирается в центральном квадрате, который полностью приходится на водную поверхность озера. Остальные места выбираются по убыванию площади, занимаемой квадратом и береговой линией. Необходимо подчеркнуть, что это только один пример систематизированного отбора проб

для равномерного покрытия площади озера сетью станций систематическим и объективным образом. Альтернативные варианты, например, секции или станции, выбранные субъективно без использования квадратной сетки, часто дают очень хороший результат.

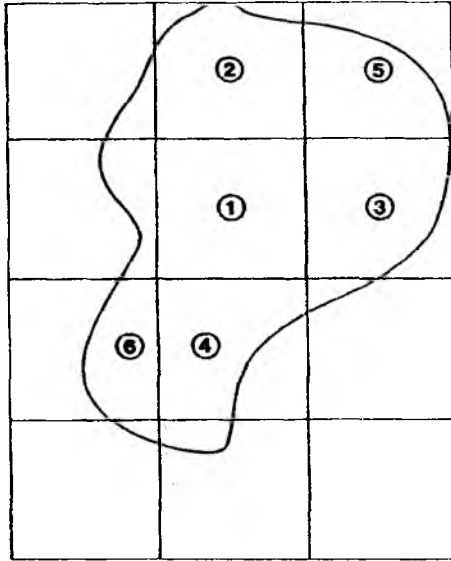


Рис. 20. Пример сетки отбора проб при использовании прозрачной палетки с квадратной сеткой, наложенной на карту озера. В данном примере — шесть образцов, распределенных по всей площади озера [Håkanson, Jansson, 1983]

Согласно формуле количество проб должно быть не менее трех на озеро. Очевидно также, что не существует линейной зависимости между количеством образцов  $n$  и переменными  $F$  и  $a$ . Линейная зависимость означает, что 300 образцов в принципе достаточно для озера площадью  $100 \text{ км}^2$ , и три образца — для озера площадью  $1 \text{ км}^2$ . Формула количества проб основана на предположении, что  $n$  увеличивается не линейно, как  $F$  и  $a$ , а в значительно меньшей степени.

На рис. 21 формула количества проб изображена графически; из номограммы видно, что  $n$  всегда больше 3. Необходимо подчеркнуть, что должно уделяться особое внимание точному определению площади исследуемого водоема.

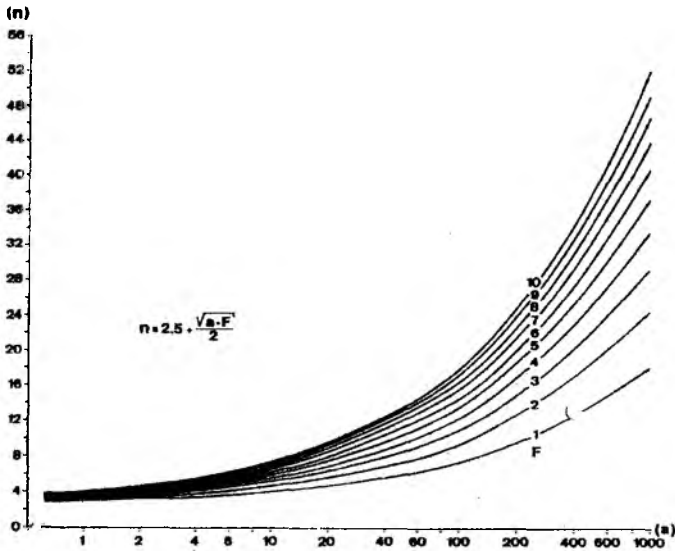


Рис. 21. Номограмма-формула количества образцов [Håkanson, Jansson, 1983]:  
 $a$  – площадь озера, км<sup>2</sup>;  $n$  – количество образцов донных отложений;  
 $F$  – береговое развитие

## 2.5. Разделение колонки донных отложений на слои

Методика пробоподготовки донных отложений должна определяться целью исследований, т. е. тем, какие анализы затем будут проводиться. Главная задача – минимизировать время от отбора проб до анализа и обеспечить хранение отобранного материала в подобных условиях до и после отбора, например при той же температуре, в эксикаторе, без доступа света и кислорода и т. д.

Общая схема пробоподготовки и проведения анализа донных отложений показана на рис. 22. Существуют следующие альтернативные принципы разделения колонки донных отложений на слои.

**Единообразное разделение.** Образцы отбираются с уровней, определенных до проведения исследований, например, каждый второй сантиметр (0–1, 2–3, 4–5 см и т. д.) или трехсантиметровые слои (0–3, 3–6, 6–9 см и т. д.). Этот тип разделения не учитывает структуру донных отложений, а это означает, что может быть потеряна важная информация. Единообразное разделение может практически применяться в программах мониторинга окружающей среды или в программах больших территориальных съемок, где недостатки,



связанные с потерей важной информации при исследовании конкретного озера, могут компенсироваться простотой, меньшими материальными затратами и выигрышем во времени.

**Структурное разделение.** Образцы отбираются согласно видимой структуре донных отложений, их слоистости – сезонной или появившейся в результате смены условий осадконакопления, в том числе и в результате антропогенного влияния. Структурные различия могут быть невидимы до высушивания или рентгеновского анализа образцов.

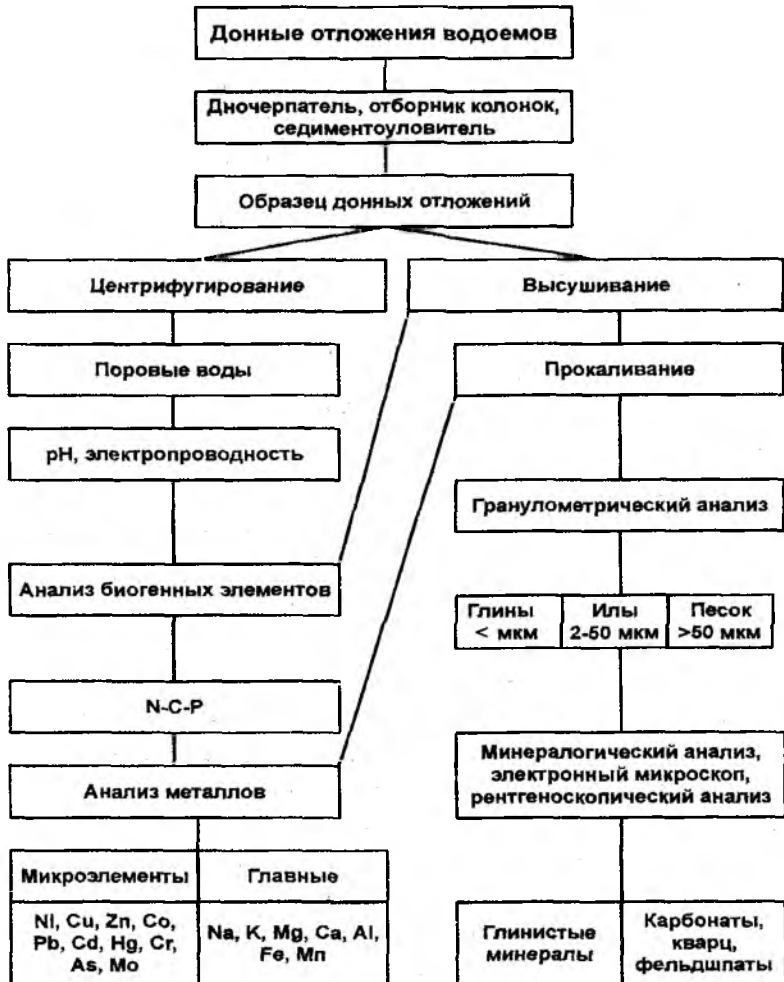


Рис. 22. Общая схема пробоподготовки и проведения анализа донных отложений [Förstner, Wittmann, 1979, с изм. и доп.]

Разделение на тонкие слои ( $< 1$  см) требует специального оборудования, особенно если донные отложения рыхлые, несвязные. Для такого разделения используются различные приспособления, например *электроосмотический нож* (гильотина). Его принцип действия основан на электроосмотическом поведении глин [Håkanson, Jansson, 1983]. Если глины поместить в электрическое поле, то поровые (внутренние) воды потекут к отрицательному электроду. Электроосмотический нож – очень простой инструмент, гильотина технически устроена более сложно (рис. 23).

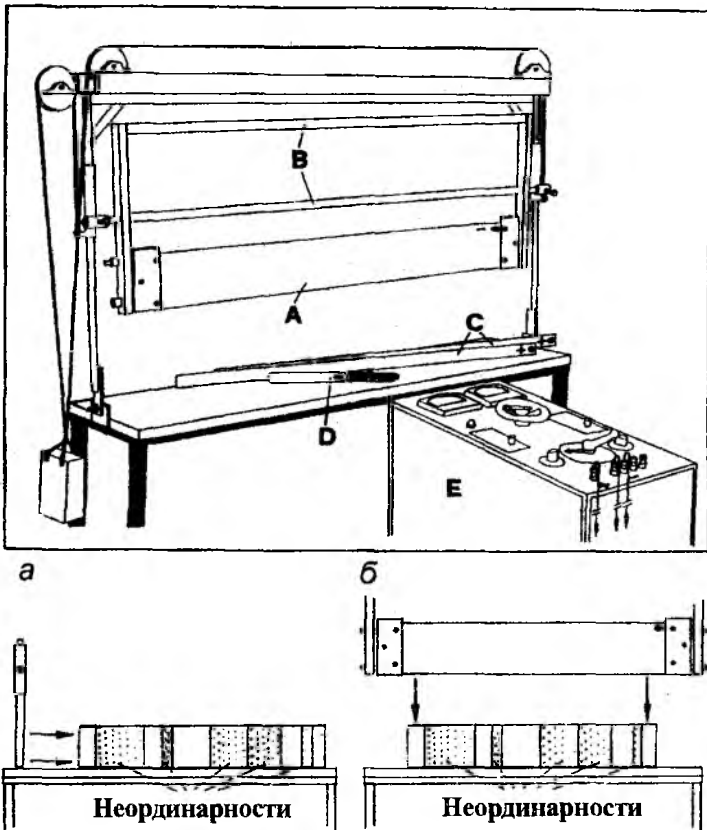


Рис. 23. Электроосмотическая гильотина:

*A* – режущее лезвие; *B* – внутренняя рамка; *C* – положительный электрод;

*D* – электроосмотический нож; *E* – выпрямитель;

*а* – разрезание колонки донных отложений с помощью электроосмотического ножа,

начиная с одного конца (указано стрелками); *б* – параллельное разрезание колонки

с помощью электроосмотической гильотины [Håkanson and Jansson, 1983]

Лезвие гильотины служит отрицательным электродом, а лопаточка, помещаемая в колонку донных отложений, — положительным. Электроосмотический эффект создает на лезвии тонкую водную смазочную пленку, которая препятствует слипанию частичек донных отложений. Лезвие хорошо работает с гомогенизированными глинами и рыхлыми, несвязными донными отложениями, которые могут быть быстро разрезаны при напряжении 20–30 В и силе тока 1–3 А. Для песка необходимо большее напряжение — 40–80 В. Электроосмотический нож не может быть применен при исследовании химического состава поровых внутренних вод, поскольку действие положительного заряда электрода приводит к высвобождению ионов металлов.

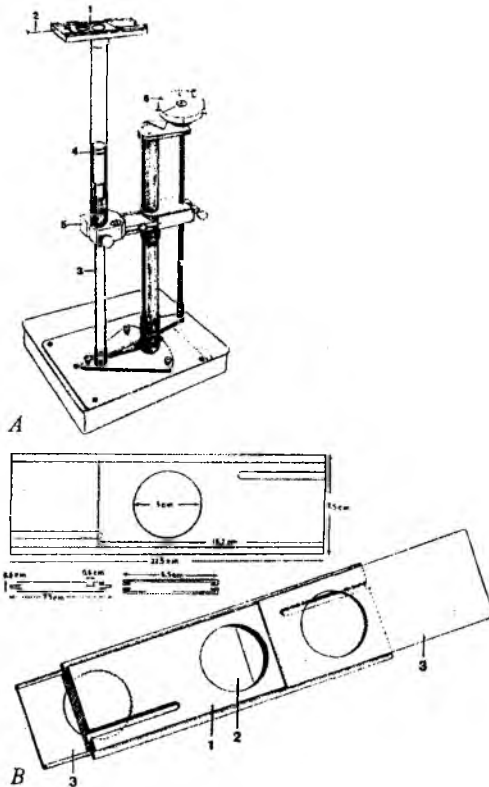


Рис. 24. Приспособление для разрезания колонки донных отложений на тонкие слои (А): 1 — плексигласовый пенал, 2 — кювета; 3 — поршень; 4 — наконечник поршня с уплотнительным кольцом; 5 — зажим; 6 — колесо регулировки усилия вытеснения колонки донных отложений. Плексигласовый пенал (В): 1 — плексигласовый пенал; 2 — отверстие для образца; 3 — скользящие покровные пластинки [Håkanson, Jansson, 1983]

*Приспособление для разрезания колонки донных отложений на тонкие слои* (рис. 24), которое представляет собой плексигласовый пенал заданной толщины с отверстием в центре для образца донных отложений. Две скользящие покровные пластинки предохраняют разрезаемый образец от воздушного загрязнения.

*Метод замораживания сухим льдом* [Renberg, 1981]. Морозильную камеру (рис. 25), заполненную сухим льдом и этанолом (спиртом) на тросе опускают в донные отложения, которые примерзают к передней стенке примерно в течение получаса (толщина 2–4 см в зависимости от характера донных отложений). Различия в цвете лучше просматриваются в свежих донных отложениях. Слоистая структура становится более четко выраженной после высушивания в течение 1–2 недель. Когда образец начнет таять, слои легко отделяются с помощью ножа.

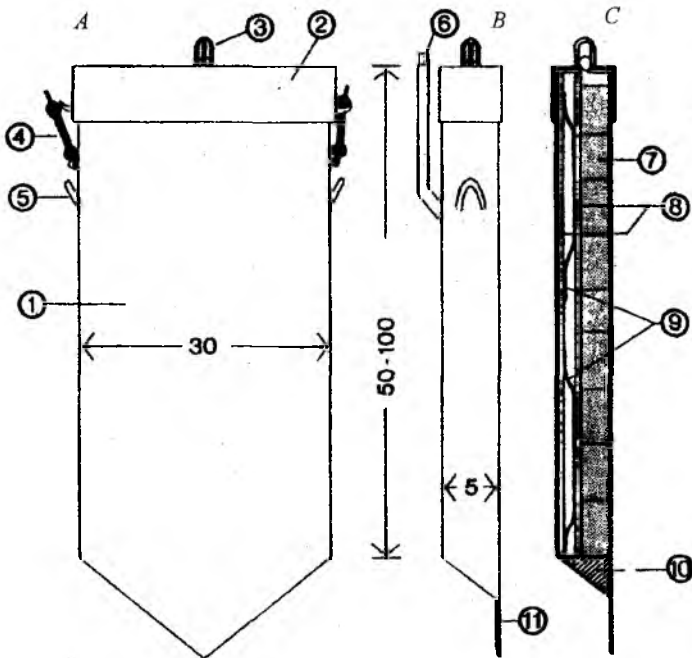


Рис. 25. Схематичное изображение морозильной камеры [Håkanson, Jansson, 1983].

- А – вид спереди: 1 – панель для намерзания донных отложений; 2 – крышка;  
 3 – сферический клапан; 4 – резиновые застежки; 5 – ручки. В – вид сбоку:  
 6 – патрубок. С – вид сбоку в разрезе: 7 – кубики сухого льда;  
 8 – лоток из двойной фанеры; 9 – пружина, сделанная из стального листа;  
 10 – свинцовый утяжелитель; 11 – киль (размеры даны в сантиметрах)

На слои толще 1 см колонка донных отложений в большинстве случаев может быть разделена без использования специального оборудования. Важно, чтобы слои были достаточно тонкими, в противном случае может быть потеряна важная информация. Например, в озерах севера Фенноскандии скорость осадконакопления равна ~1 мм/год [Norton et al., 1992, 1996], и если разделять колонку донных отложений на 3, 5, а тем более 10 см, это будут пробы донных отложений, которые накапливались в течение 30, 50 или 100 лет. Такие пробы не приемлемы для большинства программ по исследованию загрязнения и оценке геоэкологического состояния водных объектов.

В Институте проблем промышленной экологии Севера (ИППЭС) Кольского научного центра РАН для характеристики современной нагрузки загрязняющих веществ на водные объекты во всех исследованиях как стандартный используется верхний сантиметровой слой (0–1 см). Для последующего разделения используются сантиметровые слои. Самые глубокие слои в колонках (обычно в интервале 20–30 см) отражают природные фоновые содержания веществ, так как эти слои образовались более 200 лет тому назад [Norton et al., 1992, 1996], т. е. до начала индустриального освоения северных регионов.

Для разделения колонки используется извлекающий шток, состоящий из стального прута диаметром 5 мм, на который сверху крепится плотно пригнанный диск (рис. 18Г), и цилиндр (т. е. обрезок трубки, из которой изготовлена сама трубка для отбора колонки донных отложений) высотой 20 мм, на который нанесена риска 10 мм. Перед выдавливанием колонки донных отложений из верхней части трубки при помощи силиконового шланга удаляют вышележащую воду. Колонка донных отложений из трубки выдавливается штоком с диском. При этом цилиндром отмеряют 1 см выдвигаемой колонки. Затем отсекается, изготовленным из пластинки толщиной 1–2 мм из любого полимерного материала (например, полихлорвинила), отрезают поступивший в цилиндр образец и переносят его в полиэтиленовый пакет, если образец будут анализировать на содержание металлов, или в стеклянную, металлическую, фарфоровую посуду, если образец необходимо проанализировать на содержание органических соединений.

## 2.6. Седиментоуловители

Седиментоуловители – это относительно простые устройства, используемые в основном для определения потока оседающего на дно водоема

материала, который затем служит основой для образования донных отложений, а также в программах мониторинга окружающей среды.

Существуют следующие типы седиментоуловителей.

*Донные седиментоуловители* (рис. 26), которые представляют собой емкости для улавливания осаждающихся частиц и устанавливаются: а) на дне или близко ко дну; б) выше дна водоема, в водной толще.

Донные седиментоуловители устанавливаются в зонах аккумуляции тонкодисперсного материала, где они позволяют получить информацию о накоплении материала с высокой достоверностью.

*Седиментоуловители, прикрепленные к буйам*: а) заякоренные (рис. 27); б) свободноплавающие.

Седиментоуловитель представляет собой аппарат с различным количеством емкостей для улавливания осаждающихся частиц, таких как воронка, цилиндр и бутылка. В водоемах существует постоянный вертикальный поток осаждающихся частиц. Скорость вертикального осаждения частиц в несколько раз меньше скорости их горизонтального перемещения. В озерах мелкие частицы оседают очень медленно и под действием силы тяжести заносятся внутрь емкостей седиментоуловителей, где исчезает горизонтальное течение, и существуют условия только для вертикального перемещения частиц, что и приводит к осаждению частиц на дно сосуда. Факторами, определяющими осаждение, являются: гидродинамические условия вокруг емкостей (ламинарное или турбулентное течение), форма емкости и концентрация частиц в емкости.

Наиболее часто используются заякоренные седиментоуловители, прикрепленные к буйам (рис. 27). Они устанавливаются на якорь и прикрепляются к тросу, растянутому между якорем и поверхностным или подповерхностным буйами. Подповерхностный буй должен быть помещен на глубину ниже влияния волн. Одна или несколько емкостей прикрепляются к тросу на заданной глубине на раме. Необходимо, чтобы емкость находилась в вертикальном положении, что достигается, например, с помощью стабилизатора.

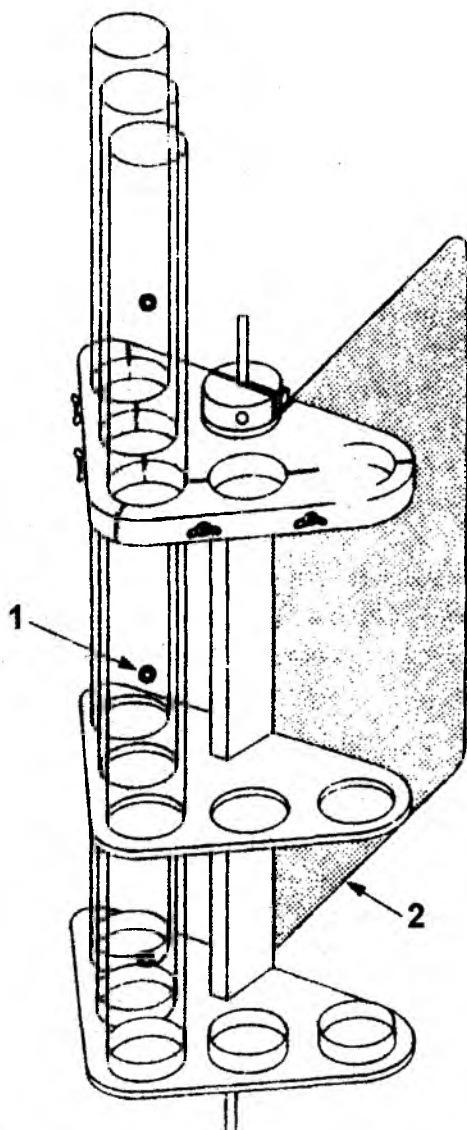


Рис. 26. Донный седиментоуловитель с пятью трубками: 1 – дренажные отверстия; 2 – стабилизатор [Håkanson, Jansson, 1983]

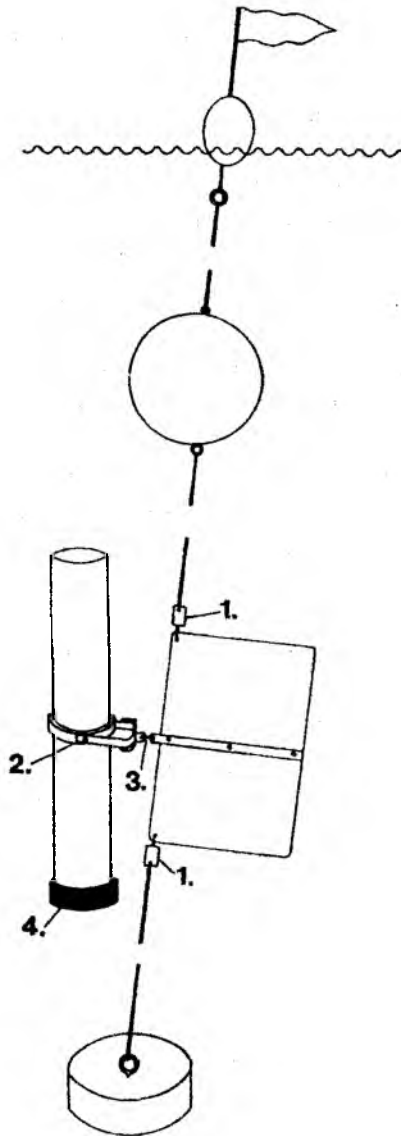


Рис. 27. Заякоренный седиментоуловитель, прикрепленный к бую:  
 1 – вертлог; 2 – карданная подвеска; 3 – вращающаяся ось; 4 – утяжелитель  
 [Håkanson, Jansson, 1983]



Донные седиментоуловители (рис. 26) следует устанавливать в зоне аккумуляции на глубине ниже влияния волн. Обращаться с седиментоуловителями следует очень осторожно. Емкости после подъема седиментоуловителя обязательно проверяются на предмет ненарушенности донных отложений. Если нарушения визуально не наблюдаются (вода над осевшим материалом не мутная), воду над седиментами можно слить через сифон. Если во время подъема седиментоуловителя донные отложения были нарушены, то образец в целом представляет собой общую массу воды и взвешенных частиц. Даже в тех случаях, когда седиментоуловитель поднят с ненарушенными донными отложениями, существует несколько специфических проблем, связанных с методикой исследования с помощью седиментоуловителей.

1. Проблема сохранения исходных концентраций элементов и веществ, сохранения (консервации) и экспозиции (времени выдержки) накопленного в седиментоуловителе материала. Установлено, что потеря материала за две недели может достигать 10 %. Это касается таких параметров, как сухой вес, содержание углерода, азота, фосфора. Эта потеря материала может расти с увеличением времени выдержки [Håkanson and Jansson, 1983]. Вопрос сохранения накопленного в седиментоуловителе материала до сих пор полностью не решен. Если время постановки седиментоуловителя менее 10 дней, то сохранения не требуется. Если этот срок больше, то могут возникнуть большие проблемы, поскольку для предотвращения потери материала потребуется применение фиксаторов, например,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$ , формалин, люголь и др. Существует, однако, мнение, что следует избегать применения любых фиксаторов.

2. До настоящего времени не решены и, вероятно, еще долгое время не будут решены проблемы, касающиеся расстановки седиментоуловителей, их маркировки, жесткого фиксирования в месте установки. Остаются проблемы и в отношении излишне любознательных людей, которые достают седиментоуловители и тем самым нарушают процесс накопления материала в них.

Последние две проблемы не связаны с методикой и конструкцией седиментоуловителей, с ними приходится сталкиваться при проведении долго-временных полевых исследований.

## 2.7. Отбор проб поровых вод

Влажность поверхностных донных отложений находится в пределах от 30 до 50 % (в минеральных донных отложениях территории эрозии),

а в зонах аккумуляции тонкодисперсного материала с высоким содержанием органики она увеличивается до 95–99 %. Часть воды в донных отложениях входит в состав кристаллической решетки минералов или находится в виде тончайшей пленки, адсорбированной на поверхности частиц донных отложений. Остальная часть составляет мобильную жидкую среду, которая окружает частицы донных отложений и участвует в обменных процессах между взвешенной и растворенной фазами, между донными отложениями и водной толщей. Отбор и анализ этих, так называемых *поровых*, или промежуточных, вод очень важен при исследованиях, касающихся реакций превращения в донных отложениях, и в изучении обмена элементов или соединений через границу раздела вода – донные отложения.

Методы отбора проб поровых вод и растворенных в них веществ из донных отложений подразделяют на три группы: центрифугирование; отжим при высоком давлении, или вакуумная фильтрация; диализ.

Необходимо подчеркнуть, что в зависимости от методики отбора проб можно получить только 25–50 % от общего содержания воды и что результат в отношении химического состава может быть совершенно разным. Кроме того, результаты химического анализа поровых вод зависят, главным образом, от правильной подготовки их к проведению анализа.

Таким образом, характеристика поровых вод определяется методом отбора проб и пробоподготовки, а интерпретация результатов различных исследований и их сравнительный анализ должны быть проведены с соблюдением необходимых предварительных условий.

Как было отмечено выше, существуют следующие методы извлечения поровых вод из донных отложений.

**Центрифугирование** – один из самых простых методов получения поровых вод. Он используется для быстрой обработки образца, когда требования к точности и сходимости результатов не очень высокие. Центрифугирование часто вызывает перемешивание тонкого взвешенного нерастворимого материала (что, однако, может быть минимизировано последующей фильтрацией) и химические изменения вследствие, например, окисления образца или изменения газового равновесия.

**Фильтрация** – наиболее часто используемый метод получения образцов поровых вод. Разработано несколько типов лабораторных устройств и приборов для работы *in situ*.

Современное лабораторное оборудование для фильтрации под давлением работает обычно в условиях азотной газовой камеры, что позволяет избежать окисления образца в процессе отделения поровых вод. Материал, отделяемый из донных отложений, определяется пористостью фильтра; для фильтрации поровых вод часто используются мембранные фильтры с размером пор 0.45 мкм.

Одним из типов оборудования для фильтрации под давлением являются пресс-формы. На рис. 28 приведено схематическое изображение пресс-формы, оборудованной впускным отверстием для газа. Высокое давление действует через резиновую мембрану на образец донных отложений, который изолируется от съемной кассеты. Поровые воды вначале проходят через первый грубый вспомогательный фильтр, затем – через тонкий мембранный. Главный недостаток этой пресс-формы – перемешивание проб поровых вод, которое может возникнуть при изменении температуры и давления при транспортировке пробы от водоема до лаборатории. Чтобы минимизировать этот недостаток, отбирают пробы поровых вод *in situ*, для чего обычно используется зонд, внедренный в донные отложения.

Зонд, в котором проба поровых вод поступает в трубку после прохождения через фильтр, показан на рис. 29. Давление, необходимое для прохождения поровых вод через фильтр, создается под действием статического давления на дне водоема или при помощи вакуумного оборудования, связанного с отборником. Для предотвращения окисления аппарат заполняется азотом до установки на дно. Аппарат разработан для работы на мелководных акваториях (до 10 м).

**Диализ** – основанный на законах диффузии метод очистки коллоидных растворов от примесей веществ, находящихся в состоянии истинного раствора. Диализ осуществляется с помощью мембраны, поры которой проницаемы для молекулярно растворенных веществ (электролитов), но не пропускают коллоидные частицы. Диализ значительно ускоряется в постоянном электрическом поле и называется в этом случае электродиализом.

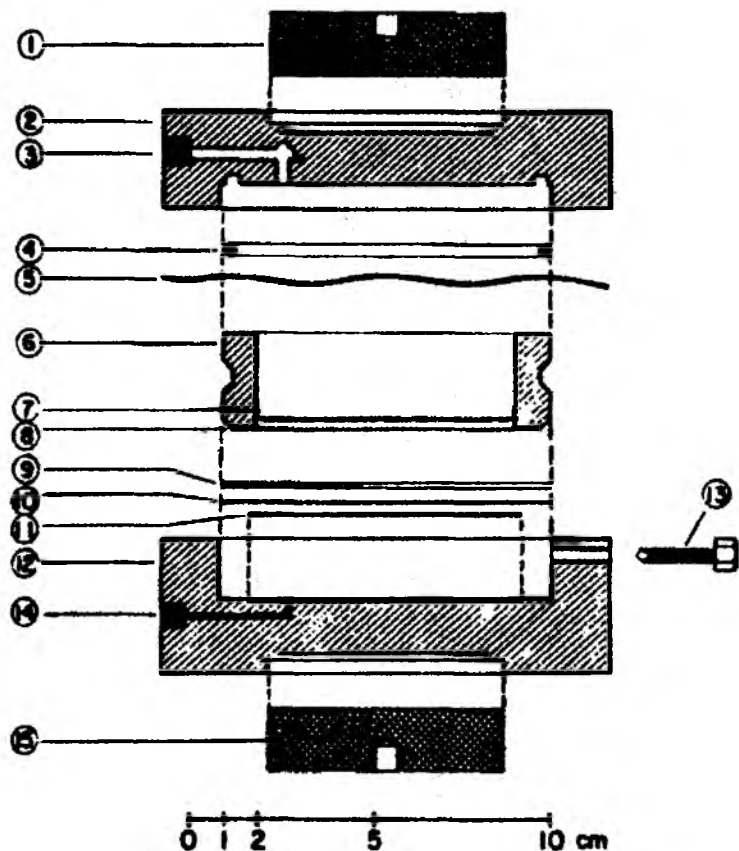


Рис. 28. Схематическое изображение пресс-формы для получения проб поровых вод: 1 – верхняя зажимная плита; 2 – крышка; 3 – впускное отверстие для газа; 4 – кольцо; 5 – резиновая диафрагма; 6 – кассета для донных отложений; 7 – первый вспомогательный фильтр; 8 – второй вспомогательный фильтр, наклеенный на кассету эпоксидным клеем; 9 – кольцо; 10 – мембранный фильтр; 11 – удерживающий экран; 12 – база; 13 – один из установочных винтов; 14 – сток поровых вод; 15 – нижняя зажимная плита [Håkanson, Jansson, 1983]

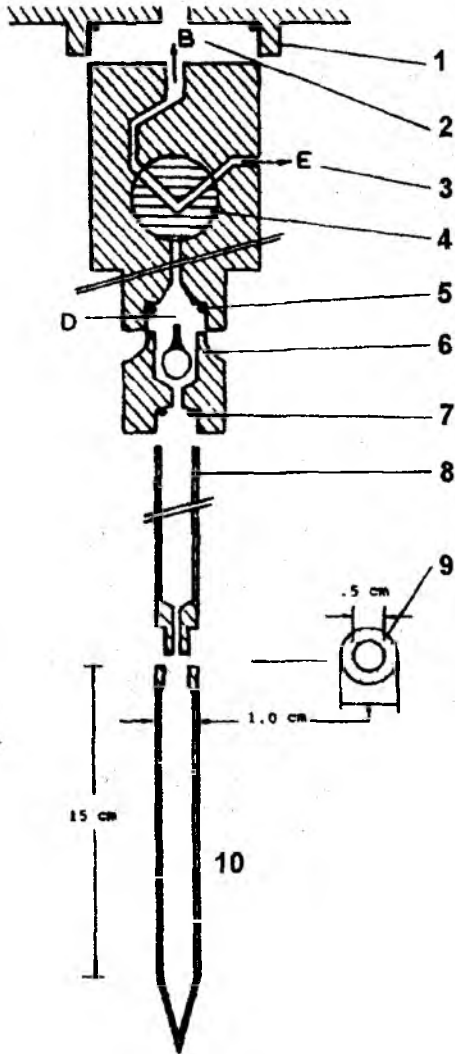


Рис. 29. Схематическое изображение отборника проб поровых вод *in situ*.

1 – корпус с кольцевым сальником; 2В – вакуумная линия корпуса;  
 3Е – выпуск; 4 – ручной трехнаправляющий вентиль; 5 – кольцевой сальник;  
 6 – винт, связующий с поплавком; 7 – кольцевой сальник; 8 – трубка,  
 длина которой регулируется в зависимости от изменения глубины внедрения  
 в донные отложения; 9 – фильтр, 10 – трубка [Håkanson, Jansson, 1983]

Отборник, основанный на диализе, представляет собой камеру, заполненную дистиллированной водой. Его устанавливают *in situ* на поверхность донных отложений, как показано на рис. 30, и оставляют на время, необходимое для достижения равновесия, т. е. до тех пор, пока концентрация растворенных составных частей в камере диализа не станет равной их концентрации в окружающей поровой воде (обычно бывает достаточно одной недели).

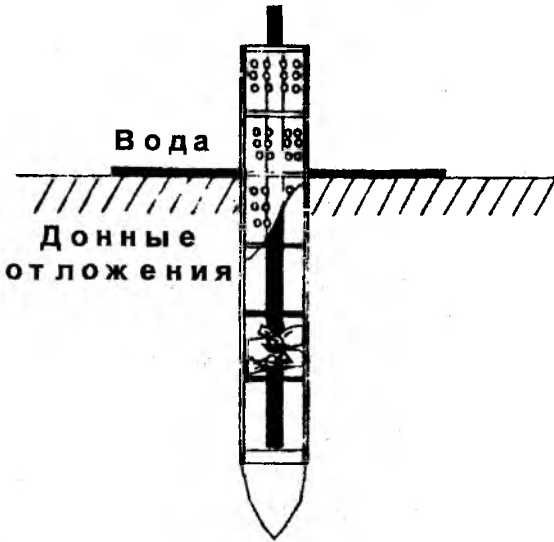


Рис. 30. Схематическое изображение отборника проб поровых вод с помощью диализа [Håkanson, Jansson, 1983]

Используя этот метод, можно получить очень чистые образцы, свободные, например, от коллоидного материала. После некоторой модификации отборник можно использовать для отбора растворенных веществ в поровых водах одновременно из нескольких слоев донных отложений. Применение этого метода предпочтительно, если необходимо опробование довольно большого интервала донных отложений, а также при анализе концентрации растворенных газов в поровых водах.

### **2.8. Пример отбора проб поровых вод, взвешенных частиц и донных отложений в оз. Имандра (Кольский полуостров)**

В качестве примера можно привести методику отбора проб поровых вод, взвешенных частиц и донных отложений, применявшуюся при ком-

плексном исследовании геохимической миграции элементов в субарктическом оз. Имандра [Мойсеенко и др., 1997а, б].

Пробы воды на станции мониторинга оз. Имандра с фиксированной глубины отбирались силиконовыми шлангами с помощью портативного перистальтического насоса фирмы Masterflex® в 25-литровые полиэтиленовые контейнеры и транспортировались на биостанцию ИППЭС КНЦ РАН, расположенную в 4 км северо-восточнее от станции отбора проб. Вода фильтровалась в течение одного часа с момента отбора через четыре фильтра фирмы Millipore®. Фильтры, имеющие диаметр 142 мм и поры размером 0.45 мкм, устанавливались в полиуглеродный держатель фирмы Geotech®. До анализа фильтры хранились в пластиковых контейнерах в холодильнике. Для определения содержания взвешенных частиц пробу воды объемом 1.5 л с каждого уровня фильтровали через фильтры диаметром 46 мм с порами размером 0.45 мкм. После фильтрации воду собирали в полиэтиленовые бутылки фирмы Nalgene® объемом 1 л и 60 мл, которые до отбора пробы обрабатывались кислотой и дважды ополаскивались озерной водой. Пробы воды до анализа хранились в холодильнике при температуре 4 °С.

Колонки донных отложений на станции мониторинга оз. Имандра взяты отборником колонок донных отложений открытого гравитационного типа (внутренний диаметр 44 мм) с автоматически закрывающейся диафрагмой. Отборник, изготовленный из плексигласа по образцу, разработанному Скогхеймом [Skogheim, 1979], позволил транспортировать колонки в ИППЭС или в расположение полевой базы ненарушенными для дальнейшего послойного разделения. Колонки были разделены на слои по 1 см, помещены в полиэтиленовые контейнеры и отправлены в химико-аналитическую лабораторию, где до анализа они хранились при температуре 4 °С.

Пробы поровых вод из слоев 0–2, 4–6 и 8–10 см отбирались немедленно после подъема специально отобранной колонки донных отложений на поверхность. Поровые воды были отжаты из донных отложений через мембранный фильтр с размером пор 0.45 мкм при помощи полиуглеродного держателя фильтров фирмы Millipore® и собраны в бутылочки объемом 50 мл фирмы Nalgene®, которые предварительно были подвергнуты кислотной обработке.

## ГЛАВА 3. ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

### 3.1. Основные понятия и единицы представления концентраций элементов и соединений в донных отложениях

Правильная и достоверная оценка степени загрязнения водоема невозможна без точного корректного определения их концентраций в донных отложениях. Ввиду различных физико-химических свойств донных отложений, например плотности, при анализе одного и того же материала могут быть получены противоположные результаты, если концентрации элементов даны в пересчете на сухой вес или объемные единицы влажного образца.

Существует четыре альтернативных метода представления концентраций элементов [Förstner, Wittmann, 1979].

1. Без проведения какой-либо коррекции: на сухой (а), влажный (б) вес, на объемные единицы (в).

2. С коррекцией: а) после разделения на размерные фракции: пески, илы, глины; б) по экстраполяции регрессионных кривых удельной площади поверхности частиц донных отложений; в) на инертные минералы (например, концентрация металлов в донных отложениях без учета содержания в них кварца, карбонатов или других минералов); г) на физические параметры донных отложений (например, влажность, плотность, пористость), показывающих природную физическую связь этих параметров с гранулометрическим составом.

3. С коррекцией на содержание органического материала, поскольку большинство металлов имеют большое сродство с органическим материалом.

4. С использованием коэффициента, связанного с природными концентрациями, доиндустриальными уровнями и т. д.

Влияние гранулометрического состава донных отложений на концентрации металлов в донных отложениях было подробно описано в первой части этой монографии. Предпочтительность отбора тонкодисперсных донных отложений (с преимущественным содержанием фракций размером менее 0.01 мм) из зон аккумуляции водоемов обоснована в главе 1 первой части настоящей монографии.



В научной литературе при описании содержания элементов и соединений в донных отложениях в основном используется представление их концентраций в пересчете на 1 грамм сухого веса образца. Для определения нагрузки загрязняющих веществ на водосбор или водоем необходимо представление концентраций в объемных единицах. Становится более явной интерпретация результатов исследований некоторых загрязняющих веществ, если концентрации представлены в пересчете на органическое вещество.

Ниже приводятся основные понятия и параметры, касающиеся представления концентраций элементов и соединений в любой среде, в том числе и донных отложениях:

1 кг (килограмм) =  $10^3$  г (граммов), 1 г =  $10^3$  мг (миллиграммов),

1 мг =  $10^3$  мкг (микрограммов), 1 мкг =  $10^3$  нг (нанограммов).

Для обозначения пересчета на сухой вес пишется – сух. вес (или с. в.), на влажный вес – вл. вес (или в. в.).

В иностранной литературе для представления концентраций элементов и соединений используются следующие единицы и понятия:

ppm (part per million) = мкг/г;

ppb (part per billion) = нг/г;

ds (dry sediments or dry substance) – сухой вес;

ws (wet sediments or wet substance) – влажный вес.

Ниже приведены основные формулы для пересчета одних концентраций в другие.

Влажность образца определяется следующим образом:

$$H_2O = 100 \frac{m_{н.в.} - m_{с.в.}}{m_{н.в.}} = 100 \left( 1 - \frac{m_{с.в.}}{m_{н.в.}} \right),$$

где  $H_2O$  – влажность образца, %;  $m_{н.в.}$  – масса влажного образца;  $m_{с.в.}$  – масса сухого образца.

Концентрацию элемента (металла) в пересчете на сухой вес находят по формуле

$$Me_{с.в.} = \frac{мкг_{Me}}{г_{с.в.}} = \frac{мкг_{Me} \cdot 100}{г_{н.в.} (100 - H_2O)},$$

где  $Me_{с.в.}$  – концентрация элемента (металла) в пересчете на сухой вес, мкг/г;  $мкг_{Me}$  – вес металла в образце, мкг;  $г_{с.в.}$  – вес сухого образца, г;  $г_{н.в.}$  – вес влажного образца, г;  $H_2O$  – влажность образца, %.

Концентрация элемента (металла) в пересчете на объем влажного образца определяется по уравнению:

$$Me_{в.в} = \frac{мкг_{Me}}{см^3_{в.в}} = \frac{мкг_{Me} \cdot \rho}{\Gamma_{в.в}},$$

где  $Me_{в.в}$  – концентрация элемента (металла) в пересчете на объем влажного образца,  $мкг/см^3$ ;  $мкг_{Me}$  – вес металла в образце,  $мкг$ ;  $см^3_{в.в}$  – объем влажного образца,  $см^3$ ;  $\Gamma_{в.в}$  – вес влажного образца,  $г$ ;  $\rho$  – плотность образца,  $г/см^3_{в.в}$ .

Соотношение между  $Me_{в.в}$  и  $Me_{с.в}$  для представления противоречивости представления результатов исследований в различных концентрациях имеет вид

$$\frac{Me_{в.в}}{Me_{с.в}} = \frac{мкг_{Me} \cdot \rho \cdot \Gamma_{в.в} \cdot (100 - H_2O)}{\Gamma_{в.в} \cdot мкг_{Me} \cdot 100} = \frac{\rho \cdot (100 - H_2O)}{100}$$

Концентрация элемента (металла) в пересчете на органический материал определяется по формуле

$$Me_{ППП} = \frac{мкг_{Me}}{(\rho_{с.в} - \Gamma_{ППП})} = \frac{мкг_{Me} \cdot 100}{ППП},$$

где  $Me_{ППП}$  – концентрация элемента (металла) в пересчете на органический материал,  $мкг/г$ ;  $мкг_{Me}$  – вес металла в образце,  $мкг$ ;  $\rho_{с.в}$  – плотность сухого образца,  $г/см^3_{с.в}$ ;  $\Gamma_{ППП}$  – потери веса при прокаливании сухого образца,  $г$ ;  $ППП$  – потери веса при прокаливании сухого образца,  $\%$ .

В качестве примера в табл. 13 приведено прямое сравнение представления концентраций  $Me_{в.в}$ ,  $Me_{с.в}$  и  $Me_{ППП}$ , эмпирически полученных в результате исследования различных типов донных отложений центральной части оз. Ваттерн, Швеция [Håkanson, Ahl, 1976].

Таблица 13

**Данные о влажности ( $H_2O$ , %), потерях веса при прокаливании (ППП, %) и концентрации ртути (Hg)**

Тип донных отложений (зона озера)	$H_2O$	ППП	нг/ $\Gamma_{с.в}$	нг/ $см^3_{в.в}$	нг/ $\Gamma_{ППП}$
Песок с галькой (эрозионная зона)	25.9	0.2	10	7.4	5 000
Песок (эрозионная зона)	26.8	1.1	27	19.8	2 455
Крупный ил (транспортная зона)	65.4	3.7	67	23.2	1 811
Мелкий ил (аккумуляционная зона)	84.2	15.4	189	29.9	1 227

Из этого примера видно, что результаты исследований можно интерпретировать по-разному: основываясь на концентрациях, пересчитанных на сухой вес ( $\text{нг}/\Gamma_{\text{с.в}}$ ) или на органический материал ( $\text{нг}/\Gamma_{\text{ПП}}$ ). В крупнозернистых отложениях (песок и галька) с низким содержанием органического материала могут быть получены очень высокие значения концентрации в пересчете на органический материал, поскольку эта концентрация получается как частное веса металла в образце к содержанию органического материала, определяемому как потери веса при прокаливании образца. Основываясь на этих значениях, можно получить искаженную картину ситуации загрязнения, особенно для образцов с низким содержанием органического материала. Таким образом, для корректной интерпретации результатов исследования донных отложений необходимо располагать данными о влажности, содержании органического материала, глубине водоема в месте отбора проб донных отложений, интервале слоя донных отложений.

### 3.2. Физические параметры донных отложений

Здесь рассмотрены четыре основных физических параметра: влажность, содержание органического материала, плотность и гранулометрический состав, на основе которых могут быть определены и другие физические параметры, такие как пористость, проницаемость, уплотнение.

**Влажность.** Влажность образцов донных отложений ( $\text{H}_2\text{O}$ , %) может быть определена двумя способами:

1. Как отношение масса воды в граммах ( $\Gamma_{\text{в}}$ ) к массе высушенного образца в граммах ( $\Gamma_{\text{с.в}}$ ):

$$\text{H}_2\text{O} = \frac{\Gamma_{\text{в}}}{\Gamma_{\text{с.в}}} \cdot 100 = \frac{\Gamma_{\text{в.в}} - \Gamma_{\text{с.в}}}{\Gamma_{\text{с.в}}} \cdot 100,$$

где  $\Gamma_{\text{в.в}}$  – масса влажного образца (т. е. общий вес образца), г.

Этим способом можно определить значение влажности более 100 % в рыхлых, несвязных донных отложениях.

2. Как отношение массы воды в граммах ( $\Gamma_{\text{в}}$ ) к массе влажного образца в граммах ( $\Gamma_{\text{в.в}}$ ), т. е. к общей массе образца:

$$\text{H}_2\text{O} = \frac{\Gamma_{\text{в}}}{\Gamma_{\text{в.в}}} \cdot 100 = \frac{\Gamma_{\text{в.в}} - \Gamma_{\text{с.в}}}{\Gamma_{\text{в.в}}} \cdot 100.$$

При использовании этого способа определения значения влажности находятся в пределах от 0 (в магматических крепких нетрещиноватых

горных породах) до 100 % (чистая вода). Данный способ в процентах выражает количество воды во всем образце в его естественном состоянии. В дальнейшем в данной монографии будет использоваться именно этот способ определения влажности.

Влажность обычно устанавливается высушиванием образца (~5 г влажного образца) в сушильном шкафу в течение примерно 6 ч (или до постоянного веса, что более точно) при температуре 105 °С. Этот метод основан на предположении, что донные отложения полностью насыщены водой, поэтому массой и объемом газов можно пренебречь.

Влажность является одним из наиболее важных параметров при исследовании донных отложений водоемов. Распределение влажности донных отложений в водоеме происходит по следующей схеме. Низкие значения обнаруживаются на мелководных участках, где часто доминирует крупнозернистый материал, как результат волновой деятельности, и в акваториях водоемов, примыкающих к приустьевым участкам рек, где откладывается главным образом крупнозернистый материал в результате большой скорости потока в этих участках. Наибольшие значения влажности характерны для глубоководных частей озера.

С увеличением глубины донных отложений их влажность снижается в процессе диагенеза вследствие уплотнения от веса вышележащих слоев донных отложений. Влажность может отражать также влияние деятельности человека, как это показано на графике вертикального распределения влажности в донных отложениях оз. Имандра на станции мониторинга (рис. 31).

Толща донных отложений на этой станции представлена глинистыми илами светло-зеленого цвета, с включениями песка в интервале 9–11 см. По значениям влажности вертикальный срез донных отложений можно разбить на три части (рис. 31): 1) нижний слой (11–19 см) с доиндустриальными фоновыми значениями ( $H_2O \sim 80\%$ ); 2) интервал с пониженными значениями влажности (9–11 см), который относится к периоду складирования отходов апатитонепелинового обогатительного производства без их очистки; 3) поверхностный интервал (0–9 см), где происходит постепенный рост влажности (от 86 до 97 %), отражающий накопление осадков с повышенным содержанием элементов.

Вариации в вертикальном распределении влажности зависят от многих факторов: скорости осадкообразования, качества и характера осадков, степени

уплотнения, степени перемешивания водными организмами и ее вариации во времени.

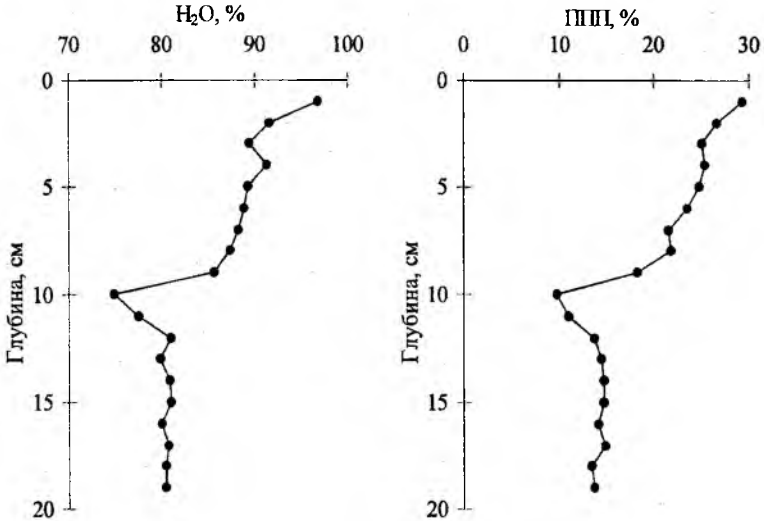


Рис. 31. Распределение влажности (H<sub>2</sub>O) и органического вещества (потеря веса при прокаливании, ППП) в донных отложениях оз. Имандра на станции мониторинга [Моисеенко и др., 1997]

Показатель ППП обычно используется как косвенный показатель содержания органического материала в донных отложениях. Он определяется после прокаливании сухого образца при температуре 550 °С в течение 1 ч. За это время из образца удаляется наибольшее количество органического материала, а также кристаллически связанная вода. ППП рассчитывается как отношение потерь веса при прокаливании в граммах ( $\Gamma_{ППП}$ ) к весу высушенного образца в граммах ( $\Gamma_{с.в}$ ):

$$ППП = \frac{\Gamma_{ППП}}{\Gamma_{с.в}} 100 = \frac{\Gamma_{с.в} - \Gamma_{н.о}}{\Gamma_{с.в}} 100,$$

где  $\Gamma_{н.о}$  – вес неорганического остатка образца после прокаливании, г.

Параметр ППП с некоторой долей условности может применяться при оценке содержания органического углерода (С) в донных отложениях. Между этими двумя показателями отмечается очень высокая корреляция [Håkanson, 1983], и их связывает следующее уравнение:

$$C = 0,48 \cdot ППП - 0,73.$$

Для приблизительного определения содержания органического углерода обычно используют уравнение  $ППП = 2С$ .

Исследованиями профессора Л. Хокансона [Håkanson, 1983] установлено, что содержание органического углерода увеличивается с уменьшением ППП и что оно может быть определено по уравнению  $ППП = 2С$  лишь в том случае, когда значение ППП больше 10 %, что характерно для аккумуляционной зоны водоемов.

Высокие значения ППП объясняются тремя факторами: 1) поступлением органического материала в результате антропогенной деятельности (например, от предприятий целлюлозно-бумажной, деревообрабатывающей промышленности); 2) высокой продуктивностью органического материала в самом водоеме; 3) восстановительными условиями в донных отложениях, которые препятствуют разложению органического материала.

Содержание органического материала в донных отложениях хорошо коррелирует с их влажностью, и часто профили их распределения подобны (рис. 31). Минерализация органического материала в донных отложениях способствует снижению содержания органического материала с глубиной. Содержание органического материала отражает также и влияние антропогенной деятельности.

По значениям ППП вертикальный срез донных отложений можно разбить на три части (рис. 31): 1) нижний интервал (11–19 см) с доиндустриальными фоновыми значениями ( $ППП \sim 14\%$ ); 2) интервал с пониженными значениями этих параметров (9–11 см), который относится к периоду складирования отходов обогатительного производства без их очистки; 3) поверхностный интервал (0–9 см), где происходит постепенный рост ППП (от 18 до 29 %), отражающий накопление осадков с повышенным содержанием элементов.

В поверхностных слоях отмечается более чем двукратное увеличение содержания органического материала по сравнению с фоновыми значениями в нижних слоях (рис. 31), что свидетельствует об изменении трофического состояния озера в последние годы. Это подтверждается и диатомовым анализом. Значения ППП для осаждающихся частиц водного столба оз. Имандра снижаются от поверхности ко дну почти в два раза (с  $\sim 80$  до  $\sim 40\%$  соответственно), что может быть связано со снижением биомассы фитопланктона и увеличением доли минеральных частиц у дна. В поверхностном слое донных отложений происходит уменьшение содержания органического мате-

риала (по сравнению с взвешенными веществами) вследствие микробиологического разложения органических веществ [Кузнецов, 1970].

**Плотность** ( $\rho$ , г влажного веса на 1 см<sup>3</sup> влажного образца) определяется по следующей формуле:

$$\rho = \frac{100 \cdot \rho_m}{100 + (H_2O + ППП)(\rho_m - 1)}$$

Эта формула основана на предположении, что плотность воды точно так же, как и органического материала, в насыщенных донных отложениях должна быть 1.00 г/см<sup>3</sup>.

Содержание неорганического материала (НМ в процентах от общей влажности) может быть определено двумя способами:

$$НМ^0 = 100 - H_2O - ППП^0 \text{ и } НМ^0 = \left( \frac{100}{\rho} - \frac{H_2O}{1} - \frac{ППП}{1} \right) \rho_m,$$

где ППП<sup>0</sup> – потеря веса при прокаливании, % в пересчете на общий вес влажного образца;  $\rho_m$  – плотность скелета (твердых частиц), г/см<sup>3</sup>.

На номограмме (рис. 32) показана зависимость плотности донных отложений от плотности скелета, влажности и содержания органического материала для озерных и морских донных отложений. При ее анализе становится очевидным, что плотность скелета не оказывает большого влияния на плотность рыхлых несвязанных донных отложений, если влажность больше 75 %, т. е. на большей части осадков аккумуляционной зоны. Однако для многих целей бывает полезно оценить плотность скелета. В табл. 14 приведены значения плотности различных минералов, которые могут встречаться в донных отложениях.

Таблица 14

**Плотность различных минералов и других соединений,  
встречаемых в донных отложениях, г/см<sup>3</sup>**

Минерал	Плотность	Минерал	Плотность
Гумус	1.3–1.5	Анортит	2.7–2.8
Глины	2.2–2.6	Доломит	2.8–2.9
Каолинит	2.2–2.6	Мусковит	2.7–3.0
Ортоклаз	2.5–2.6	Биотит	2.8–3.1
Микроклин	2.5–2.6	Апатит	3.2–3.3
Кварц	2.5–2.8	Лимонит	3.5–4.0
Альбит	2.6–2.7	Магнетит	4.9–5.2
Кремень	2.6–2.7	Пирит	4.9–5.2
Кальцит	2.6–2.8	Гематит	4.9–5.3

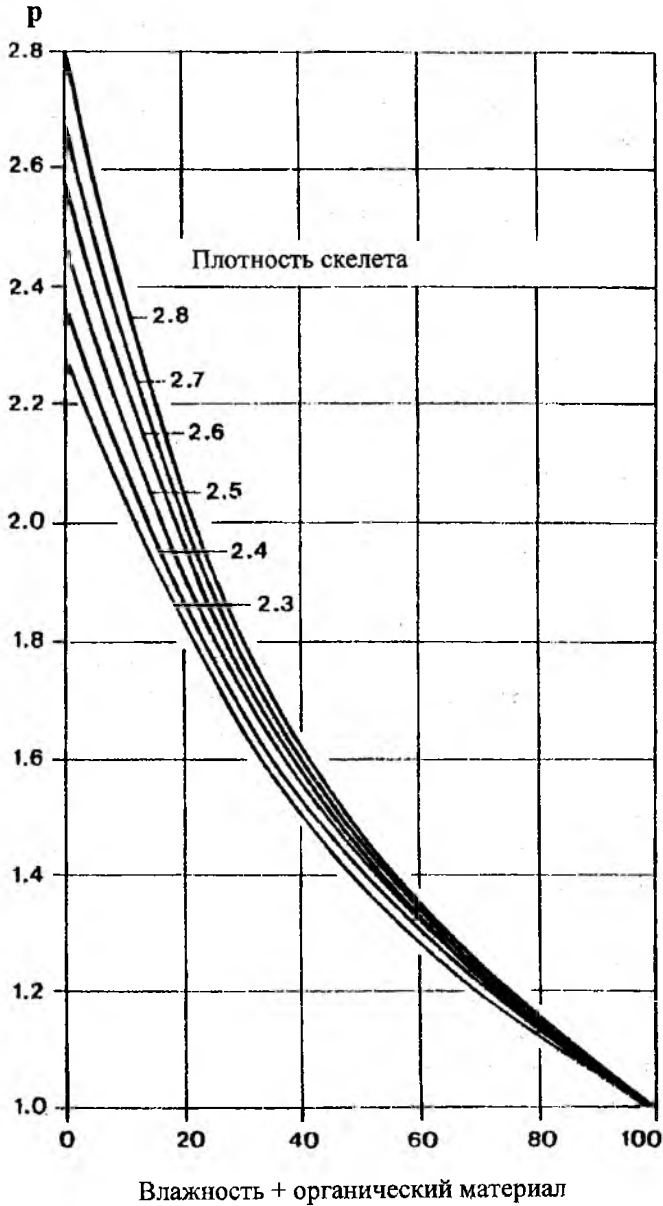


Рис. 32. Номограмма, иллюстрирующая связь между влажностью (%), содержанием органического материала (% от влажного образца), плотностью донных отложений и плотностью скелета [Håkanson, Jansson, 1983]



Значение плотности скелета  $2.6 \text{ г/см}^3$  может использоваться как примерная величина при всех расчетах плотности донных отложений по следующим причинам: во-первых, плотность скелета сравнительно мало влияет на плотность рыхлых несвязных донных отложений; во-вторых, кварцевый песок со средней плотностью  $2.65 \text{ г/см}^3$  доминирует в эрозионной зоне водоема, где влажность менее 50 %.

Эмпирические данные по связным илам и глинам свидетельствуют о том, что их плотность скелета находится в узком диапазоне – от 2.60 до  $2.85 \text{ г/см}^3$ , поэтому уравнение плотности донных отложений может быть записано в следующем виде:

$$\rho = \frac{260}{100 + 1.6 \cdot (\text{H}_2\text{O} + \text{ППП})}$$

Вследствие того что в донных отложениях плотность, влажность и содержание органического материала являются физически связанными друг с другом величинами, они имеют похожие профили распределения в колонках, отобранных с одной станции.

**Гранулометрический состав.** Определение и интерпретация размеров частиц донных отложений является одной из главных задач в гидравлике, геоморфологии и седиментологии. Классификация донных отложений по гранулометрическому составу фракций приведена в первой части монографии.

Существуют следующие методы определения гранулометрического состава донных отложений водоемов.

**Ситовой метод.** Применяется для песков, гравия, гальки, т. е. донных отложений размерами более 0.05 см. Метод основан на просеивании влажного и просушенного образца через набор сит. При просеивании просушенного образца необходимым условием является снижение влажности до значений менее 1 % для устранения сил слипания, особенно для тонкозернистой фракции. "Влажное" просеивание предпочтительно использовать при изучении донных отложений, в которых доминируют тонкозернистые фракции (илистая фракция и мельче).

**Седиментационные методы.** Существует три разновидности этих методов.

- Пипеточный метод. В основе лежит принцип изменения концентраций частиц различных размеров в осаждающейся суспензии, которая может быть измерена последовательным отбором суспензии определенного объема с использованием пипетки. Метод широко используется, однако необходимым условием является удаление карбонатов при помощи разбавленной

соляной кислоты, органического материала – при помощи перекиси водорода и добавления некоторых диспергирующих агентов, например, гидроксида натрия для замещения обменных катионов. Таким образом, сводится до минимума возможность коагуляции слипшихся частиц донных отложений. Расчет гранулометрического состава выполняются по закону Стокса.

- Гидрометрический метод основан на изменении плотности в осаждающейся суспензии, определенной гидрометром, и наиболее приемлем в тех случаях, когда частицы размерами менее 0.05 мм составляют 10 %.

- Метод седиментационных колонок основан на определении скорости осаждения частиц в суспензии.

Достоинствами седиментационных методов является то, что с их помощью можно определить гранулометрический состав донных отложений в широком диапазоне размеров частиц и что методы не требуют использования дорогого оборудования.

*Электролитический метод.* В основе лежит принцип прохождения частиц донных отложений в электролите через маленькое отверстие, с обоих концов которого расположены электроды для подсчета количества частиц разных размеров. Количество изменений в единицу времени отражает количество частиц, поступающих в единицу объема суспензии. В настоящее время существует несколько типов подобных счетчиков с отверстиями различных диаметров, с помощью которых можно определять размеры частиц размером от 1 до 1 000 мкм.

Подробно методики гранулометрического анализа изучаются в курсах "Почвоведение" и "Инженерная геология".

### 3.3. Химические параметры донных отложений

Донные отложения водоемов формируются главным образом из материала, поступающего с территории водосбора и образующегося в самом водоеме, следовательно, химический состав донных отложений является характеристикой территории водосбора и воды водоема.

Химический анализ донных отложений при условии, что он проводится после корректного отбора проб, позволяет получить полезную информацию не только о водоеме, но и об окружающей территории водосбора. Более того, химический анализ образцов всегда предполагает интегральную оценку геохимического состава донных отложений и геоэкологической обстановки водоема и окружающей территории за определенный период времени, продол-

жительность которого зависит от толщины слоя образца донных отложений и скорости осадконакопления. Химический анализ образцов донных отложений "снабжает" нас информацией за больший период времени, чем просто анализ образцов воды в конкретное время. Таким образом, химический анализ одной колонки донных отложений может быть более информативным, дешевым и трудозатратным, чем многолетний химический анализ проб воды.

С помощью химического анализа донных отложений возможно исследовать историю развития как самого водоема, так и водосборной территории. Информация, зафиксированная в толще донных отложений, в исследованиях донных отложений несколько десятилетий назад использовалась главным образом для дешифрирования истории развития водоемов. В последние десятилетия все больше внимания уделяется изучению процесса переноса элементов и веществ через границу раздела *вода – донные отложения* в обоих направлениях – как вниз, так и вверх. Химический состав донных отложений не только отражает качество воды водоемов, но и оказывает влияние на состав воды водоемов и процессы, происходящие в них. В связи с этим при исследовании химического состава донных отложений необходимо также и изучение обменных процессов между донными отложениями и водной толщей. Ниже приводятся сведения о химическом составе донных отложений и описываются геохимические особенности поведения в них элементов и соединений.

*Элементарный состав донных отложений.* Любой образец донных отложений представляет собой сложную смесь отдельных минералов и органических соединений, образовавшихся в результате процессов адсорбции, абсорбции и комплексообразования. В состав донных отложений входят элементы и ионы, характеризующиеся различной силой химических связей. Полный анализ содержащихся в донных отложениях водоемов элементов на практике не проводится. В большинстве случаев перечень исследуемых параметров ограничивается целями исследования.

Элементы, входящие в состав донных отложений, можно подразделить на пять основных групп:

- 1) главные элементы (Si, Al, K, Na), входящие в основном в кристаллическую решетку минералов, составляют до 80 % веса донных отложений;
- 2) карбонатные элементы (Ca, Mg,  $\text{CO}_3^{2+}$ ) составляют около 15 % веса донных отложений;
- 3) биогенные элементы ( $\text{C}_{\text{орг}}$ , N, P) – примерно 10 % веса современных донных отложений;

4) мобильные элементы (Mn, Fe, S) составляют примерно 5 % веса донных отложений;

5) микроэлементы (Hg, Cd, Pb, Cu, Zn, Ni, Cr, Co и др.) – менее 0.1 % веса донных отложений.

На долю микроэлементов приходится очень незначительная часть, хотя в некоторых водоемах (главным образом в районах интенсивного загрязнения) содержание этих элементов доходит до нескольких процентов. Например, в Монче-губе оз. Имандра концентрация Ni доходит до 2 % [Даувальтер, 1999а]. В большинстве донных отложений доминируют Si, Al, Ca, C (органический и карбонатный), которые являются также основными структурными компонентами большинства минералов земной коры. В районах широкого развития известняков в донных отложениях преобладают кальций и карбонаты, в известняковых районах – кремний и алюминий. Содержание органического углерода изменяется в зависимости от поступления органического материала с территории водосбора и продуктивности самого водоема.

Для большинства донных отложений водоемов характерно также наличие железа и магния. Последний связан, главным образом, с неорганическим материалом, в то время как железо может быть связано как с органическим, так и с неорганическим материалом. Азот обычно встречается в форме частиц органических соединений. В донных отложениях с высоким содержанием органического материала содержание азота может достигать 2 %. Как уже подчеркивалось, некоторые микроэлементы, такие как фосфор и тяжелые металлы, могут быть важными составными частями донных отложений. В большинстве донных отложений микроэлементы присутствуют в небольших количествах, но являются питательными веществами (фосфор), а в повышенных относительно природных концентраций обладают токсичными свойствами и могут быть использованы как трассеры загрязнения и антропогенного влияния.

**Органические соединения.** Органический материал входит в состав всех донных отложений, а во многих из них составляет значительную часть. Органический материал, который еще в водной толще подвергается деградации, в составе донных отложений может сохраняться или подвергаться дальнейшему разложению. Углерод, который входит в состав органического материала, является главным источником энергии для гетеротрофных организмов в донных отложениях.

По месту образования органические соединения подразделяются на *аллохтонные* (привнесенные в водоем с территории водосбора с притоками или площадным стоком) и *автохтонные* (образованные в самом водоеме). Соотношение аллохтонного и автохтонного органического материала, полученного из различных источников, зависит от особенностей территории водосбора и биологической активности самого водоема. Доля аллохтонного углерода увеличивается с уменьшением продуктивности водоема. Максимальная доля аллохтонного материала отмечается в дистрофных озерах, в которых почти весь органический материал, находящийся в озере, привносится с территории водосбора. Максимальная доля автохтонного углерода обнаруживается в водоемах со значительным поступлением биогенных элементов, в результате чего отмечается высокая продуктивность органического материала в самом водоеме.

Ниже рассматриваются особенности наиболее важных групп органического материала донных отложений водоемов.

*Гуминовые соединения.* Гуминовый материал формируется в результате микробиологического разложения растительного материала и может быть как аллохтонного, так и автохтонного происхождения. В донных отложениях, богатых гуминовыми соединениями, основным источником гуминового материала является территория водосбора.

Независимо от происхождения гуминовые соединения составляют основную часть общего органического углерода во многих донных отложениях и очень важны для метаболизма и круговорота многих неорганических элементов, особенно металлов и фосфора.

Гуминовые соединения образуются из следующих элементов, %: С – 45–60; О – 35–40; Н – 3–5; N – 3–5; Р – 0.5; S – 0.5. Не существует большой разницы между составом гуминового материала в почвах и водных системах, но для гумуса в озерах характерно меньшее содержание азота.

Наиболее важными соединениями, используемыми для синтеза гумуса, являются лигнин, углеводы, белки, фенольные соединения. На начальной стадии разложения растительного материала гуминоподобными веществами с высоким молекулярным весом являются вещества, синтезированными из полифенольных лигнинов. В результате дальнейшего разложения образуются гуминовые и фульвокислоты, ряд газообразных продуктов. Необходимо отметить, что кроме внешних деградиационных процессов, осуществляемых бактериями, автолиз (процессы самогенерируемого ферментативного раз-

ложения, следующие за гибелью организма) также производит ряд гумино-подобных веществ.

Гуминовые соединения разрушаются очень медленно. Гумус, вследствие своих химических особенностей, оказывает влияние в первую очередь на метаболизм в донных отложениях, а не на гетеротрофные организмы, для которых он служит источником энергии. Эти свойства, в свою очередь, зависят от содержания таких функциональных групп, как карбоксил, метоксил, фенол, кетон, хинон. Особенно важными являются группы карбоксила и фенола, характеризующиеся кислотнo-щелочными свойствами и реагирующие с положительными ионами, образуя гуминовые соединения, которые обладают способностью к ионному обмену и комплексообразованию с металлами. Способность образовывать комплексные соединения с металлами является особенно важной, поскольку донные отложения, богатые гуминовыми веществами, могут нейтрализовать токсический эффект тяжелых металлов, таких как свинец, кадмий, медь.

Железо эффективно сорбируется гуминовыми соединениями, поэтому донные отложения с большим содержанием гуминового материала в основном характеризуются высокими концентрациями железа. Железо, связанное с гумусом, может реагировать с отрицательными ионами. Типичным примером является адсорбция отрицательно заряженных фосфатов железогуминовыми комплексами. Эта реакция важна для регуляции питательного статуса водоемов и донных отложений.

Гуминовый материал реагирует с другими органическими соединениями и таким образом нейтрализует токсичные вещества как природного происхождения, так и синтезированные человеком. Известно, что гумус озерных донных отложений может снижать активность энзимов, например лизоцима. Следовательно, можно предположить, что гуминовые соединения, являясь биологическими веществами низкого качества, сдерживают некоторые биологические процессы, реагируя с внеклеточными энзимами.

Гуминовый материал оказывает влияние на pH донных отложений водоемов. Донные отложения с богатым содержанием гуминовых соединений являются кислыми (pH 5–6), и поскольку гуминовый материал обладает кислотнo-щелочными свойствами, он может служить буфером. Буферирующая способность гумуса низкая, но сравнима с карбонатами. В кислой среде, где запасы карбонатов истощены, гуминовые соединения обычно являются главным буферирующим агентом изменений величин pH. Следовательно, донные отложения с высоким содержанием гуминовых соедине-

ний менее чувствительны к закислению, чем донные отложения с незначительным содержанием органического материала и карбонатов.

Основное влияние гумуса в донных отложениях заключается в следующем: снижает токсичные эффекты металлов и органических соединений; регулирует питательный статус водоемов и донных отложений с помощью связывания фосфора в гумино-железофосфорные соединения; может служить буфером pH.

Влияние гумуса на биологическую активность в донных отложениях может быть как позитивным – нейтрализация токсичных соединений, так и негативным – торможение биологических процессов или уменьшение снабжения питательными веществами. Влияние гумуса на химические и биологические реакции в донных отложениях полностью не изучено, поэтому дальнейшие исследования в этом направлении представляют большой интерес в изучении донных отложений водоемов.

*Другие органические соединения.* Встречаемость других природных органических материалов зависит от особенностей биологической жизни водоемов, поскольку большинство из этих соединений образуется из остатков планктона, макрофитов, микроорганизмов в толще донных отложений. Следовательно, анализ состава органического вещества донных отложений до некоторой степени может раскрывать пути поступления органического материала из различных источников.

Ниже кратко описываются основные группы органических соединений, их происхождение и пути поступления в донные отложения водоемов.

Низкомолекулярные жирные кислоты вырабатываются водорослями и бактериями и, следовательно, повсеместно распространены в донных отложениях высокопродуктивных водоемов.

Высокомолекулярные жирные кислоты являются типичными остатками растительного материала аллохтонного происхождения.

Углеводороды могут быть алло- и автохтонного происхождения. В донных отложениях олиготрофных водоемов высокомолекулярные углеводороды обычно поступают с территории водосбора, в то время как низкомолекулярные соединения вырабатываются фотосинтезирующими растениями.

Содержание углеводов в поверхностных донных отложениях обычно пропорционально продуктивности водоема. Простые сахара (например, глюкоза) быстро усваиваются бактериями и, следовательно, никогда не аккумулируются в больших количествах, за исключением донных отложений эвтрофных водоемов.

Аминокислоты чаще встречаются в донных отложениях эвтрофных водоемов. Разложение этих органических соединений происходит под действием аэробных бактерий. Аминокислоты обычно являются доминирующими соединениями азота в донных отложениях и составляют до половины общего азота.

Фотосинтезирующие пигменты, например, хлорофилл и продукт его разложения феофитин лучше сохраняются в анаэробных донных отложениях. Эти соединения имеют автохтонное происхождение и являются показателем интенсивности биологической деятельности в водоеме.

**Минералы в донных отложениях.** В зависимости от источника минералы в донных отложениях подразделяются на три класса:

*Аллогенные* минералы привносятся в озеро с территории водосбора. Эти минералы поступают с притоками и поверхностным стоком, в результате береговой эрозии, атмосферных выпадений, а также антропогенной деятельности. Они осаждаются в донные отложения в той форме, в которой они достигли озера. Аллогенные минералы характеризуют территорию водосбора, в том числе и антропогенную деятельность на ней.

*Эндогенные* минералы – результат химических процессов в водной толще водоемов, приводящих к флокуляции и осаждению этих минералов на поверхности донных отложений. Эндогенные минералы являются важным показателем химических и биологических процессов в водной толще. Осаждение эндогенных частичек часто происходит в короткий период времени, например:

а) осаждение кремния вместе с останками диатомовых водорослей происходит в озерах средних широт после весеннего цветения диатомовых водорослей;

б) осаждение кальцита ( $\text{CaCO}_3$ ) в известковых озерах зачастую происходит в результате увеличения pH во время фотосинтеза водорослей;

в) осаждение трехвалентного железа зависит от временных изменений физико-химических условий (pH и Eh).

Аутигенные минералы формируются внутри донных отложений в специфических химических и физических условиях. Процессы, в результате которых алло- и эндогенные минералы подвергаются структурным изменениям или происходит образование новых минералов из растворенных форм, носят общее название *диагенеза*. Эти процессы очень важны, поскольку оказывают существенное влияние на равновесие между твердой и жидкой фазой



в донных отложениях, изменяя концентрации элементов, вследствие чего последние могут вернуться в водную толщу.

Минералы, обнаруженные в донных отложениях водоемов, представлены в табл. 15. Большинство из них являются алло- и эндогенными. Силикаты, в том числе и глинистые, появляются в основном в результате аллогенных процессов, в то время как минералы железа, фосфора, серы являются примерами минералов, образующихся внутри донных отложений. Некоторые минералы (например, кальцит) могут быть алло-, эндо- и аутигенного происхождения.

*Карбонаты* являются количественно важными компонентами донных отложений. В водоемах, на водосборах которых широко развиты известняковые породы, они составляют преимущественную фракцию. Наибольшая часть карбонатных минералов многих донных отложений поступает с территории водосбора в результате процессов эрозии. Этот вывод сделан на основании исследования большого количества озер с известняковыми водосборами в центральных районах Европы, Скандинавии, Канады, США. Наиболее широко распространенными карбонатами являются кальцит ( $\text{CaCO}_3$ ) и доломит [ $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ].

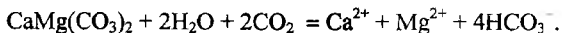
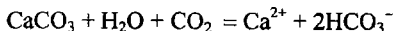
Таблица 15

### Минералы в донных отложениях [Jones, Bowser, 1978]

Минерал	Тип источников		
	аллогенные	эндогенные	аутигенные
Неглинистые минералы			
Кварц – $\text{SiO}_2$	+		
Калиевый полевой шпат – $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$	+		
Плагиоклаз – $(\text{Na}, \text{Ca})(\text{Al}, \text{Si})_2\text{Si}_2\text{O}_8$	+		
Слюда – $\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	+		
Амфиболы – $(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})_{3,5}\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})$	+		
Пироксен – $(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe})_2\text{Si}_2\text{O}_6$	+		
Другие тяжелые минералы – $\rho > 3.0$	+		
Опаловый кремний (диатомовый)		+	
Глинистые минералы			
Иллит – $\text{K}_{0.8}\text{Mg}_{0.35}\text{Al}_{2.26}\text{Si}_{3.43}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	+		
Смектит – $\text{X}_{0.3}\text{Mg}_{0.2}\text{Al}_{1.9}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	+		
Хлорит – $\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	+		
Каолинит – $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	+		
Смешанные глины, вермикулит – переходные	+		?
Палигорскит – $(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Al})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	+		?
Нонтронит – $\text{X}_{0.5}\text{Fe}_2\text{Al}_{0.5}\text{Si}_{3.5}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	+		+
Карбонаты			
Кальцит – $\text{CaCO}_3$	+	+	+

Минерал	Тип источников		
	аллогенные	эндогенные	аутигенные
Доломит – $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	+		?
Арагонит – $\text{CaCO}_3$	+	+	
Mg-кальцит – переходный		+	+
Родохрозит – $\text{MnCO}_3$			+
Моногидрокарбонат – $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$		+	?
Сидерит – $\text{FeCO}_3$	?		?
Окислы железа и марганца			
Гетит – $\text{FeOOH}$	+	+	+
Магнетит – $\text{Fe}_3\text{O}_4$	+		
Гематит – $\text{Fe}_2\text{O}_3$	+		?
Бирнезит – $(\text{Na}, \text{Ca})\text{Mn}_7\text{O}_{14} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	?		+
Годорокит – $(\text{Na}, \text{Ca}, \text{K}, \text{Ba}, \text{Mn})_2\text{Mn}_5\text{O}_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	?		+
Псилломелан – $(\text{Ba}, \text{K})(\text{MnO}_2)_{2,5} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$			+
Ильменит – $\text{FeTiO}_3$	+		
Фосфаты			
Апатит – $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F})$	+		+
Вивианит – $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$			+
Лудламит – $(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Mg})_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$			+
Липскомбит – $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$			+
Фосфоферрит – $(\text{Mn}, \text{Fe})_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$			+
Сульфиды			
Маккинавит – $\text{FeS}_{0,9}$		+	+
Пирит – $\text{FeS}_2$	+		+
Григит – $\text{Fe}_3\text{S}_4$			+
Сфалерит – $\text{ZnS}$		+	
Флюориды			
Флюорит – $\text{CaF}_2$			+

В районах с преимущественным распространением карбонатных коренных пород воды поверхностного стока, почвенные и подземные воды обогащены ионами  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{HCO}_3^-$ , образующимися при выветривании карбонатных пород с участием воды и углекислого газа:



Следовательно, вода в водоемах таких регионов характеризуется повышенными концентрациями  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{CO}_3^{2-}$ , а изменения физико-химических условий в водной толще могут привести к осаждению кальцита и других карбонатных минералов.

Из физических факторов, оказывающих влияние на растворение кальцитов, определяющими являются углекислый газ и температура, поэтому после исчерпания запаса углекислого газа происходит осаждение карбонатов до установления равновесных условий в водной толще.

Эндогенное формирование кальцитов может происходить в зоне фотосинтеза озер с жесткой водой вследствие потребления углекислого газа водорослями и макрофитами. Высокая температура воды активизирует протекание этой реакции, поскольку растворимость углекислого газа, следовательно, и кальцитов снижается с увеличением температуры.

Карбонаты, формирующиеся в результате перечисленных процессов, могут не достичь дна водоема. В глубоких озерах кальцит, осаждающийся через зону термоклина, вступает в контакт с холодной водой с высокой концентрацией углекислого газа и может раствориться.

Высокая концентрация  $\text{CO}_2$  вследствие разложения органического материала в донных отложениях озер с высокой биологической активностью может способствовать растворению кристаллов кальцита, которые достигают дна водоема.

Изменение значений рН и фотосинтез также являются факторами, влияющими на формирование кальцита и его осаждение на дно водоема. Растворимость кальцита снижается с повышением значений рН и продуктивности озера. Интенсивный фотосинтез может изменять значения рН на 2-3 единицы в течение дня, поэтому меняется и растворимость кальцита. Кальцит может быть частично растворен во время седиментации из эпиплимниона в гипоплимнион и на дно водоема, поскольку значение рН в придонных слоях воды всегда ниже из-за разложения органического материала.

Оптимальные условия для включения эндогенных карбонатных минералов в состав донных отложений складываются в мелководных озерах, особенно в тех, где вклад аллогенных карбонатов достаточен для буферирования продукции  $\text{CO}_2$  за счет дыхания растений. Это буферирование уравновешивается повышенной способностью донных отложений растворять карбонаты в условиях высокого поступления органического материала в озерах с интенсивной биологической деятельностью.

Органические соединения также могут препятствовать растворению карбонатов. Ряд растворенных органических соединений, например аминокислоты или гуминовые соединения, легко адсорбируются на поверхности кристаллов кальцита. Этот органический слой снижает растворение карбонатов и способствует их сохранению в донных отложениях.

Если формирование эндогенных карбонатов в значительной степени зависит от биологических процессов, то аутигенные карбонаты, например кальцит магния, образуются в результате проявления специфических абио-

тических условий. Большое количество кальцита Mg является характерным признаком донных отложений озер с высокой соленостью.

*Силикаты.* Значительная часть земной коры сложена силикатными минералами (такими как кварц) или другими минералами с более сложной структурой. Во многих силикатах алюминий замещает атомы кремния; такие минералы называются *алюмосиликатами*. Эрозия и выветривание коренных пород приводят к перемещению силикатов поверхностными водами, а впоследствии к включению их в состав донных отложений водоемов. Поэтому кремний и алюминий являются самыми распространенными элементами в составе донных отложений.

Силикатные минералы могут рассматриваться исключительно как аллогенные. В водной среде они не претерпевают существенных изменений. Частицы, состоящие из силикатных минералов и осаждающиеся на дно водоемов, имеют различные размеры. Большинство донных отложений озер доминирующую часть силикатных минералов содержат в виде илистых и песчаных частиц (размером 2–50 и более 50 мкм соответственно). Минералами таких размерных фракций чаще всего являются кварц и фельдшпат.

Силикатные минералы отражают состав коренных пород территории водосбора вследствие того, что они обладают большой стабильностью при транспортировке и выветривании. Стабильность этих минералов по отношению к любым структурным изменениям позволяет использовать их для оценки физических процессов (включающих транспорт и осаждение частиц) в озере.

Ряд силикатов обнаруживается в тонкодисперсной фракции (размером менее 2 мкм), которая называется пелитовой или глинистой. Глинистые минералы образуются из неглинистых силикатных минералов в результате гидротермальных процессов (реакции с водой в условиях высоких температур и давлений) или выветривания. Как и неглинистые минералы, их следует рассматривать как аллогенные минералы, отражающие минералогию водосбора водоемов.

В отличие от неглинистых силикатных минералов, которые являются более или менее инертными компонентами донных отложений водоемов, глинистые минералы обладают характерными специфическими свойствами и осуществляют обменные реакции между растворенными и нерастворенными компонентами водной толщи и донных отложений. Эти свойства связаны со специфической структурой глинистых минералов. Глинистые минералы обладают слоистой структурой, в которой каждый слой имеет

либо тетраэдральную структуру (атомы кремния окружены четырьмя атомами кислорода), либо октаэдральную (два слоя атомов кислорода в гексагональной композиции с атомами алюминия или магния в октаэдрических местах). Глинистые минералы делятся на двух- и трехслойные. Двухслойные глины состоят из одного тетраэдрального и одного октаэдрального слоя, а трехслойные глины – из двух тетраэдральных слоев, между которыми находится один октаэдрический слой. Некоторые глинистые слои отрицательно заряжены. Для компенсации этого отрицательного заряда между глинистыми слоями абсорбируются катионы и вода. Таким образом, глинистые минералы определяют емкость катионного обмена и влажность донных отложений. Благодаря микроскопическим размерам и высокой пористости глинистые минералы обладают большой площадью поверхности частиц, что определяет их большую адсорбционную способность. Свойство глинистых минералов адсорбировать воду внутри минеральной структуры способствует образованию реактивных мест, от количества которых зависит интенсивность реакции с растворенными компонентами.

Влияние площади поверхности на адсорбционные свойства донных отложений подробно рассмотрено в первой части монографии. Следует, однако, отметить, что существует прямая зависимость емкости катионного обмена (следовательно, и адсорбции веществ, в том числе загрязняющих) от удельной площади поверхности донных отложений.

Глины не только сорбируют катионы, но также эффективно захватывают отрицательные ионы, например фосфаты. Такая сорбция может протекать при помощи двух механизмов: 1) химическое захватывание на положительно заряженных окончаниях катионов алюминия  $Al^{3+}$  глинистых пластинок и замещение кремния фосфатами в глинистой структуре; 2) на поверхности глинистых частиц сорбируются органические соединения, окислы и гидроксиды Fe и Mn, которые являются лучшими, чем сами глинистые минералы, адсорбентами фосфатов.

Основная часть кремния поступает в донные отложения за счет внешних источников, однако существуют эндогенные процессы, способствующие осаждению кремния в донные отложения. Наиболее значительным эндогенным источником поступления кремния является седиментация  $SiO_2$  в составе створок диатомовых водорослей. В богатых питательными веществами озерах, диатомовые водоросли являются широко распространенными, иногда доминирующими компонентами фитопланктонного сообщества. Эти водо-

росли ассимилируют кремний из воды водоемов для включения его в состав створок. После отмирания водоросли теряют плавучесть, и створки быстро оседают на дно водоема. В донных отложениях некоторых озер створки диатомовых водорослей присутствуют долгое время, в то время как в других процессы растворения и диагенеза делают существование диатомового кремния невозможным, даже при интенсивном осаждении створок диатомовых водорослей. Типичным примером донных отложений с высоким содержанием останков диатомовых водорослей являются великие африканские озера, например Танганьика, примером другого типа донных отложений – оз. Мичиган (США), где полная диагенная ремобилизация кремния наблюдается в верхних 10 см донных отложений [Jones, Bowser, 1978]. Причина этих различий не совсем ясна. Возможным объяснением может быть высокое аллогенное поступление других силикатных минералов, а также высокая и постоянная продукция диатомовых водорослей в африканских озерах, что стабилизирует нахождение кремния в донных отложениях.

**Железо.** После кислорода, кремния и алюминия железо является наиболее распространенным элементом в земной коре, и, следовательно, оно должно являться одним из наиболее распространенных элементов в донных отложениях.

Главными минералами железа в донных отложениях являются окислы, гидроокислы и сульфиды. Железо связывается также с некоторыми силикатами. Нерастворимое железо осаждается в донные отложения в виде силикатных частиц, неорганических окислов или в виде окисных пленок на осаждающихся частицах. Как видно из табл. 15, большинство окислов и сульфидов железа – аутигенные минералы, которые являются результатом высокой химической мобильности железа в донных отложениях водоемов. Ведущими контролирующими факторами диагенетической трансформации железа являются Eh potential (редокс-потенциал, от английского *redox* (*reduction* – окисление и *oxidation* – окисление) – окислительно-восстановительная обстановка) и pH (рис. 33). В донных отложениях в окислительной обстановке при значениях pH от слабокислотных до щелочных железо существует в форме гидроокислов железа трехвалентного ( $Fe^{3+}$ ). Когда значение Eh снижается до 0.2 V при нейтральных значениях pH, железо трехвалентное восстанавливается до двухвалентного и переходит в растворенное состояние в виде ионной формы  $Fe^{2+}$ , которая аккумулируется в поровой воде донных отложений или транспортируется обратно в водную толщу.

При дальнейшем снижении значений Eh двухвалентное железо может осаждаться в виде сульфидов железа, которые являются плохо растворимыми соединениями.

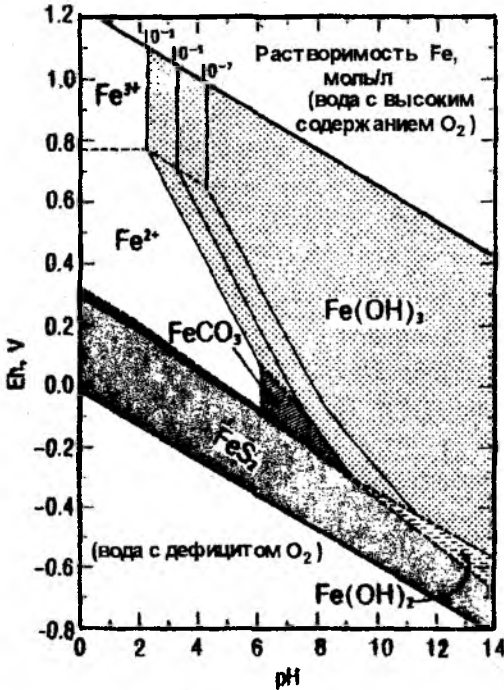


Рис. 33. Eh-pH-диаграмма форм железа в водоемах.  
 Диаграмма построена для температуры 25 °С, давления 1 атм  
 и концентрации раствора 10<sup>-3</sup> моль/л углекислого газа,  
 10<sup>-4</sup> моль/л валовой серы [Jones, Bowser, 1978]

При окислении восстановленных донных отложений ионы двухвалентного железа трансформируются в трехвалентное железо и снова оседают на дно. Стабильность гидроокислов железа трехвалентного поддерживается высокими значениями рН.

Эти редокс-контролируемые трансформации зависят от нескольких факторов, из которых продуктивность придонных слоев воды водоема является наиболее важным: чем выше продуктивность, тем больше нагрузка органических, поглощающих кислород, материалов на поверхность донных отложений. Разложение органического материала может привести к обра-

зованию восстановительной обстановки в донных отложениях, особенно, если донные отложения контактируют с застойной придонной водой. Следовательно, восстановленные донные отложения с формами двухвалентного железа являются распространенными ниже термоклина в эвтрофных и гипертрофных водоемах в регионах с умеренным климатом. Окисление дна и связанная с ним трансформация фракций железа может иметь место, когда донные отложения контактируют с придонной водой с высоким содержанием растворенного кислорода, т. е. когда водная толща гомотермальна.

Очевидно, что существование различных дискретных форм минералов железа в донных отложениях водоемов является результатом протекания сложных взаимодействующих между собой процессов. Растворение, осаждение и трансформация происходят в зависимости от условий окружающей обстановки, которая изменяется несколько раз в течение короткого периода годового цикла.

Реакции, протекание которых зависит от окислительно-восстановительных условий, являются существенными не только для мобильности и распределения железа в донных отложениях. Эти процессы влияют на геохимию фосфора в донных отложениях водоемов и, следовательно, являются крайне важными для обмена этого биогенного элемента через границу раздела вода – донные отложения.

*Фосфор* является одним из наиболее изученных элементов в донных отложениях. Интерес к нему объясняется, прежде всего, тем, что фосфор является определяющим лимитирующим фактором для первичной продукции в большинстве водных экосистем. Повышенное поступление фосфора в водоемы в течение последних десятилетий с водосборов, на которых ведется сельскохозяйственная деятельность, а также с бытовыми и промышленными сточными водами способствует развитию процессов антропогенного эвтрофирования [Wetzel, 1975]. Большое количество фосфора попадает в водоемы в результате процессов метаболизма гидробионтов. Продукты метаболизма оседают на дно, пополняя донные отложения.

В донных отложениях фосфор играет двоякую роль: во-первых, он может сам стимулировать биологические процессы в донных отложениях и, во-вторых, он может возвращаться обратно в воду водоемов и ускорять процессы эвтрофирования в водной толще.



Главными источниками поступления фосфора в пресноводные системы являются:

- *выветривание коренных пород*, содержащих минералы фосфора, например, апатит  $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$ . Выветривание совместно с естественными атмосферными осадками создает фоновую нагрузку фосфора. Это природное поступление невелико, за некоторыми редкими исключениями, например, в вулканических регионах, коренные породы которых богаты фосфором;

- *пахотные земли*. Воды, дренируемые с сельскохозяйственных территорий, могут быть обогащены фосфором вследствие применения фосфорных удобрений, поступление фосфора с сельскохозяйственных угодий в десятки раз больше, чем фоновое;

- *точечные источники* (например, муниципальные и промышленные сточные воды). Муниципальные стоки были важным источником быстрого эвтрофирования во многих водоемах в течение XX века. Построенные в последние десятилетия очистные сооружения с оборудованием, улавливающим фосфор, снизили влияние этого источника. Большое количество фосфора поступает со стоками предприятий пищевой промышленности, плавильных цехов, а также предприятий, производящих минеральные удобрения и моющие средства.

Фосфор оседает на дно водоемов и входит в состав донных отложений в виде аллогенных апатитовых минералов; органических ассоциаций составных частей оседающих отмерших организмов, а также гуминовых соединений; в составе неорганических соединений, например, гидроокислов железа и алюминия, а также соосаждений с кальцитами.

Относительное значение этих различных минералов и соединений зависит от внешнего поступления апатитовых минералов, органического вещества, агентов, формирующих комплексные соединения (например, железо), и, в большей степени, продуктивности системы.

Распределение и формы фосфора в донных отложениях водоемов до сих пор детально не исследованы. Однако известно, что в большинстве водоемов в донных отложениях содержание неорганического фосфора выше, чем органического. Неорганическая фракция состоит главным образом из неapatитового неорганического фосфора, но в регионах с широким распространением карбонатных пород апатитовая фракция может доминировать. Следует подчеркнуть, что содержание общего фосфора и состав фосфора в донных отложениях может быть различным в разных частях водоема.

Свойства донных отложений зависят от различных факторов: придонной динамики, морфометрии, гидравлической нагрузки, течения воды, трофического статуса, состава аллогенного материала и т. д. Концентрации общего фосфора в донных отложениях в основном повышаются с увеличением глубины водоема в результате более или менее продолжительного транспорта материала из мелководной зоны, эрозии и транспорта в глубокую зону аккумуляции. Следовательно, различные формы соединений фосфора могут быть обнаружены в различных типах донных отложений. Например, аллогенный апатитовый фосфор доминирует обычно в прибрежных донных отложениях, в то время как неапатитовый неорганический фосфор накапливается в глубоких зонах аккумуляции. Диагенные процессы, по-видимому, действуют в сторону преобразования других фосфорных форм в апатитовый фосфор в донных отложениях. Это означает, что апатит становится доминирующей формой нахождения фосфора в более старых глубоких слоях донных отложений.

*Сульфиды* в донных отложениях водоемов являются преимущественно аутигенными сульфидами железа. Необходимой предпосылкой формирования сульфидов является восстановление  $\text{SO}_4^{2-}$  до  $\text{S}^{2-}$ . Это микробиологически поддерживаемое восстановление, при котором кислород сульфатов используется для окисления органического материала или молекулярного водорода и одним из продуктов реакции является  $\text{H}_2\text{S}$ . Присутствие  $\text{Fe}^{2+}$  в донных отложениях ведет к осаждению нерастворимого сульфида железа  $\text{FeS}$ . Первоначальное образование сульфидов возможно только в донных отложениях в восстановительной обстановке.

В серии реакций сульфидизации  $\text{FeS}$  трансформируется в пирит  $\text{FeS}_2$ . Реакции сульфидизации не могут протекать без элементарной серы. Незначительное количество растворенной серы в большинстве донных отложений водных систем ограничивает трансформацию  $\text{FeS}$  в  $\text{FeS}_2$ . Необходимо отметить, что сульфидизация  $\text{FeS}$  происходит без участия микроорганизмов, в отличие от многих других процессов в цикле серы.

Как уже отмечалось, для образования сульфидных минералов необходима восстановительная обстановка, которая характерна для донных отложений продуктивных водоемов, где окисление органического материала происходит в таких масштабах, что значение  $E_h$  опускается ниже 0.1 В. В этой обстановке существуют полностью бескислородные условия. Сульфид железа является труднорастворимым соединением, стабильным к измене-

ниям Eh и pH в отличие от гидроокислов железа. Действительно, образование FeS является эффективным постоянным способом осаждения железа, с помощью которого значительное количество металла изымается из цикла обмена между водной толщей и донными отложениями и из реакции с другими элементами. Осаждение FeS приводит к низкой способности донных отложений удерживать фосфор, поскольку фиксация фосфора в донных отложениях зависит от наличия реактивного и мобильного железа.

**Тяжелые металлы.** Тяжелыми (или следовыми) металлами являются металлы с плотностью более 5 г/см<sup>3</sup>. Эти металлы образуют окислы и сульфиды, которые очень плохо растворимы, а также стабильные комплексы с органическими и неорганическими веществами. В донных отложениях тяжелые металлы обычно находятся в небольших количествах (менее 0.1 %). Они поступают в донные отложения в виде аллогенных минералов, эндогенных или аутигенных осадков или комплексов. Большой интерес к тяжелым металлам объясняется высокой токсичностью этих элементов и их соединений и опасностью повышенного поступления в живые организмы по пищевой цепи "растения → гидробионты → рыба → человек".

В водоемы и донные отложения тяжелые металлы поступают в результате [Förstner, Wittman, 1979]: геологического выветривания; промышленной переработки руды и выплавки металлов; использования металлов и их соединений; выщелачивания металлов из свалок мусора, шламо- и хвостохранилищ; сельскохозяйственных и хозяйственно-бытовых стоков.

Главными источниками и путями поступления тяжелых металлов в пресноводные экосистемы являются поверхностный сток, подземные воды, сточные воды и атмосферные выбросы промышленных предприятий. Глины и глинистые сланцы отличаются наибольшим содержанием металлов, карбонатные породы – меньшим. Средние фоновые содержания тяжелых металлов в донных отложениях подобны их содержаниям в глинистых сланцах, однако следует подчеркнуть, что природные фоновые содержания тяжелых металлов в донных отложениях находятся в широком диапазоне в зависимости от состава коренных пород на водосборе.

Повышенное поступление тяжелых металлов в водоемы и донные отложения связано, главным образом, с развитием промышленности. Начало "индустриальной революции" в XIX в. часто связывают с увеличением концентраций тяжелых металлов в донных отложениях. В список наиболее распространен-

ных тяжелых металлов, выбрасываемых в окружающую среду и поступающих в водоемы, входят Cr, Co, Cu, Zn, Cd, Hg, Pb. Исследование содержания тяжелых металлов в донных отложениях является хорошим инструментом для изучения истории загрязнения водоема и его водосбора.

Спокойные ненарушенные места аккумуляции донных отложений могут содержать "исторические записи" условий (климатических, геохимических), существовавших на водосборе водоема в прошлом. Если могут быть найдены и исследованы достаточно большие по площади и стабильные во времени места осадконакопления (в которых не происходит либо физических, либо химических изменений), то становится возможным установить изменение химического состава донных отложений во времени и фоновые значения для данной территории, которые можно сравнить с существующими условиями. Если химический состав донных отложений определяется совместно с радиометрическим датированием (по радиоактивным изотомам  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{14}\text{C}$ ), то возможно оценить исторические изменения качества воды во времени. На рис. 34 показаны два примера исторической записи изменения концентраций Hg во времени.

Данные по оз. Онтарио [Thomas, 1972] свидетельствуют о том, что высокие концентрации Hg отмечаются в верхних 6 см, ниже 8 см концентрации резко снижаются. На глубине около 25 см концентрации достигают наименьших значений – 0.140 мг/кг (140 ppb), что соответствует периоду активной вырубки леса поселенцами в 1800–1820 гг. Уменьшение площади лесов привело к развитию эрозии, что разбавляло уровень Hg ниже нормального фонового для этой территории вследствие поступления в озеро и осаждения материала, содержащего пониженные концентрации Hg. Содержание Hg в толще донных отложений ниже 30 см отражает природные фоновые уровни – 0.3–0.4 мг/кг (300–400 ppb). Индустриальные поступления начались примерно в начале XX столетия (~9 см), до 1940 г. происходил устойчивый подъем (~5 см), когда концентрации в 4 раза превышали фоновые уровни.

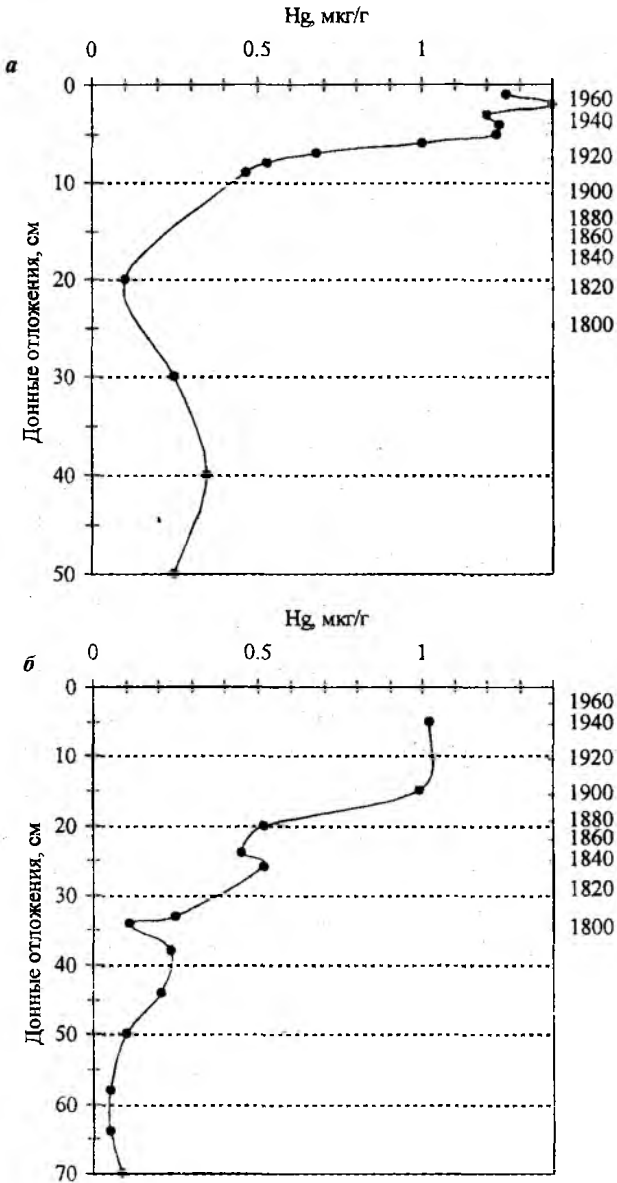


Рис. 34. Изменение Hg-концентраций во времени в донных отложениях оз. Онтарио, Канада [Thomas, 1972] и оз. Уиндермир, Великобритания [Aston et al., 1973]

Подобную картину можно наблюдать и в донных отложениях оз. Уиндермир в Англии [Aston et al., 1973]. С XV в. уровни Hg устойчиво повысились в результате эрозии, индустриализации, горных разработок, использования горючих полезных ископаемых и поступления отходов производства. Начало индустриального поступления отмечается примерно в 1880 г. (~24 см), сегодняшние уровни примерно в 4–5 раз выше природных фоновых значений. Интересным является факт, что примерно такое же увеличение отмечено в донных отложениях оз. Онтарио.

Сведения о территориальном распределении тяжелых металлов в донных отложениях могут быть использованы для оценки переноса тяжелых металлов из точечных источников, например, атмосферных выбросов плавильных цехов (рис. 35).

Как было сказано выше, основной причиной столь пристального внимания к тяжелым металлам является их токсичность, которая проявляется:

1) в нарушении энзимов, ферментов и ферментативной системы вследствие высокого электроотрицательного сходства тяжелых металлов с реактивными группами энзимов и ферментов, такими, например, как сульфидрил- и аминогруппы;

2) образовании стабильных комплексов металлов с важными метаболитами;

3) разрушении метаболитов, которое катализируется металлами;

4) нарушении проницаемости мембран клеток вследствие аккумуляции металлов на поверхности клеток;

5) замещении металлами других элементов, выполняющих важные функции в метаболизме клетки, вследствие чего последний прекращается.

Традиционным способом определения токсичности металла является установление величин  $LC_{50}$  или  $LD_{50}$ , где  $LC$  – летальная концентрация, а  $LD$  – летальная доза. Величины  $LC_{50}$  или  $LD_{50}$  устанавливаются в результате экспериментальных исследований, при которых погибают 50 % тест-организмов в контрольной группе. К настоящему времени опубликовано несколько сотен монографий, описывающих различные токсикологические системы тестов. Многие из этих систем тестов подвергаются критике, так как очень редко учитывают факторы окружающей среды, которые играют важную роль в судьбе металлов от дозы до отклика. Необходимо также

подчеркнуть, что в водоемах разные металлы имеют различную токсичность, которая зависит от условий, существующих в том или ином водоеме.

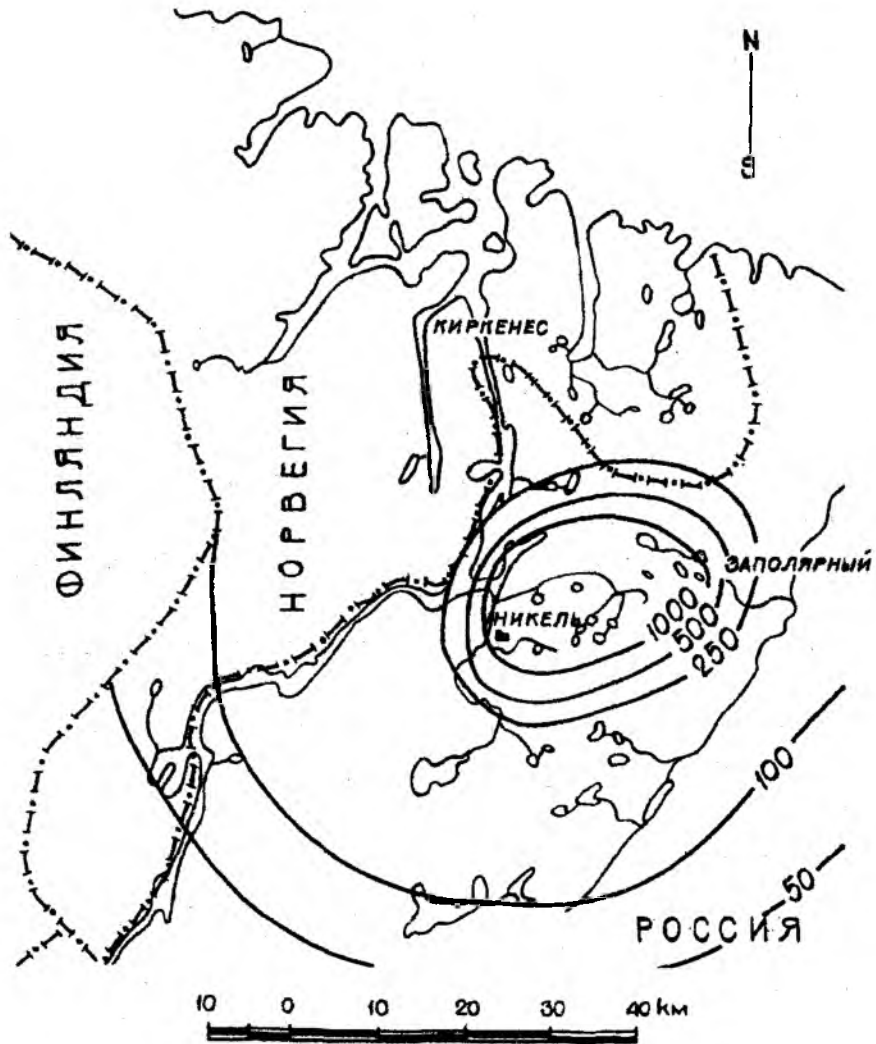


Рис. 35. Концентрации Cu (мкг/г сух. веса)  
в поверхностных донных отложениях (0–1 см) озер территории,  
подверженной влиянию выбросов комбината "Печенганикель"  
[Даувальтер, 2000]

Можно сказать, что наименьшую опасность для водных экосистем представляют элементы, которые встречаются в воде и донных отложениях

в высоких концентрациях и наоборот ("принцип превышения" Л. Хокансона, [Håkanson, 1980]). Чрезвычайно токсичными являются элементы, природные фоновые концентрации которых измеряются в *ppb* (*part per billion* – миллиардная часть чего-то), это такие тяжелые металлы, как Hg, Ag, Cd. За ними следуют элементы, природные фоновые концентрации которых измеряются в *ppm* (*part per million* – миллионная часть чего-то), к ним относятся As, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Sn, V, Zn. Элементами, концентрации которых измеряются в миллиграммах на грамм сухого веса, являются Al, Ca, Fe, K, Mg, Na.

Очень важным для определения потенциального токсичного эффекта является распределение форм металлов в водоеме. В основном наибольшей токсичностью обладают ионные формы, причем токсичность возрастает с увеличением степени окисления, например, ион  $\text{CrO}_4^-$  более токсичен, чем  $\text{Cr}^{3+}$ .

Донные отложения представляют собой комплексную систему с высоко-вариабельным составом. Оценка токсичности тяжелых металлов в любой среде – очень сложная задача. Их потенциальный токсичный эффект часто значительно снижается вследствие того, что тяжелые металлы входят в состав различных соединений, которые "маскируют" токсичные свойства. Примерами таких соединений являются сульфиды, гидроокислы, карбонаты и органические соединения.

Донные отложения с малым содержанием органического материала, с низкими значениями pH и высокими значениями окислительно-восстановительного потенциала являются той окружающей средой, в которой токсичные эффекты загрязнения тяжелыми металлами могут быть наиболее четко выражены. Такие донные отложения типичны для олиготрофных водоемов. В этой связи необходимо отметить, что прогрессирующее в настоящее время закисление водоемов, например, в Скандинавии, США и Канаде происходит, прежде всего, вследствие сжигания топлива и представляет опасность усиления токсичности тяжелых металлов. Растворимость большинства тяжелых металлов увеличивается при снижении значений pH, и металлы, которые прежде входили в состав довольно безопасных нерастворимых соединений, могут снова перейти в растворенную форму в водную толщу и проявить свои токсичные свойства.

В небольших количествах некоторые тяжелые металлы являются необходимыми для нормальной жизнедеятельности и развития организмов.



Это означает, что небольшое увеличение их концентрации может стимулировать развитие организмов, в то время как увеличение выше определенного лимита может вызвать тормозящую (ингибирующую) реакцию. Роль жизненно необходимых тяжелых металлов (например, Cu, Zn) и металлов, которые практически не участвует в жизнедеятельности организмов (например, Hg, Cd, Pb), показана на схеме (рис.36).

В заключение необходимо заметить, что тяжелые металлы в донных отложениях часто имеют антропогенное происхождение и их круговорот, время пребывания, возможные экологические эффекты очень изменчивы и зависят от той формы (прежде всего, растворенной или связанной) или того соединения, в состав которого входит тяжелый металл, а также от условий окружающей среды (Eh, pH, температура и т. д.).

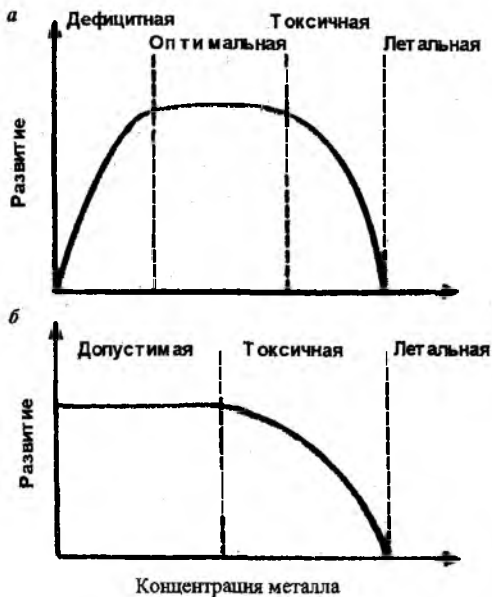


Рис. 36. Иллюстрация развития организма как функции поступления в организм тяжелого металла: а – жизненно необходимого (например, Cu, Zn); б – практически не участвующего в жизнедеятельности организма (например, Hg, Cd, Pb)

### 3.4. Методика пробоподготовки и химического анализа взвешенных частиц и донных отложений

В качестве примера приводится методика химических анализов взвешенных частиц и донных отложений, которая применяется в лабораториях Института проблем промышленной экологии Севера Кольского научного центра РАН и Университета Лулео (Швеция).

Первичная обработка проб донных отложений (высушивание, прокаливание, определение влажности, расчет потерь веса при прокаливании) и анализ содержания металлов (Ni, Cu, Co, Zn, Cd, Pb, Hg, Mn, Fe, Ca, Mg, Na, K, Al) заключаются в следующем. Образцы (примерно 5 г) высушиваются в сушильном шкафу при температуре 105 °С в течение 6 ч, определяется влажность образца [Håkanson, 1981]. Затем образцы прокаливаются в муфельной печи при температуре 450–500 °С в течение 4 ч для определения потерь веса при прокаливании как косвенного показателя содержания органического вещества. После этого образцы растираются в ступе из яшмы и хранятся при температуре 4 °С до химического анализа.

Для определения общих концентраций металлов навеску образца массой 0.4 г обрабатывают 4 мл концентрированной азотной кислоты (HNO<sub>3</sub>) класса "особой чистоты" (о. с. ч.) в автоклаве с тефлоновым вкладышем при температуре 140°С в течение 4 ч. Содержимое автоклава потом охлаждается до комнатной температуры, 2 мл аликвоты перемещают в пластиковую бутылочку емкостью 60 мл и разбавляют деионизированной водой до объема 25 мл. Результирующий раствор анализируют с помощью атомно-абсорбционного спектрофотометра (AAS-3, Perkin-Elmer) в воздушно-пропановом (Ni, Cu, Co, Zn, Cd, Pb, Mn, Fe, Na, K), воздушно-ацетиленовом (Mg, Ca) пламени и пламени закись азота – ацетилен (Al). Концентрации Hg определяют с использованием атомной абсорбции холодного пара. Все концентрации металлов обычно выражают в микрограммах на грамм (мкг/г) сухого веса.

Пробоподготовка образцов донных отложений к химическому анализу производится в такой последовательности:

1. Прокалить предварительно промытые фарфоровые тигли в муфельной печи при температуре 550 °С. После остывания взвесить тигли (в граммах до четвертого знака после запятой) и записать вес в журнал.

2. Разложить влажные образцы в тигли, взвесить и записать вес тиглей с влажной навеской.

3. Высушить пробы при температуре 105 °С до постоянного веса. Взвесить и записать вес тигля с сухой пробой.

4. Прокалить пробы при температуре 550 °С до постоянного веса. Взвесить и записать вес тигля с прокаленной пробой.

5. Перетереть прокаленные пробы донных отложений в ступке из яшмы.

6. Взвесить навеску прокаленной пробы весом 0.4 г и разложить навески по тефлоновым "бомбам".

7. Добавить в тефлоновые "бомбы" по 4 мл концентрированной азотной кислоты класса о. с. ч.

8. Плотно закрутить дюралюминиевые крышки и на 4 ч поставить тефлоновые "бомбы" в сушильный шкаф при температуре 140 °С.

9. После остывания содержимого тефлоновой "бомбы" (на следующий день) отобрать 2 мл раствора и разбавить деионизированной водой в пластиковой бутылочке до 20 мл. Для определения основных элементов взять из пластиковой бутылочки 1 мл раствора разбавленной пробы, перелить ее в мерную колбу и довести объем до 25 мл.

10. Определить концентрации металлов в растворах и записать показания в журнал.

В аналитической лаборатории ИППЭС анализ проб поровых вод проводится в течение 48 ч после отбора. В пробах определяются концентрации Na, K, Ca, Mg, SO<sub>4</sub>, Cl, Si, Sr, Al, Fe, Mn, Ni, Cu, Co, Cd, Cr с помощью методов, применяемых для анализа проб воды.

Два из четырех фильтров со взвешенным материалом подвергаются воздействию концентрированной HNO<sub>3</sub>, и полученный неорганический материал сплавляется с метаборатом лития при температуре 1 000 °С. Образовавшиеся "корольки" растворяются в слабokonцентрированной (соотношение 1:1) HNO<sub>3</sub> [Burman et al., 1978]. В растворе определяются:

• SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, CaO, MgO, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Sr, Ba, Mo, Be, Zr, Cr, V с помощью атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (модель ARL 3580);

• Nb, Th, U, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Cd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu с помощью масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (модель VG PQ 2).

Другие два фильтра обрабатываются ультрачистой концентрированной  $\text{HNO}_3$  с использованием микроволновой системы разложения GEM<sup>®</sup>. В полученном растворе определяются:

- P, S, Ba, Ni, Cu, Co, Zn, Mo, Cd, Pb с помощью атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (модель ARL 3580);

- Rb, Ni, Cu, Co, Zn, Cd, As, Pb, Hg, Ga, Nb, U, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Cd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu с помощью масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (модель VG PQ 2);

- концентрации Hg с помощью атомной флюоресценции (модель Merlin<sup>®</sup>).

Параллельно проводится анализ с двумя парами холостых фильтров.

В лаборатории Университета г. Лулео (Швеция) образцы донных отложений высушиваются в течение суток при температуре  $50^\circ\text{C}$ , затем определяется влажность образца. После этого пробы измельчаются в ступе из яшмы и гомогенизируются. Первая часть пробы ( $\sim 0.5$  г сух. веса) обрабатывается ультрачистой  $\text{HNO}_3$  (разбавленной в соотношении 1:1 деионизированной водой) в микроволновой системе GEM<sup>®</sup>. В растворе определяются:

- P, S, Ba, Ni, La, Yb, Cu, Fe, Sr, Zn, Mo, V, Y, Pb с помощью атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (модель ARL 3580);

- Rb, Ba, Ni, Ta, Th, Cu, Co, Zn, Cd, As, Pb, Hg, Ga, Nb, U, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Cd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu с помощью масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (модель VG PQ 2);

- концентрации Hg с помощью атомной флюоресценции (модель Merlin<sup>®</sup>).

Вторая часть образцов прокаливается в течение суток при температуре  $550^\circ\text{C}$  для определения потерь при прокаливании и сплавляется с металлом лития при температуре  $1000^\circ\text{C}$ . Образовавшиеся "корольки" растворяются в слабоконцентрированной (соотношение 1:1)  $\text{HNO}_3$  [Burman et al., 1978], и в растворе определяются:

- $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , MnO, CaO, MgO,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , Sr, Ba, Co, Cu, Ni, Y, Zn, La, Yb, Mo, Be, Zr, Cr, V с помощью атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (модель ARL 3580);

- Ba, Co, Cr, Cu, Ga, Hf, Ni, Rb, Ta, Zn, Nb, Th, U, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Cd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu с помощью масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (модель VG PQ 2).

Результаты анализов взвешенного материала и донных отложений с помощью атомно-эмиссионной и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой сравниваются со стандартными образцами GSD-10 (для методов обработки кислотой и сплавления), GH и BR (для сплавления). Использование различных аналитических методов для определения ряда элементов также позволяет контролировать достоверность анализов.

Для определения биодоступных форм металлов образцы донных отложений экстрагируются 1 М раствором  $\text{NH}_4\text{OAc}$  (pH 4,65) в весовом соотношении 1:10 в течение примерно 15 ч, а затем встряхивают в течение 2 ч [Зырин, Стоилов, 1964, 1965; Halonen et al., 1983]. После центрифугирования (при 6 000 об/мин) в растворе определяются концентрации металлов методом пламенной атомно-абсорбционной спектрофотометрии на приборах AAS-30 и Perkin-Elmer-5000.

Определение возраста донных отложений водоемов проводится радиометрическим методом с использованием моделей датирования CRS и CIC на основе хронологии  $^{210}\text{Pb}$ , разработанных в Университете г. Ливерпуля (Великобритания) [Appleby, Oldfield, 1978; Appleby et al., 1986].

Содержание нефтепродуктов в донных отложениях водоемов определяется на инфракрасном спектрометре G-180 фирмы "Янако" (Япония) [Руководство..., 1977; Методические указания..., 1979; Справочники..., 1984].

Рассмотрим детально методику определения концентраций органических загрязняющих веществ (полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), хлорорганических пестицидов (ХОП) и полихлорированных бифенилов (ПХБ)) в донных отложениях водоемов. Вышеперечисленные органические загрязняющие вещества определялись в аналитической лаборатории регионального центра "Мониторинг Арктики" в Санкт-Петербурге.

Пробы донных отложений для определения концентраций ПАУ переносят в центрифужные пробирки и в случае необходимости освобождают от избытка влаги центрифугированием (4 000 об/мин) в течение 0.5 ч. Водный слой декантируют и отбрасывают, влажный твердый остаток высушивают в течение 48 ч при комнатной температуре и измельчают в истирателе с карборундовым жерновом до размера частиц  $\leq 100$  мкм. Измельченный грунт просеивают, а из просеянной фракции 50–100 мкм отбирают навеску в 10 г, которую помещают в центрифужную пробирку. К пробе добавляют 30 мл гексана и смесь сначала экстрагируют на ультразвуковом диспергаторе 30 мин, а затем выдерживают в пробирке 24 ч. После выдержки смесь

10 мин перемешивают на механической мешалке и 30 мин центрифугируют (4 000 об/мин), слой жидкости декантируется в цилиндр Несслера. Твердый остаток 10 мин экстрагируют 30 мл смеси метанола и гексана (соотношение 1:1) на ультразвуковом диспергаторе. Затем смесь центрифугируют и отделенный органический слой объединяют с первым экстрактом. Объединенный экстракт промывают для удаления метанола 200 мл 5 %-го раствора NaCl, водно-спиртовой слой отбрасывают, органический – промывают 100 мл воды. Отделенный гексановый экстракт высушивают сульфатом натрия. Твердый остаток после экстракции сушат до постоянного веса при температуре 120 °С в сушильном шкафу. Затем определяют сухой вес пробы.

Экстракты, высушенные добавлением 5 г  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , переносят в стаканы емкостью 50 мл и упаривают в токе очищенного воздуха до 1 мл. Концентрированный экстракт наносят на хроматографическую колонку диаметром 10 мм с силикагелем, дезактивированным 2 % воды (толщина слоя силикагеля 10 см, размер зерен 63–200 мкм). Пробу элюируют 10 мл гексана (для удаления неполярной фракции углеводородов), а затем смесью гексана и этилацетата в соотношении 95 : 5. Собранную при этом фракцию используют для анализа ПАУ. Элюат упаривают в токе очищенного воздуха до 1 мл, концентрат переносят в измерительную микропробирку, к пробе добавляют 1 мл ацетонитрила, и смесь концентрируется до 1 000 мкл.

Содержание ПАУ в экстрактах проб донных отложений определяют с помощью жидкостного хроматографа HP-1090L ("Hewlett-Packard", США) с ультрафиолетовым диодно-матричным детектором и флуориметра "Spectraphics" (Швеция) с возбуждением на 254, 280 или 320 нм и регистрацией флуоресценции за отсекающим фильтром 390 нм. Для анализа применяют колонку "Биохиммак-ПАУ-С16" (Россия – Австрия) длиной 25 см, диаметром 2 мм, наполненную сорбентом С-16 с размером зерна 7 мкм и предколонку длиной 2 см с аналогичным сорбентом. В качестве элюента используют градиент ацетонитрила в воде с изменением его концентрации от 60 до 100 % в течение 30 мин при общем расходе элюента 0.75 мл/мин. Для анализа микропипеткой дозируют 50 мкл пробы и впрыскивают в прибор совместно с двухслойным буфером по 50 мкл 50 %-го раствора ацетонитрила. Математическую обработку хроматограмм производят с помощью оригинальной системы обработки данных "Hewlett-Packard". Для калибровки хроматографа используют стандарт ПАУ, содержащий 14 компонентов

(нафталин, аценафтилен, бифенил, 2-метилнафталин, флуорен, аценафтен, фенантрен, антрацен, флуорантен, пирен, хризен, бенз(е)пирен, бенз(а)пирен, дибенз(а,в)антрацен) фирм "Вектон" и "Экрос" (Россия) и стандартные растворы ПАУ из набора "Экохром-3" (бенз(h)флуорантен, бенз(а)антрацен, бенз(ghi)перилен, перилен, 1-метилнафталин, 2,6-диметилнафталин) фирмы "Биохиммак" (Россия – Австрия).

Пробы донных отложений для определения концентраций ХОП и ПХБ переносят в центрифужные пробирки, при необходимости освобождают от избытка влаги центрифугированием (4 000 об/мин) в течение 0.5 ч. Водный слой декантируют и отбрасывают, влажный твердый остаток массой 20 г экстрагируют в течение 10 мин 30 мл ацетона на ультразвуковом диспергаторе; смесь выдерживают в пробирке 24 ч. После выдержки смесь 10 мин обрабатывают на ультразвуковом диспергаторе, 30 мин центрифугируют (4 000 об/мин), а слой жидкости декантируют в цилиндр Несслера. На ультразвуковом диспергаторе твердый остаток в течение 5 мин экстрагируют 30 мл смеси ацетона и гексана. Затем смесь аналогичным образом центрифугируют и объединяют отделенный органический слой с первым экстрактом. Твердый остаток 5 мин экстрагируют 30 мл гексана на ультразвуковом диспергаторе, а после центрифугирования объединяют в органический слой с полученными ранее экстрактами. Объединенный экстракт промывают для удаления ацетона 200 мл 5 %-го раствора NaCl, водно-ацетоновый слой отбрасывают, органический слой промывают 100 мл воды. Отделенный гексановый экстракт высушивают сульфатом натрия. Твердый остаток после экстракции высушивают в сушильном шкафу до постоянного веса при температуре 120 °С, затем определяют сухой вес пробы.

Высушенные добавлением 5 г  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  экстракты проб донных отложений переносят в стаканы емкостью 50 мл и упаривают в токе очищенного воздуха до 1 мл. Концентрированный экстракт переносят в пробирку емкостью 10 мл и подвергают очистке. Для этого экстракт в течение 5 мин промывают 2 мл концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , периодически перемешивая. При потемнении сернокислотного слоя очистку повторяют с новой порцией  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Очищенный экстракт последовательно промывают в той же пробирке сначала водой, затем 2 %-м раствором  $\text{NaHCO}_3$  и снова водой до нейтральной реакции. Далее концентрированный экстракт очищают от серы и ее соединений. К экстракту добавляют 2 мл изопропилового спирта и 1 мл насыщен-

ного раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  с 3.5 % сульфата тетрабутиламония. Смесь перемешивают на вортексе, нагревают на водяной бане до 40 °С, вновь перемешивают и оставляют на 12 ч. Затем к смеси добавляют 5 мл дистиллированной воды и 2 мин перемешивают на вортексе. После расслоения фаз водно-спиртовой слой удаляют. Органический слой промывают водой вторично, а неорганический слой высушивают путем добавления 1 г безводного  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Осушенный экстракт переносят в измерительную микропробирку и упаривают до 200 мкл. Из этого объема для анализа на содержание ХОП микропипеткой берут аликвоту объемом 2 мкл. Для определения ПХБ проанализированный концентрат разбавляют гексаном до 1 мл, переносят в реакционную пробирку и в течение 1 ч дегидрохлорируют добавлением 1 мл 20 %-й спиртовой щелочи с прогреванием смеси при температуре 70 °С. Затем смесь промывают бидистиллятом до нейтральной реакции промывных вод. Гексановый слой собирают и упаривают до 200 мкл и анализируют вторично.

Для определения концентраций ХОП и ПХБ экстракты проб донных отложений анализируют на газожидкостном хроматографе "Модель-3700" (лицензионный аналог "Varian 3700") с электронно-захватным детектором  $^{63}\text{Ni}$ , кварцевой капиллярной колонкой длиной 25–50 м, внутренним диаметром 0.2 мм с иммобилизованной жидкой фазой SE-54. Хроматограф снабжен станцией обработки хроматографической информации на базе ПЭВМ типа IBM с программным обеспечением "Хромпроцессор". В качестве газоносителя и вспомогательного газа применяют азот высокой чистоты. Температуры детектора инжектора при определении концентраций ХОП и ПХБ 290 и 280 °С соответственно. Программа термостата колонок: начальная температура 70 °С в течение 1 мин, нагрев со скоростью 8 °С/мин, конечная температура 270 °С в течение 25 мин.

Пробы вводят в хроматограф микропипеткой "Нотации 1801" без деления потока. Калибровку хроматографа проводят по внешнему стандарту методом абсолютной калибровки. Для этого применяют стандартные растворы SRM-2261 (NIST, USA), ОСП-18, CLB-1 (Канада) и ГСО хлорорганических пестицидов российского производства. Конечный объем концентрированного экстракта – 200 мкл, а при анализе сильно загрязненных грунтов из районов интенсивной хозяйственной деятельности – 1 мл.



## **ЧАСТЬ 3. ОЦЕНКА ГЕОЭКОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ИССЛЕДОВАНИЙ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ**

### **ГЛАВА 1. ХИМИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К ОЦЕНКЕ КАЧЕСТВА ПРЕСНОВОДНЫХ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ**

Для оценки качества пресноводных донных отложений применяются биологические и химические методы. Биологические методы интегрируют характеристики донных отложений и нагрузки загрязняющих веществ, но не всегда указывают на причины возникновения биологических эффектов. Главное преимущество химических методов заключается в их легкой применимости и в том, что они являются основой для подходов моделирования.

Среди химических методов оценки качества донных отложений и экологического состояния поверхностных вод не существует прямых методов индикации биологических эффектов. В этой связи для оценки экологического состояния поверхностных вод предлагаются три подхода: биодоступности, предельно допустимых концентраций (ПДК) и фоновых значений элементов. Первый подход заключается в определении концентрации элементов после обработки определенным реагентом для выявления биодоступной фракции. Во втором подходе предлагаются значения ПДК для донных отложений водоемов Европейского Севера, установленные по регрессионным зависимостям между концентрациями металлов в воде и донных отложениях и стандартизированным значениям ПДК в воде. Третий подход состоит в определении индексов экологической опасности загрязнения по соотношению содержаний определенного элемента или соединения в поверхностных и фоновых донных отложениях.

#### **1.1. Подход фоновых значений**

Этот метод основан на сравнении данных по природным (фоновым) или незначительно увеличенным концентрациям загрязняющих веществ с их содержаниями в поверхностных слоях донных отложений. Наибольший интерес представляют образцы, извлеченные из самых глубоких слоев донных отложений определенного озера или его станции. Для более досто-

верной оценки экологического состояния водных экосистем необходима стандартизация распределения гранулометрического состава донных отложений или отбор образцов с подобным им гранулометрическим составом, например таких, как тонкодисперсный ил.

Интенсивность загрязнения водных объектов может быть оценена посредством определения содержания загрязняющих веществ в поверхностных слоях донных отложений. Методика определения степени загрязнения водных экосистем с помощью специальных индексов описана Л. Хокансоном [Håkanson, 1980, 1984] (коэффициент  $C_f$  и степень  $C_d$  загрязнения), К. Толоненом и Т. Яаколой [Tolonen, Jaakola, 1983] (коэффициент антропогенного обогащения – CEF), М. Оуеллетом и Х. Джонсом и П. Алхоненом [Ouellet, Jones, 1983; Alhonen, 1986] (коэффициент антропогенного обогащения ДО – SAEF), Г. Мюллером [Müller, 1979] (индекс геоаккумуляции  $I_{geo}$ ), Ю. Е. Саеом с соавторами [1990] (суммарный показатель загрязнения  $Z_c$ ). Указанные индексы рассчитываются как отношение концентраций определенного элемента или соединения в поверхностном (чаще всего в верхнем сантиметровом) слое к его концентрации в самом глубоком (более 20 см) слое колонки донных отложений определенного озера или его акватории.

Впервые количественный индекс загрязнения донных отложений металлами был разработан в Германии Г. Мюллером [Müller, 1979] и назван индексом геоаккумуляции  $I_{geo}$ , т. е. обогащения геологического субстрата:

$$I_{geo} = \log 2 C_n / 1.5 B_n.$$

При определении индекса геоаккумуляции  $I_{geo}$  в расчет принимаются концентрации элементов в тонкозернистой фракции донных отложений  $C_n$  и геохимические фоновые значения  $B_n$  в глинистых или иловых донных отложениях. Индекс геоаккумуляции подразделяется на семь степеней, наивысшая из которых, шестая, отражает более чем 100-кратное превышение концентраций элементов над фоновыми значениями. В табл. 16 представлены значения индекса геоаккумуляции тяжелых металлов для водосбора р. Рейн, а также классификация качества воды, разработанная Международной ассоциацией исследователей (IAWR) водосбора р. Рейн.

Наибольшие значения степени аккумуляции в донных отложениях различных акваторий Верхнего и Нижнего Рейна были определены для Cd, Pb, Zn и Hg, в то время как Cu, Cr и Co имели меньшие концентрации.

**Индекс качества воды IAWR (биохимические данные)  
и индекс геоаккумуляции  $I_{geo}$  тяжелых металлов  
в донных отложениях р. Рейн**

Индекс IAWR и интенсивность загрязнения	$I_{geo}$	$I_{geo}^a$	Верхний Рейн	Нижний Рейн
4 – очень сильное	> 5	6	–	Cd
3-4 – сильное/очень сильное	> 4-5	5	–	–
3 – сильное	> 3-4	4	–	Pb, Zn
2-3 – умеренное/сильное	> 2-3	3	Cd, Pb	Hg
2 – умеренное	> 1-2	2	Zn, Hg	Cu
1-2 – слабое/умеренное	> 0-1	1	Cu	Cr, Co
1 – слабое	< 0	0	Cr, Co	

*Примечание.*  $I_{geo}^a$  – индекс *a* обозначает степень аккумуляции.

Для сравнения в табл. 17 представлены значения  $I_{geo}$  для пяти крупнейших речных систем Германии. Среди этих примеров образцы донных отложений из Нижнего Рейна, отобранные из наиболее глубокой части колонки донных отложений, обладают наибольшими значениями общей аккумуляции металлов, за ними следуют образцы из р. Эльба. В обоих примерах Hg и Cd имеют наибольшее значение индекса геоаккумуляции. Донные отложения рек Везер, Майн и Некар в целом значительно менее загрязнены, однако в донных отложениях Везера и Некара наблюдается существенное повышение концентраций Cd.

Таблица 17

**Индекс геоаккумуляции  $I_{geo}$  для донных отложений рек Германии  
[Calmano et al., 1996]**

Элемент	Некар	Майн	Рейн	Эльба	Везер
Cu	0	1	2	2	0
Pb	1	2	2	2	2
Zn	1	2	3	4	2
Cd	3	2	6	4	4
Hg	0	1	4	6	1
Среднее значение	1.0	1.6	3.4	3.3	1.8

Недостатком метода определения геоэкологического состояния водоемов является то, что в расчет не принимаются биологические эффекты различных загрязняющих веществ. Этот недостаток может быть частично

устранен с помощью введения коэффициента относительной токсичности. Данный коэффициент позволяет определить приоритетные загрязняющие вещества и разработать комплекс мер по устранению их негативного влияния на гидробионты. В табл. 18 представлены значения коэффициентов токсичности, рассчитанные при помощи тест-системы Микротокс. В случае экстремального загрязнения донных отложений р. Эльба благодаря применению данной тест-системы возможно снижение выбросов специфичных источников (например, хлорщелочного производства), что, в свою очередь, может способствовать улучшению качества донных отложений. При соответствующей технологии производства и приемлемых затратах на проведение природоохранных мероприятий в отношении р. Эльба возможно снижение содержащихся в ее донных отложениях концентраций Hg до уровня образцов донных отложений, извлеченных из р. Везер.

Таблица 18

**Произведение коэффициентов обогащения  
и коэффициентов токсичности  
в донных отложениях речных систем [Walker, 1988]**

Элемент	Река				
	Некар	Майн	Рейн	Эльба	Везер
Cu (5)	7	10	17	22	6
Pb (1)	2	4	4	6	4
Zn (-5)	10	15	35	70	30
Cd (10)	62	53	500	340	360
Hg (35)	46	98	805	2 520	81
Всего	127	180	1 381	2 958	481

Следующим примером оценки качества донных отложений является индекс вымывания, расчет которого основан на определении концентраций металлов, экстрагируемых с помощью 1 N раствора ацетата аммония при pH 7. Эта фракция может быть мобилизована в условиях большой минерализации вод, например в зоне смешения эстуариев. Сравнение скоростей высвобождения элементов в окислительных и восстановительных условиях указывает на то, что окисление донных отложений вызывает существенное увеличение мобильности металлов. Этот эффект особенно характерен для Cd.

Примеры значений индекса вымывания для донных отложений пяти рек Германии приведены в табл. 19. Расчет произведен с использованием фоновых значений для донных отложений р. Эльба, эти значения умножаются на 100.

Индекс вымывания для речных донных отложений

Элемент	Река				
	Некар	Майн	Рейн	Эльба	Везер
Cu	0.2	—	1	1	—
Pb	1	1	2	1	1
Zn	7	9	28	36	9
Cd	30	30	230	30	—
A	38	40	261	68	10
Б	0.5	0.3	8	> 4	4

Примечание. А — в окислительных условиях, Б — в восстановительных условиях.

В устьях рек вдоль южного берега Северного моря в результате дноуглубительных работ было извлечено примерно 20 млн м<sup>3</sup> донных отложений из рек Рейн и Меуз (гавань Роттердам) и около 10 млн м<sup>3</sup> из рек Шельдт (Антверпен), Везер (Бремерхавен) и Эльба (Гамбург). Общая масса донных отложений, извлекаемых при дноуглубительных работах в Нидерландах, Бельгии и Германии почти в 12 раз превышает количество взвешенных веществ, выносимое р. Рейн. Возможности перемещения этого огромного количества донных отложений несколько ограничены вследствие того, что в извлекаемом материале присутствуют загрязняющие вещества.

В Германии критической территорией, для которой рассчитаны рекомендуемые значения фоновых концентраций загрязняющих веществ, является эстуарий р. Эльба. В течение последних 10 лет руководство гавани (в дополнение к размещению извлекаемого материала на суше) использует метод "боронения" для взмучивания осадков, откладывающихся в акватории гавани и канала для прохода кораблей. Во время морских отливов взвешенные частицы выносятся в Северное море [Förstner, 1990]. В верховьях эстуария Эльбы концентрации Hg, Cd и Zn превышают природные фоновые значения в 10–100 раз. Существует также значительное увеличение концентраций Hg и Cd в низовьях эстуария ближе к Северному морю.

Поскольку десятикратное увеличение концентраций элементов есть явный показатель загрязнения, то донные отложения, имеющие концентрации, превышающие эти значения, не должны подвергаться перемещению. Пятикратное обогащение Cd и Hg (оба элемента обладают высокой токсичностью) в донных отложениях рассматривается как критическое. Предложения У. Ферстнера [Förstner, 1990] аналогичны проекту датских седиментологов [Van Veen, Stortelder, 1988], разработанному для переме-

щения донных отложений в гавани Роттердам, в соответствии с которым был отсыпан искусственный полуостров Роттердам. Значения фоновых концентраций загрязняющих веществ, рассчитанные Ферстнером на основе десятикратного обогащения (исключение составляют Cd и Hg – пятикратное обогащение), приведены в сравнении с фоновыми значениями для донных отложений р. Эльба (фракция < 63 мкм) в табл. 20.

Таблица 20

**Рекомендуемые значения фоновых  
концентраций загрязняющих веществ, мкг/г**

Элемент	Гавань Роттердам		Донные отложения р. Эльба	Предложения для IAWR*
	целевые	стандартные		
Hg	0.3	1	0.2–0.4	1
Cd	0.8	4	0.3–0.5	2
As	25	40	3–5	40
Pb	50	125	25–30	250
Cu	25	70	20–30	250
Zn	180	750	90–110	1000
ПХБ	1	10		0.01
ПАУ	50	500		0.5

*Примечание.* ПХБ – полихлорбифенилы, ПАУ – полициклические ароматические углеводороды.

\*Фоновые концентрации загрязняющих веществ, рассчитанные У. Ферстнером [Förstner, 1990].

Для оценки степени загрязнения донных отложений Ю. Е. Саетом с соавторами [1990] разработан суммарный показатель загрязнения  $Z_c$ , представляющий собой аддитивную сумму превышений коэффициентов концентраций токсичных элементов над фоновым уровнем:

$$Z_c = \sum_i^n K_c^{-(n-1)},$$

где  $K_c$  – коэффициент концентрации (отношение содержания химического элемента в оцениваемом объекте к его фоновому содержанию);  $n$  – число химических элементов. В табл. 21 приведена ориентировочная шкала оценки загрязнения водных систем по величине  $Z_c$  в донных отложениях.

**Ориентировочная шкала оценки загрязнения водных систем**  
[Саев и др., 1990]

Уровень загрязнения	$Z_c$	Содержание токсичных элементов
Слабый	Менее 10	Слабо повышенные относительно фона
Средний	10–30	Повышенные относительно фона; эпизодическое превышение ПДК
Сильный	30–100	Во много раз выше фона; стабильное превышение отдельными элементами уровней ПДК
Очень сильный	Более 100	Практически постоянное присутствие многих элементов в концентрациях выше ПДК

### 1.2. Подход биодоступности металлов

Валовые концентрации не являются достоверным показателем процентного содержания свободной или биодоступной фракции металлов в донных отложениях. Различные типы донных отложений могут изменять токсичность на порядок и больше при подобных валовых концентрациях металлов. Для выявления уровня токсичности, основанного на химических измерениях, необходимо разработать способ определения биодоступности элемента исходя из его общего количества. Ряд подходов для определения биодоступности металлов в донных отложениях рассматривался в научной литературе. Среди них подходы нормализации концентрации элементов по углероду и сорбции металлов в донных отложениях при окислительных условиях на элементарном углероде и окислах Fe и Mn [Jenne et al., 1980; Jenne, 1987; Tessier et al., 1979, 1989].

### 1.3. Подход предельно допустимых концентраций (ПДК) металлов

Для определения степени воздействия загрязнения на водные экосистемы концентрации загрязняющих веществ в воде сравниваются с их предельно допустимыми концентрациями. ПДК – это разработанные и гостированные максимальные значения концентраций загрязняющих веществ в воде, установленные за определенный период осреднения наблюдений (сутки, месяц, год), не оказывающие при принятой по результатам экспериментальных наблюдений вероятности проявления какого-либо вредного воздействия на

живые организмы. В России разработаны ПДК для питьевого и технического водоснабжения, а также для водоемов рыбохозяйственного назначения (ПДК<sub>рбх</sub>). Несмотря на то, что принятые ПДК не учитывают зависимости степени их воздействия на живые организмы от различных условий [Моисеенко, 1999], в России не существует других регламентированных критериев оценки загрязнения водоемов, поэтому ПДК<sub>рбх</sub> будут использоваться в нашем подходе определения ПДК для донных отложений.

## **ГЛАВА 2. БИОЛОГИЧЕСКАЯ ДОСТУПНОСТЬ ЭЛЕМЕНТОВ, НАКОПЛЕННЫХ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ**

Донные отложения являются средой обитания и источником питания для широкого круга пресноводных организмов, многие из которых употребляются в пищу человеком. Загрязняющие вещества аккумулируются донными отложениями и затем попадают в водные организмы в результате их жизнедеятельности. Биоаккумуляция и переход загрязняющих веществ по пищевым цепям представляют собой сложные процессы, на которые влияют геохимические особенности окружающей среды, а также физиологические и биохимические особенности организма. Сложно дать точный прогноз воздействия загрязняющих веществ, накопленных в донных отложениях, на живые организмы и, соответственно, трудно определить биологическую доступность загрязняющих веществ, в частности металлов. Это обусловлено тем, что организмы в различной степени подвержены их влиянию, а также сложным поведением металлов в водоемах, в том числе и в донных отложениях, о чем было подробно сказано в предыдущих учебных пособиях автора [Даувальтер, 2002, 2006а]. Металлы могут рассматриваться как биологически доступные химические вещества в том случае, когда они потребляются организмами и участвуют в их метаболизме.

Металлы в донных отложениях представлены в различных формах (см. первую и вторую части монографии): содержащиеся в нерастворимых продуктах химического выветривания горных пород и минералов (т. е. металлы, связанные в кристаллической решетке минералов); адсорбированные на поверхности окислов Fe и Mn, глинистых минералов, органического материала; связанные с органическим материалом; связанные с аутигенными сульфидами; связанные в кристаллической решетке вторичных минералов или содержащиеся в аморфных окислах и гидроокислах Fe и Mn.



В подробном отчете "Биологически доступные металлы в донных отложениях" группы канадских ученых [Campbell et al., 1988] подчеркивается, что формы металлов во вторичных минералах или аморфных окислах и гидроксидных окислах Fe и Mn биологически наиболее доступны.

Одними из наиболее употребительных методов определения форм металлов в донных отложениях являются методы последовательных экстракций. Концепция последовательных экстракций основана на том, что определенный реагент будет переводить в раствор какую-то одну форму металла (например, уксусная кислота будет растворять только карбонаты; ацетат аммония при pH 7 переводит в раствор только обменную фракцию). Наиболее распространенными из методов последовательных экстракций являются методики А. Тессьера [Tessier et al., 1979] и У. Ферстнера [Förstner, 1982a]. В первой определяются пять форм металлов: обменная, связанная с карбонатами; связанная с окислами и гидроокислами Fe и Mn; связанная с органическим материалом; нерастворимая, или связанная с кристаллической решеткой минералов. Вторая методика в дополнение к вышеперечисленным фракциям включает форму, связанную с сульфидами. Исследования по методу последовательных экстракций проводятся в попытке дифференцировать антропогенные и природные источники поступления металлов в донные отложения и оценить их доступность для окружающей среды. Данные методы в процессе разработки становились все более и более сложными, некоторые из них включают до 8–9 экстракций в целях более подробного исследования форм металлов.

Методы последовательных экстракций широко используются для определения форм металлов в различных типах донных отложений, но в их применении есть несколько критических моментов. Главная проблема заключается в том, что экстрагирующие реагенты не столь селективны в отношении различных форм металлов, как это считают разработчики методик [Hogowitz, 1991]. Кроме того, некоторые исследования показали, что результат экстракций существенно меняется в зависимости от продолжительности обработки реагентами, весового соотношения "донные отложения/реагент", подготовки, условий и длительности хранения проб до анализа [Malo, 1977; Robbins et al., 1984; Gruebel et al., 1988]. Одним из недостатков методов последовательных экстракций являются существенные потери вещества при промывке образцов между ступенями экстракции [Samanidou, Fytianos, 1987, 1990].

В последнее время исследователи все чаще приходят к мнению, что для определения степени биодоступности металлов лучше использовать один реагент для каждого образца донных отложений, при этом наиболее предпочтительным реагентом считается ацетат аммония [Diks, Allen, 1983; Tessier, Campbell, 1987; Campbell, Tessier, 1989].

Метод последовательных экстракций применялся на станциях оз. Имандра для определения в донных отложениях биодоступности следующих металлов:

- Ni, Cu и Zn – приоритетные для оз. Имандра загрязнители, которые одновременно являются важными элементами для жизнедеятельности водных организмов;

- Mn и Fe – металлы, окислы и гидроокислы которых являются хорошими адсорбентами тяжелых металлов и их поведение зависит от физико-химических условий окружающей среды (pH, Eh);

- Na и K – щелочные металлы, поступающие в озеро не только из природных источников, но и со сточными водами промышленных предприятий.

Ниже приводится характеристика биодоступности металлов, составленная в результате проведения ацетатно-аммонийной вытяжки. Методика пробоподготовки и проведения химических анализов для определения биодоступности металлов описана во второй части монографии.

## 2.1. Никель

Биодоступные формы Ni в донных отложениях оз. Имандра в целом (в поверхностных и фоновых слоях) составляли от 1 до 69 % от валовых концентраций, в среднем – 23 % (рис. 37). Отдельно для поверхностных и фоновых слоев биодоступные формы составляли 1–69 % (в среднем 30 %) и 2–32 % (в среднем 12 %) соответственно. Следовательно, при повышении концентраций в поверхностных слоях загрязненных донных отложений увеличивается доля биодоступных форм Ni. Таким образом, наряду с повышением валовых концентраций Ni в донных отложениях загрязненных зон оз. Имандра возрастает и процент биодоступных форм, тем самым увеличивая экологическую опасность для гидробионтов и экосистемы озера в целом.

Регрессионные зависимости биодоступных и валовых концентраций Ni совместно в поверхностных и фоновых слоях донных отложений (рис. 37, а) и в поверхностных слоях (рис. 37, б) имеют очень высокие значения коэффициентов корреляции ( $r > 0.99$ ). Согласно этим зависимостям, при значениях ва-

ловых концентраций Ni, превышающих 200 мкг/г, в донных отложениях появляются биодоступные формы, представляющие опасность для гидробионтов.

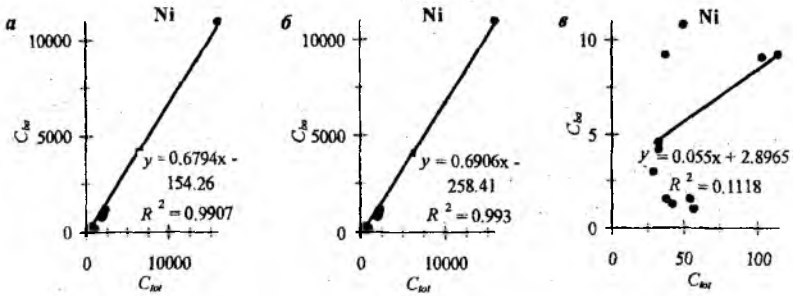


Рис. 37. Регрессионные зависимости биодоступных ( $C_{bd}$ ) и валовых ( $C_{tot}$ ) концентраций Ni (мкг/г сух. веса) в ДО оз. Имандра:  
*а* – поверхностные и фоновые слои совместно;  
*б* – поверхностные слои, *в* – фоновые слои

В фоновых слоях донных отложений регрессионная зависимость недостоверна вследствие очень низких концентраций биодоступных форм (рис. 37, *в*), в некоторых случаях они ниже предела определения по методу пламенной атомно-абсорбционной спектрофотометрии. В этой связи сложно делать окончательные выводы о каких-либо закономерностях биодоступности Ni. Тем не менее, значение коэффициента при переменной в этой зависимости на порядок меньше, чем на рис. 37 *а, б*, что свидетельствует в пользу описанной ранее зависимости: при повышении валовых концентраций Ni увеличивается доля биодоступных форм в донных отложениях.

## 2.2. Медь

Распределение биодоступных форм Cu в донных отложениях оз. Имандра подчиняется закономерностям, выявленным для Ni, но их доля от валовых концентраций меньше. В целом (в поверхностных и фоновых слоях донных отложений оз. Имандра) биодоступные формы Cu находились в диапазоне 4–39 % от валовых концентраций, составляя в среднем 13 % (рис. 38). Отдельно для поверхностных и фоновых слоев биодоступные формы составляли 4–39 % (в среднем 17 %) и 4–15 % (в среднем 7 %) соответственно. Следовательно, с увеличением валовых концентраций Cu, как и Ni, в донных отложениях за-

грязненных зон оз. Имандра повышается процент биодоступных форм и возрастает экологическая опасность, которую Cu представляет для гидробионтов.

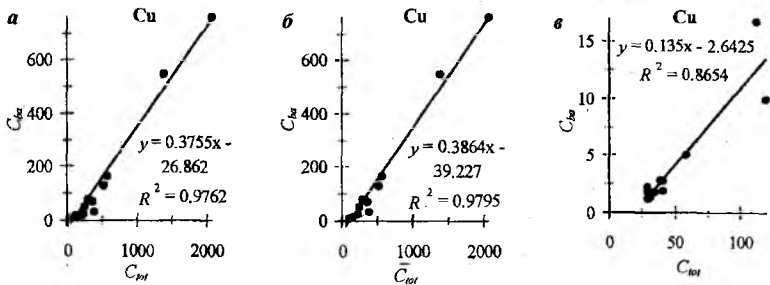


Рис. 38. Регрессионные зависимости биодоступных ( $C_{ba}$ ) и валовых ( $C_{tot}$ ) концентраций Cu (мкг/г сух. веса) в ДО оз. Имандра:

*a* – поверхностные и фоновые слои совместно;  
*б* – поверхностные слои; *в* – фоновые слои

Регрессионные зависимости биодоступных и валовых концентраций Cu совместно в поверхностных и фоновых слоях (рис. 38, *a*) и в поверхностных слоях донных отложений (рис. 38, *б*) имеют очень высокие значения коэффициентов корреляции ( $r > 0.99$ ). Согласно этим зависимостям, при значениях валовых концентраций Cu, превышающих 70 мкг/г, в донных отложениях появляются биодоступные формы, представляющие опасность для гидробионтов.

В фоновых слоях донных отложений регрессионная зависимость также достоверна (рис. 38, *в*). Концентрации биодоступных форм Cu несколько выше, чем концентрации Ni, поэтому они и определены с большей точностью. Коэффициент при переменной в этой зависимости примерно в три раза меньше, что тоже подтверждает факт уменьшения доли биодоступных форм Cu в донных отложениях оз. Имандра при снижении валовых концентраций данного металла.

### 2.3. Цинк

Существенных различий в распределении биодоступных форм Zn совместно в поверхностных и фоновых слоях, поверхностных и фоновых донных отложениях оз. Имандра, по сравнению с распространением биодоступных форм Ni и Cu, отмечено не было. Совместно в поверхностных и фоновых

слоях донных отложений оз. Имандра концентрации биодоступных форм Zn составляли 2–89 % от валовых концентраций (в среднем 27 %) (рис. 39). В поверхностных и фоновых слоях биодоступные формы составляли 2–85 % (в среднем 28 %) и 3–89 % (в среднем 26 %) соответственно.

Регрессионные зависимости биодоступных и валовых концентраций Zn совместно в поверхностных и фоновых слоях (рис. 39, а) и в поверхностных слоях донных отложений (рис. 39, б) имеют меньшие, чем для Ni и Cu, значения коэффициентов корреляции ( $r > 0.52$ ). Согласно этим зависимостям, биодоступные формы Zn, представляющие опасность для гидробионтов, появляются в донных отложениях при значениях валовых концентраций, превышающих 20 мкг/г.

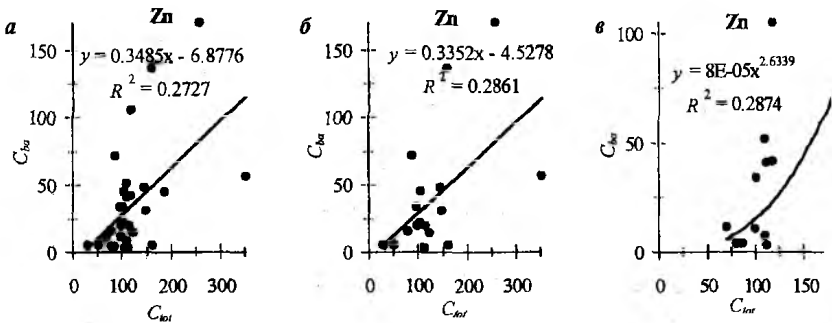


Рис. 39. Регрессионные зависимости биодоступных ( $C_{ba}$ ) и валовых ( $C_{tot}$ ) концентраций Zn (мкг/г сух. веса) в донных отложениях оз. Имандра: а – поверхностные и фоновые слои совместно; б – поверхностные слои; в – фоновые слои

В фоновых слоях донных отложений регрессионная зависимость также достоверна (рис. 39, в), коэффициент корреляции имеет наибольшее значение при степенной зависимости. Линейная зависимость имеет вид:  $y = 0.46x - 19.7$ ,  $r = 0.44$ , т. е. также не наблюдается уменьшения значений коэффициента корреляции при переменной в этой зависимости, как это отмечено для Ni и Cu, кроме того, выявлено некоторое увеличение его значений. Согласно этой зависимости, биологически доступные формы Zn, представляющие опасность для гидробионтов, появляются при значениях валовых концентраций, превышающих 40 мкг/г.

## 2.4. Марганец

Исследование биологической доступности Mn и Fe в донных отложениях очень важно, потому что Mn и Fe играют ведущую роль в миграции элементов, в том числе тяжелых металлов. Распределение биодоступных форм Mn в донных отложениях оз. Имандра отличается от закономерностей, выявленных для Ni и Cu. Совместно в поверхностных и фоновых слоях донных отложений оз. Имандра концентрации биодоступных форм Mn составляли 4–95 % от валовых концентраций (в среднем 48 %) (рис. 40). Отдельно для поверхностных и фоновых слоев концентрации биодоступных форм составляли 4–95 % (в среднем 41%) и 29–83 % (в среднем 60 %) соответственно. Следовательно, в отличие от Ni и Cu, с увеличением валовых концентраций Mn в донных отложениях оз. Имандра снижается и процент биодоступных форм.

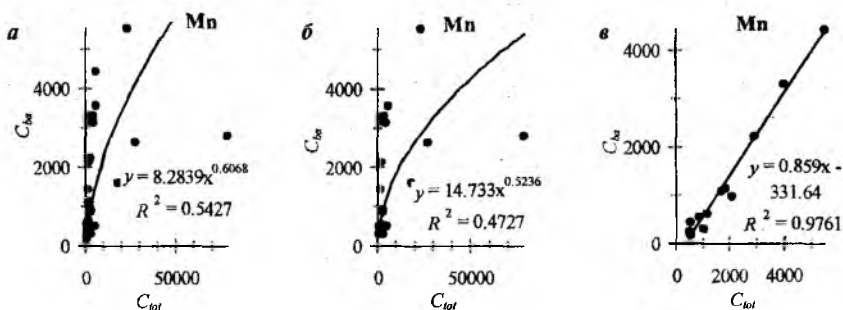


Рис. 40. Регрессионные зависимости биодоступных ( $C_{ba}$ ) и валовых ( $C_{tot}$ ) концентраций Mn (мкг/г сух. веса) в донных отложениях оз. Имандра: а – поверхностные и фоновые слои совместно; б – поверхностные слои; в – фоновые слои

Регрессионные зависимости биодоступных и валовых концентраций Mn совместно в поверхностных и фоновых слоях (рис. 40, а) и в поверхностных слоях донных отложений (рис. 40, б) имеют наибольшие значения коэффициентов корреляции ( $r > 0.69$ ) при степенном типе зависимости. Линейный тип зависимости имеет следующий вид:  $y = 0.0373x + 1282.3$ ,  $r = 0.39$  – совместно для поверхностных и фоновых слоев донных отложений;  $y = 0.0326x + 1371.8$ ,  $r = 0.41$  – для поверхностных слоев.

В фоновых слоях донных отложений регрессионная линейная зависимость имеет очень высокий коэффициент корреляции (рис. 40, в). Согласно

этой зависимости, биологически доступные формы Мп, представляющие опасность для гидробионтов, появляются при значениях валовых концентраций, превышающих 380 мкг/г. Концентрации биодоступных форм Мп выше, чем концентрации Ni и Cu, поэтому они определены с высокой степенью достоверности. В фоновых слоях донных отложений оз. Имандра валовые концентрации Мп в основном представлены биодоступными формами металла.

## 2.5. Железо

Распределение биодоступных форм Fe в донных отложениях оз. Имандра подобно закономерности, выявленной для Мп, но доля, которую биологически доступные формы Fe составляют от валовых концентраций, значительно меньше. Совместно в поверхностных и фоновых слоях донных отложений оз. Имандра биодоступные формы Fe составляют 0.3–9 % от валовых концентраций (в среднем 4 %) (рис. 41). Отдельно для поверхностных и фоновых слоев биодоступные формы составляют 0.3–9 % (в среднем 3 %) и 2–8 % (в среднем 5 %) соответственно. Следовательно, с увеличением валовых концентраций Fe, как и в случае с Мп, в донных отложениях оз. Имандра снижается процент биодоступных форм.

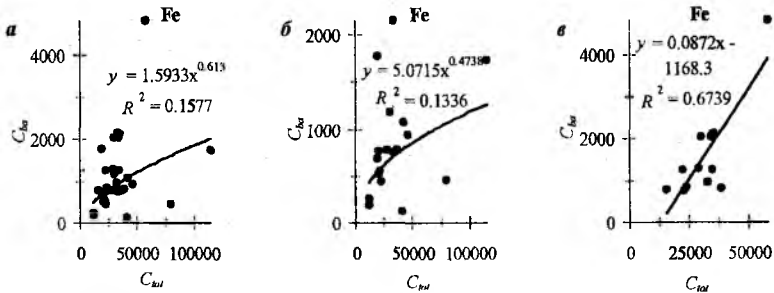


Рис. 41. Регрессионные зависимости биодоступных ( $C_{ba}$ ) и валовых ( $C_{tot}$ ) концентраций Fe (мкг/г сух. веса) в донных отложениях оз. Имандра: а – совместно поверхностные и фоновые слои; б – поверхностные слои; в – фоновые слои

Регрессионные зависимости биодоступных и валовых концентраций Fe совместно в поверхностных и фоновых слоях (рис. 41, а) и отдельно в поверхностных слоях донных отложений (рис. 41, б) имеют наибольшие значения коэффициента корреляции ( $r > 0.37$ ) при степенном типе зависи-

мости. Линейный тип зависимости имеет следующий вид:  $y = 0.0139x + 666$ ,  $r = 0.32$  – совместно для поверхностных и фоновых слоев донных отложений;  $y = 0.0073x + 582$ ,  $r = 0.33$  – для поверхностных слоев.

В фоновых слоях донных отложений регрессионная линейная зависимость имеет высокий коэффициент корреляции (рис. 41, в). В соответствии с этой зависимостью, биологически доступные формы Fe появляются при значениях валовых концентраций, превышающих 1.5 %. В фоновых слоях донных отложений оз. Имандра валовые концентрации Mn в среднем на 4–5 % представлены биодоступными формами металла.

## 2.6. Натрий

Распределение биодоступных форм Na в донных отложениях оз. Имандра в основном, подобно распределению Mn. Совместно в поверхностных и фоновых слоях донных отложений оз. Имандра биодоступные формы Na составляли 14–98 % от валовых концентраций (в среднем 41 %) (рис. 42). Отдельно для поверхностных и фоновых слоев биодоступные формы составляли 20–98 % (в среднем 43 %) и 14–66 % (в среднем 37 %) соответственно. Следовательно, с увеличением валовых концентраций Na в донных отложениях оз. Имандра возрастает и процент биодоступных форм.

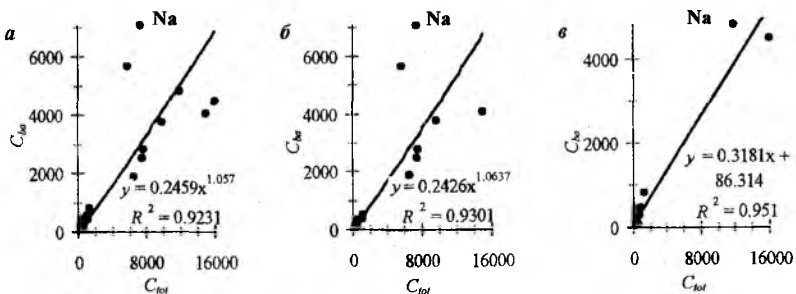


Рис. 42. Регрессионные зависимости биодоступных ( $C_{ba}$ ) и валовых ( $C_{tot}$ ) концентраций Na (мкг/г сух. веса) в донных отложениях оз. Имандра: а – совместно поверхностные и фоновые слои; б – поверхностные слои; в – фоновые слои

Регрессионные зависимости биодоступных и валовых концентраций Na совместно в поверхностных и фоновых слоях (рис. 42, а) и отдельно в поверхностных слоях донных отложений (рис. 42, б) имеют наибольшие зна-



чения коэффициента корреляции ( $r > 0.96$ ) при степенном типе зависимости. Линейный тип зависимости имеет следующий вид:  $y = 0.356x + 214$ ,  $r = 0.84$  – совместно для поверхностных и фоновых слоев донных отложений;  $y = 0.383x + 269$ ,  $r = 0.78$  – для поверхностных слоев.

В фоновых слоях донных отложений оз. Имандра регрессионная линейная зависимость имеет высокий коэффициент корреляции (рис. 42, в), валовые концентрации Na на треть представлены биодоступными формами металла.

## 2.7. Калий

Распределение концентраций биодоступных форм К в донных отложениях оз. Имандра аналогично распределению концентраций Na, только доля биодоступных форм и значения коэффициентов корреляции регрессионных зависимостей для К немного меньше. Совместно в поверхностных и фоновых слоях концентрации биодоступных форм К в донных отложениях оз. Имандра составляли 2–51 % от валовых концентраций, в среднем 19 % (рис. 43). Отдельно для поверхностных и фоновых слоев биодоступные формы составляли 2–51 % (в среднем 20 %) и 5–46 % (в среднем 18 %) соответственно. Следовательно, с увеличением валовых концентраций К, так же как и Na, в донных отложениях оз. Имандра возрастает и процент биодоступных форм.

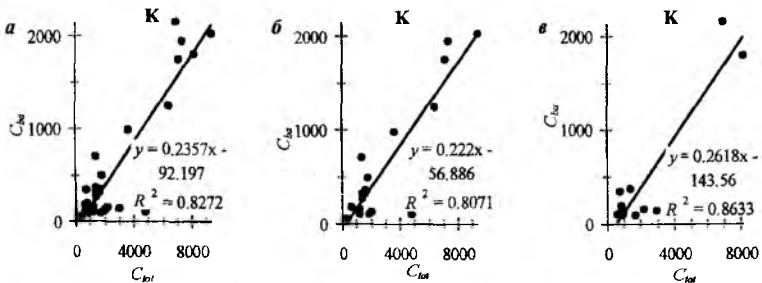


Рис. 43. Регрессионные зависимости биодоступных ( $C_{\text{би}}$ ) и валовых ( $C_{\text{вал}}$ ) концентраций К (мкг/г сух. веса) в донных отложениях оз. Имандра: а – совместно поверхностные и фоновые слои; б – поверхностные слои; в – фоновые слои

Регрессионные зависимости биодоступных и валовых концентраций К совместно в поверхностных и фоновых слоях (рис. 43, а) и в поверхностных

слоях донных отложений (рис. 43, б) имеют наибольшие значения коэффициентов корреляции ( $r > 0.90$ ) при линейном типе зависимости.

В фоновых слоях донных отложений оз. Имандра регрессионная линейная зависимость имеет высокий коэффициент корреляции (рис. 43, в), валовые концентрации К в среднем на четверть представлены биодоступными формами металла.

Таким образом, для Ni и Cu отмечена следующая закономерность: при повышении концентраций в поверхностных слоях загрязненных донных отложений возрастает доля биодоступных форм, тем самым, увеличивая экологическую опасность для гидробионтов и для экосистемы озера в целом. Для другого загрязняющего металла – Zn такой закономерности не выявлено и существенных различий в распределении концентраций биодоступных форм Zn в целом (в поверхностных и фоновых слоях) и отдельно в поверхностных и фоновых донных отложениях оз. Имандра, в отличие от Ni и Cu, отмечено не было. С увеличением валовых концентраций Mn и Fe в донных отложениях оз. Имандра процент биодоступных форм, по сравнению с Ni и Cu, наоборот, снижается. Для щелочных металлов Na и K, которые поступают в озеро не только из природных источников, но и попадают со сточными водами промышленных предприятий, характерно небольшое увеличение процента биодоступных форм с ростом валовых концентраций этих металлов в донных отложениях оз. Имандра.

### ГЛАВА 3. ПРЕДЕЛЬНО ДОПУСТИМЫЕ КОНЦЕНТРАЦИИ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ ПРЕСНОВОДНЫХ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

Как отмечалось выше, в России для оценки загрязнения пресноводных систем используются величины предельно допустимых концентраций металлов в воде, разработанные для рыбохозяйственных водоемов (ПДК<sub>рбхз</sub>). Из-за отсутствия показателей предельно допустимых концентраций для донных отложений, по регрессионным зависимостям между концентрациями металлов в воде и в поверхностных слоях донных отложений (рис. 44) нами установлены величины концентраций металлов в донных отложениях, которые могут быть применены в качестве предельно допустимых концентраций для пресноводных донных отложений (в дальнейшем они будут именоваться ПДК<sub>до</sub>). Вследствие того, что ПДК – величина непостоянная, ее значения могут меняться при выявлении новых, ранее не обнаруженных эффектов воздей-

ствия [Сает и др., 1990]. Величины предлагаемых ПДК<sub>ДО</sub> могут также уточняться при получении более обширного массива данных и при установлении новых значений ПДК<sub>рбхз</sub> для учета региональных особенностей водных экосистем, о чем говорилось в работах Г. И. Моисеенко [1997, 1999].

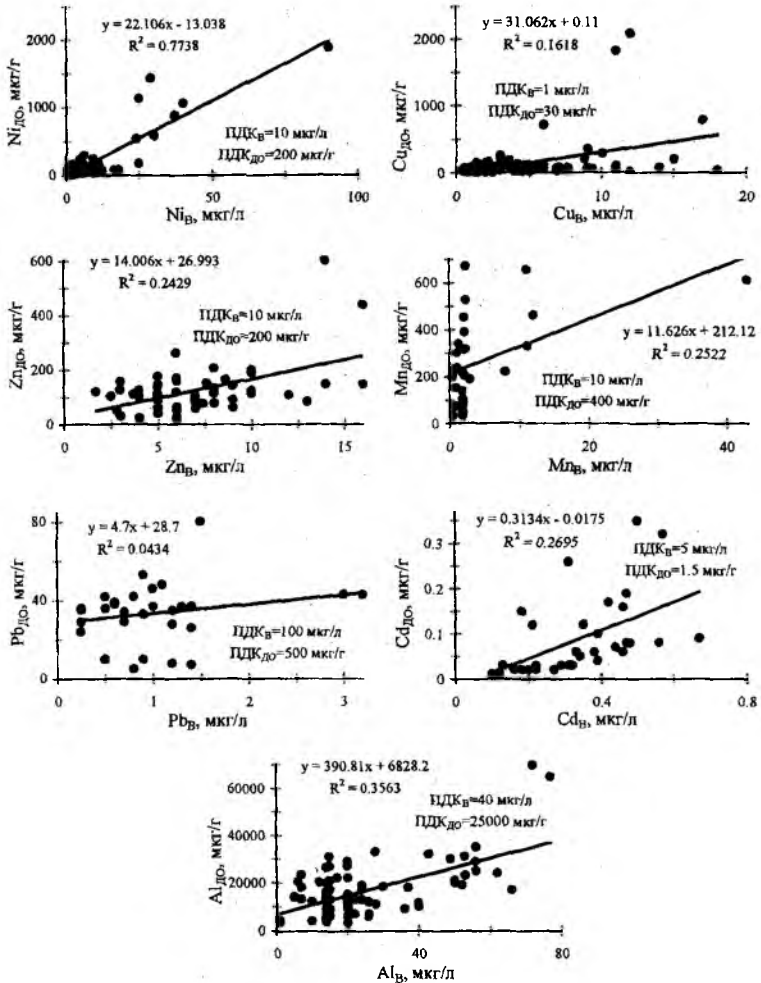


Рис. 44. Регрессионные зависимости концентраций металлов в воде и донных отложениях малых озер и расчетные значения ПДК<sub>ДО</sub>

В табл. 22 приведены значения ПДК<sub>рбхз</sub>, ПДК<sub>до</sub> и средние доиндустриальные концентрации  $C_n$  (фоновое содержание + стандартное отклонение) металлов в донных отложениях, а на рис. 44 – графики и регрессионные зависимости концентраций металлов в воде и поверхностных донных отложениях исследуемых малых озер севера Фенноскандии. Величины ПДК<sub>до</sub> рассчитаны только для семи металлов, для которых имелся достаточный массив данных по воде и поверхностным донным отложениям.

Таблица 22

**ПДК<sub>рбхз</sub>, ПДК<sub>до</sub> и средние доиндустриальные  
концентрации металлов  $C_n$  в донных отложениях  
исследуемых озер севера Фенноскандии**

Металл	ПДК <sub>рбхз</sub> , мкг/л	ПДК <sub>до</sub> , мкг/г сух. веса	$C_n$ , мкг/г сух. веса
Ni	10	200	50
Cu	1	30	90
Zn	10	200	185
Mn	10	400	3 000
Pb	100	500	20
Cd	5	1.5	2.0
Al	40	25 000	33 000

Сравнивая величины ПДК<sub>до</sub> и  $C_n$  (определяемые как сумма средних фоновых значений плюс одно стандартное отклонение) можно сказать, что для ряда элементов (Zn, Cd, Al) их значения примерно равны. Для Cu и Mn величины  $C_n$  больше, чем значения ПДК<sub>до</sub>, а для Ni и Pb значения ПДК<sub>до</sub> выше значений  $C_n$ , причем для Pb – в 25 раз. Полученные результаты свидетельствуют о несовершенстве принятых в России величин ПДК<sub>рбхз</sub>. Для Ni, и особенно для Pb, величины ПДК<sub>рбхз</sub> завышены. Величина ПДК<sub>рбхз</sub> в 100 мкг/л для одного из самых токсичных тяжелых металлов – Pb – завышена как минимум на порядок.

В Скандинавских странах, где климатические условия сходны с климатом Кольского полуострова, величина ПДК<sub>рбхз</sub> для Pb меньше на 2 порядка (3.2 и 1.2 мкг/л в Дании и Швеции соответственно). Величина ПДК<sub>рбхз</sub> для Cu в Скандинавских странах несколько выше, чем в России (12 мкг/л в Дании и 2.1 мкг/л в Швеции). Таким образом, необходимо пересмотреть и установить величины ПДК<sub>рбхз</sub> с учетом региональных особенностей формирования качества поверхностных вод и функционирования организмов в водных экосистемах. Как указывает Т. И. Моисеенко [1999], ориентация

на ПДК, которые определяются без учета региональных особенностей, может привести к качественному истощению водных ресурсов в условиях индустриального освоения северных регионов.

Полученные зависимости концентраций металлов в воде и донных отложениях могут быть применены для реконструкции содержания металлов в воде в прошлом с использованием датирования донных отложений и для прогноза содержаний металлов в воде, в зависимости от их концентраций в донных отложениях, и наоборот.

#### **ГЛАВА 4. КОНЦЕНТРАЦИИ МЕТАЛЛОВ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ, ОРГАНАХ И ТКАНЯХ СИГОВЫХ РЫБ. ПАТОЛОГИИ РЫБ**

Содержания металлов в донных отложениях часто используются в качестве показателя загрязнения и антропогенной нагрузки на водные экосистемы [Моисеенко, 1999; Кашулин и др., 1999; Müller et al., 1992; Johnson, 1987]. Повышенные содержания металлов в воде и донных отложениях могут представлять опасность вследствие высокой токсичности и потенциальной биоаккумуляции в живых организмах, в том числе в гидробионтах и рыбах [Мур, Рамамурти, 1987]. Экотоксикологический эффект действия металлов зависит от биологической особенности объекта, качества среды, форм металлов, продолжительности воздействия, путей поступления металла (через воду, донные отложения, пищу), физиологического состояния рыб, синергетического эффекта в сочетании с другими стрессовыми факторами, в том числе и с другими металлами, способности рыб мигрировать в незагрязненные участки и др. [Brusle, 1990]. Эти факторы прямо или косвенно зависят от величины pH, температуры и других физико-химических условий.

На основании исследований экологического состояния сигов и концентраций металлов в их органах и тканях, проведенных за последние 20 лет в водоемах Мурманской области, в различной степени подверженных влиянию выбросов и стоков предприятий горно-металлургического комплекса, были определены зависимости уровня аккумуляции металлов и патологий сигов от валовых и биодоступных концентраций металлов в донных отложениях [Моисеенко, Яковлев, 1990; Моисеенко, 1997, 1999; Кашулин и др., 1999]. Сиги выбраны в качестве тест-объекта вследствие того, что они являются бентофагами и конечным звеном в цепи аккумуляции металлов из водной толщи и донных отложений (фитопланктон →

зоопланктон → зообентос → сиги) и их состояние является достоверным показателем качества озерных вод [Моисеенко и др., 1991]. В процессе питания рыб донными организмами возможно попадание частичек донных отложений в желудок рыб, где происходит мобилизация металлов под воздействием пищеварительных соков [Кашулин и др., 1999]. Одним из путей поступления металлов в организм рыб может быть их поглощение через жабры из придонных слоев воды, в которых формируются градиенты высоких концентраций большинства элементов в растворенной и взвешенной формах, о чем было сказано в предыдущих частях монографии.

Концентрации металлов и их соотношения в организмах устанавливались на протяжении всего периода эволюции органического мира [Моисеенко, 1999]. Их отклонения от природных значений приводят к нарушению обменных процессов в живых организмах и, как следствие этого, к различным патологиям. В то же время уровень аккумуляции металлов в организме рыб в ряде случаев может отражать суммарную дозу металлов, находящуюся в водоеме на протяжении всего жизненного цикла рыб [Моисеенко, 1999; Кашулин и др., 1999]. Далее остановимся на характеристике биоаккумуляции приоритетных для Кольского полуострова элементов-загрязнителей в органах и тканях сиговых рыб и их патологиях в зависимости от валовых и биодоступных концентраций элементов в донных отложениях.

#### 4.1. Никель

Никель входит в число наиболее токсичных и опасных для окружающей среды тяжелых металлов. Он обладает канцерогенными, гонадо- и эмбриотоксичными и кумулятивными свойствами [Сидоренко, Ицкова, 1980]. С его воздействием связывают различного рода заболевания кожи (экземы), поражения роговицы, вплоть до ее изъязвления [Ковальский, 1974].

Биоконцентрация Ni в тканях сиговых рыб распределяется в следующей последовательности: почки > жабры > скелет > печень > мышцы. Наибольшей аккумулирующей способностью по отношению к Ni и высокими коэффициентами корреляции с валовыми и биодоступными концентрациями этого элемента в донных отложениях обладают функционально важные органы – почки, печень и жабры (рис. 45). Коэффициенты корреляции с биодоступными концентрациями металла в донных отложениях выше, что говорит о правильности выбранной методики определения биодоступных форм. В ранее проведенных исследованиях [Bradley, Morris, 1986;

Моисеенко, 1999; Кашулин и др., 1999] установлено, что содержание Ni в почке рыб является индикатором загрязнения поверхностных вод этим металлом.

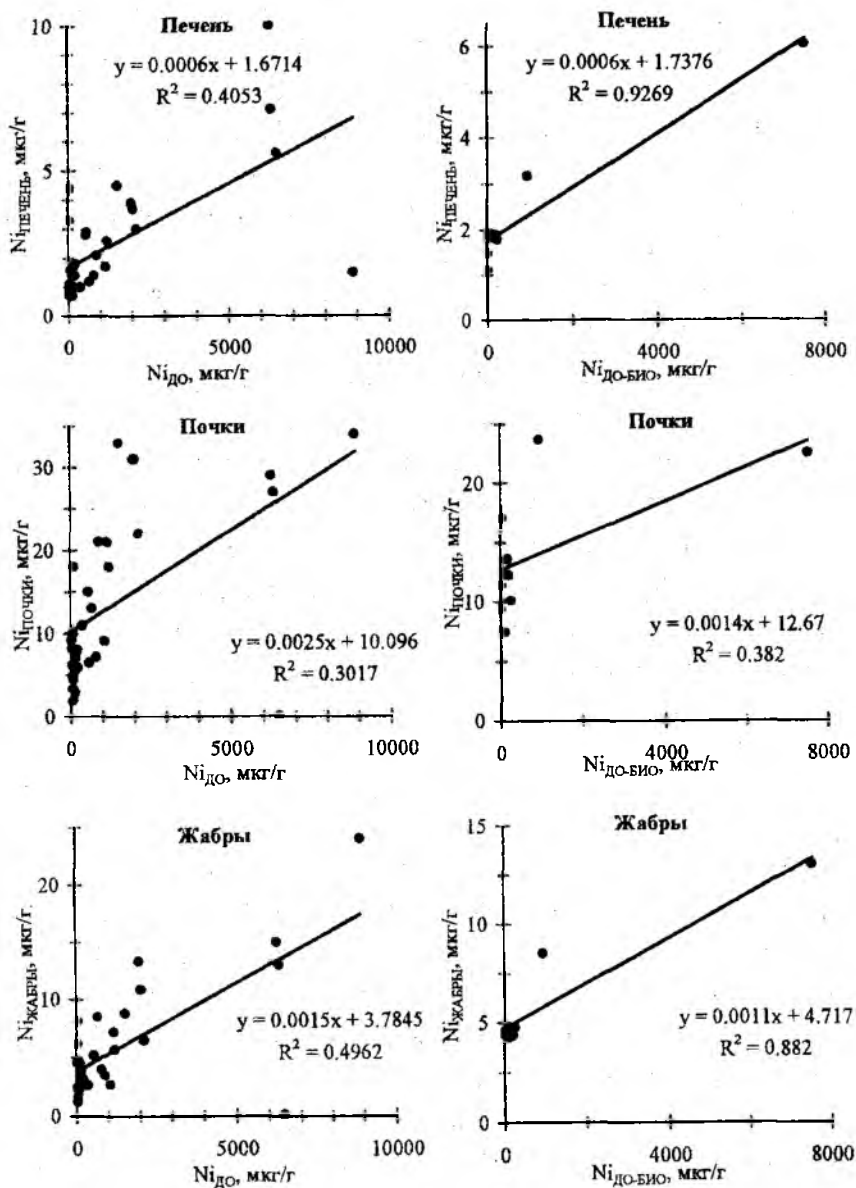


Рис. 45. Зависимости содержания Ni в органах сигов от валовых (ДО) и биодоступных (ДО-БИО) концентраций Ni в донных отложениях

Накопление Ni в мышцах наблюдается в гораздо меньших количествах ( $< 3$  мкг/г сух. веса), и значения коэффициентов корреляции с концен-

трациями металла в донных отложениях значительно ниже, чем с концентрациями Ni в почке, печени и жабрах. Зависимости накопления Ni в скелете сига от концентраций этого металла в донных отложениях не прослеживается (рис. 45).

Таким образом, наблюдается высокая степень зависимости между содержанием Ni в почках, печени и жабрах сиговых рыб и концентрациями этого элемента в донных отложениях, снижающимися с увеличением расстояния от источника загрязнения. В указанных органах накапливается наибольшее количество Ni. В других органах эта зависимость выражена слабее (мышцы) или не прослеживается (скелет), или уровни аккумуляции Ni ниже.

Уровни заболеваемости сиговых рыб находятся в тесной зависимости от валовых и биодоступных концентраций Ni в донных отложениях (рис. 46). Начиная с величины валовой концентрации в 200 мкг/г, определенной ранее как ПДК<sub>до</sub>, резко увеличивается процент больных рыб, рыб с патологиями почки, растут значения индекса заболеваемости рыб [Моисеенко, 1997]. Следовательно, величина валовых концентраций Ni в донных отложениях в 200 мкг/г может применяться в качестве ПДК для пресноводных донных отложений севера Фенноскандии, это значение согласуется с результатами исследований экологического состояния сига.

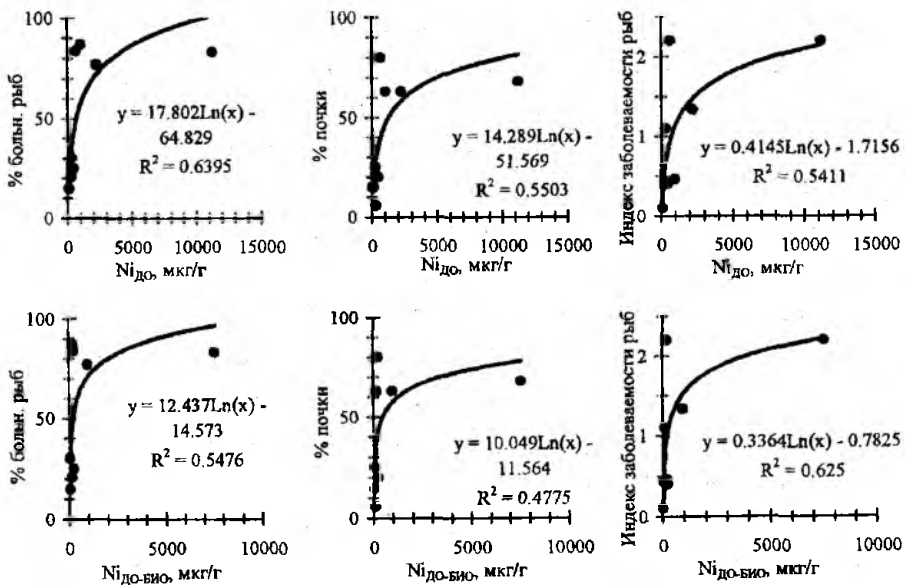


Рис. 46. Зависимость заболеваемости сига от валовых (ДО) и биодоступных (ДО-БИО) концентраций Ni в донных отложениях



#### 4.2. Медь

Медь является необходимым для жизнедеятельности организма элементом, входит в состав многих ферментов, участвует в процессах дыхания, кровообразования, минерального и азотного обмена. В то же время в избыточных концентрациях  $\text{Cu}$  весьма токсична для гидробионтов, приводит к атрофии ряда органов и тканей, анемии, нарушению процессов кровообразования [Ковальский, 1974; Мур, Рамамурти, 1987].

Содержание  $\text{Cu}$  в органах и тканях рыб варьирует, наибольшие концентрации обнаруживаются в печени – органе, обеспечивающем гомеостаз меди. Анализ концентраций  $\text{Cu}$  в различных органах рыб свидетельствует, что печень является наиболее важным органом аккумуляции  $\text{Cu}$  [Bradley, Mottis, 1986]. Распределение содержания  $\text{Cu}$  в органах сигов Мурманской области отличается от распределения  $\text{Ni}$ . Медь накапливается в организме рыб в больших абсолютных количествах, чем  $\text{Ni}$ , несмотря на то, что концентрации последнего в воде и донных отложениях обычно выше (рис. 47). Медь накапливается в органах сигов в убывающем порядке: печень > почки > жабры > скелет > мышцы. Исследования Т. И. Моисеенко [1999], Кашулина с коллегами [1999] показали, что с увеличением в воде концентраций  $\text{Cu}$  происходит снижение ее аккумуляции в органах рыб. В Мурманской области в органах рыб  $\text{Cu}$  распространена совместно с  $\text{Ni}$ . Имеется множество данных, свидетельствующих об антагонистических взаимодействиях между  $\text{Ni}$  и  $\text{Cu}$ , объясняющихся не только конкуренцией за общие белки-носители, но и способностью  $\text{Ni}$  замещать  $\text{Cu}$  в различных метаболитах клетки [Вредные химические вещества..., 1989].

Подобная зависимость распределения содержания  $\text{Cu}$  в органах сигов отмечена и в наших исследованиях: с увеличением ее концентраций (валовых и биодоступных) в донных отложениях происходит снижение ее содержания в функционально важных органах (печень и почки, рис. 47). Содержание  $\text{Cu}$  в жабрах увеличивалось с повышением ее концентраций в донных отложениях, наибольший коэффициент корреляции установлен с биодоступными формами  $\text{Cu}$ . Вероятно, это связано с тем, что при взмучивании донных отложений сигаками в процессе потребления бентосных организмов частички донных отложений, загрязненные  $\text{Cu}$ , оседают на жабрах, и с тем, что, как уже отмечалось ранее, наибольшие концентрации как растворенных, так и взвешенных форм металлов, в том числе и  $\text{Cu}$ , выявлены в придонных слоях воды [Моисеенко и др., 1997].

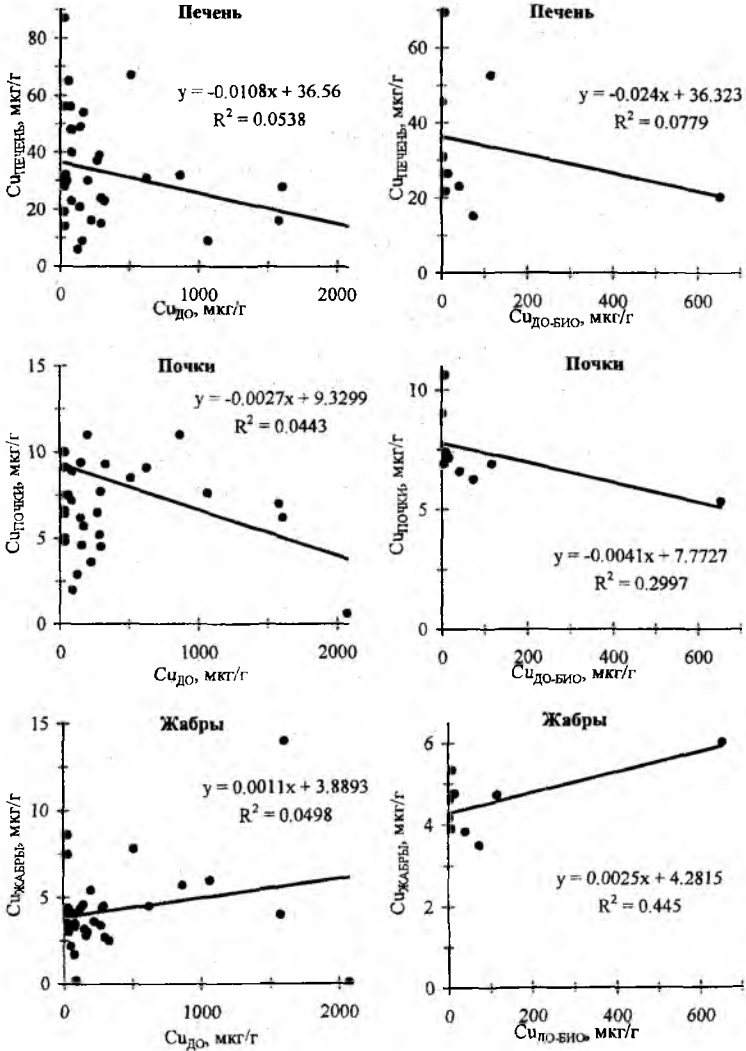


Рис. 47. Зависимость содержания Си в органах сига от валовых (ДО) и биодоступных (ДО-БИО) концентраций Си в донных отложениях

Таким образом, содержание Cu в организме сиговых рыб характеризуется высокой изменчивостью, обусловленной как особенностями метаболизма этого металла, так и антагонистическим взаимодействием с другими элементами, прежде всего с Ni. Поэтому содержание Cu в организме сиговых рыб не может быть рекомендовано в качестве показателя экологического состояния водной экосистемы [Кашулин и др., 1999].

В условиях севера Фенноскандии сложно определить влияние одного металла, в том числе и Cu, на заболеваемость рыб, поскольку на организм может влиять ряд элементов. Как уже было показано выше, увеличение концентраций Ni в донных отложениях сказывается на повышении заболеваемости сигов. В исследуемом регионе Ni и Cu совместно присутствуют в повышенных концентрациях. Известно, что накопление Cu в печени, Ni и Cu в почках вызывают заболевания у рыб [Bradley, Morris, 1986]. Поэтому влияние повышенных концентраций Cu в донных отложениях на состояние сигов при загрязнении поверхностных вод рядом тяжелых металлов ведет к увеличению их заболеваемости (рис. 48).

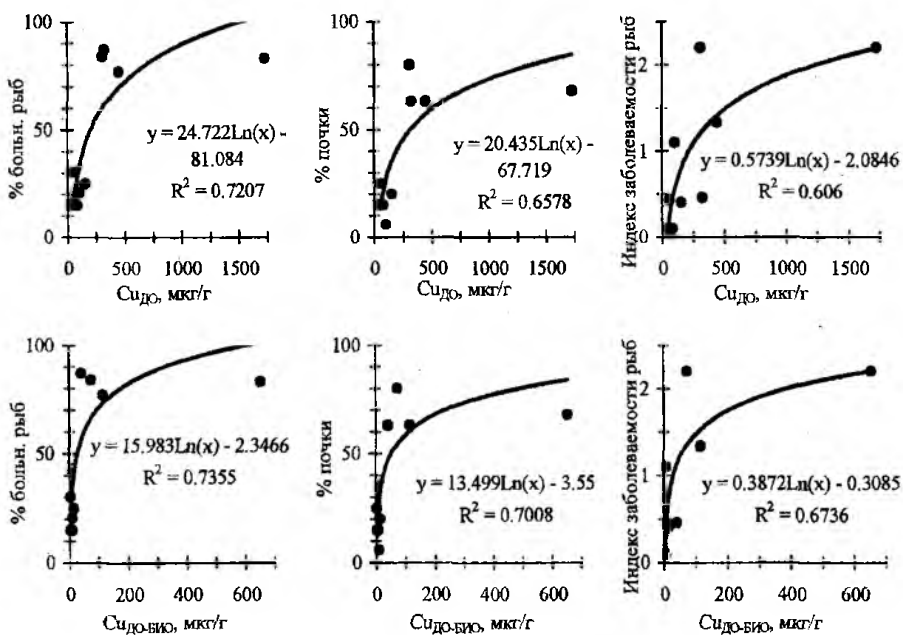


Рис. 48. Зависимость заболеваемости сигов от валовых (ДО) и биодоступных (ДО-БИО) концентраций Cu в донных отложениях

Как показано на рис. 48, коэффициенты корреляции заболеваемости сигов с биодоступными концентрациями металлов немного выше, но даже по сравнению с валовыми концентрациями они достаточно высоки, что согласуется с нашим выводом о влиянии повышенных концентраций Cu в донных отложениях на состояние сигов.

Начиная с величины в 100 мкг/г валовой концентрации Cu в донных отложениях, происходит резкий рост доли больных рыб, рыб с патологиями почки и значений индекса заболеваемости рыб [Моисеенко, 1997]. Определенная ранее величина ПДК для Cu в донных отложениях составляла 30 мкг/г. Вероятно, это значение занижено точно так же, как и ПДК<sub>рбхз</sub> в 1 мкг/л. Следовательно, можно предложить величину ПДК для Cu в донных отложениях в 100 мкг/г, а ПДК<sub>рбхз</sub> для пресноводных экосистем севера Фенноскандии – в 3 мкг/л, и эти значения согласуются с результатами исследований экологического состояния сигов.

### 4.3. Цинк

Цинк – необходимый для жизнедеятельности организмов микроэлемент, содержится в них в высоких концентрациях (по сравнению с другими микроэлементами), является составной частью ряда ферментов. Небольшие концентрации Zn в воде вызывают усиление процессов биосинтеза белков и нуклеиновых кислот у рыб. В повышенных концентрациях Zn может быть токсичным, вызывать гибель рыб, замедление их роста, разрушение тканей, нарушение дыхания и координации движений [Мартин, 1993].

Концентрации Zn в органах и тканях сигов находятся в широких пределах (рис. 49). Несмотря на более низкое содержание в донных отложениях, в том числе в загрязняемых акваториях, Zn накапливается в органах и тканях сигов в наибольших абсолютных количествах, по сравнению с другими исследуемыми металлами. Распределение концентраций Zn по различным органам сигов было следующим: жабры > почки > скелет > печень > мышцы. Прослеживается снижение содержания Zn в органах сигов с увеличением его концентраций в донных отложениях, особенно отчетливо эта зависимость проявляется для жабр – органа с максимальными содержаниями Zn (рис. 49). В целом зависимость содержания Zn в жабрах и почках напоминает распределение Cu в почках сигов (рис. 47, 48) и также объясняется антагонистическим влиянием Ni на Zn.

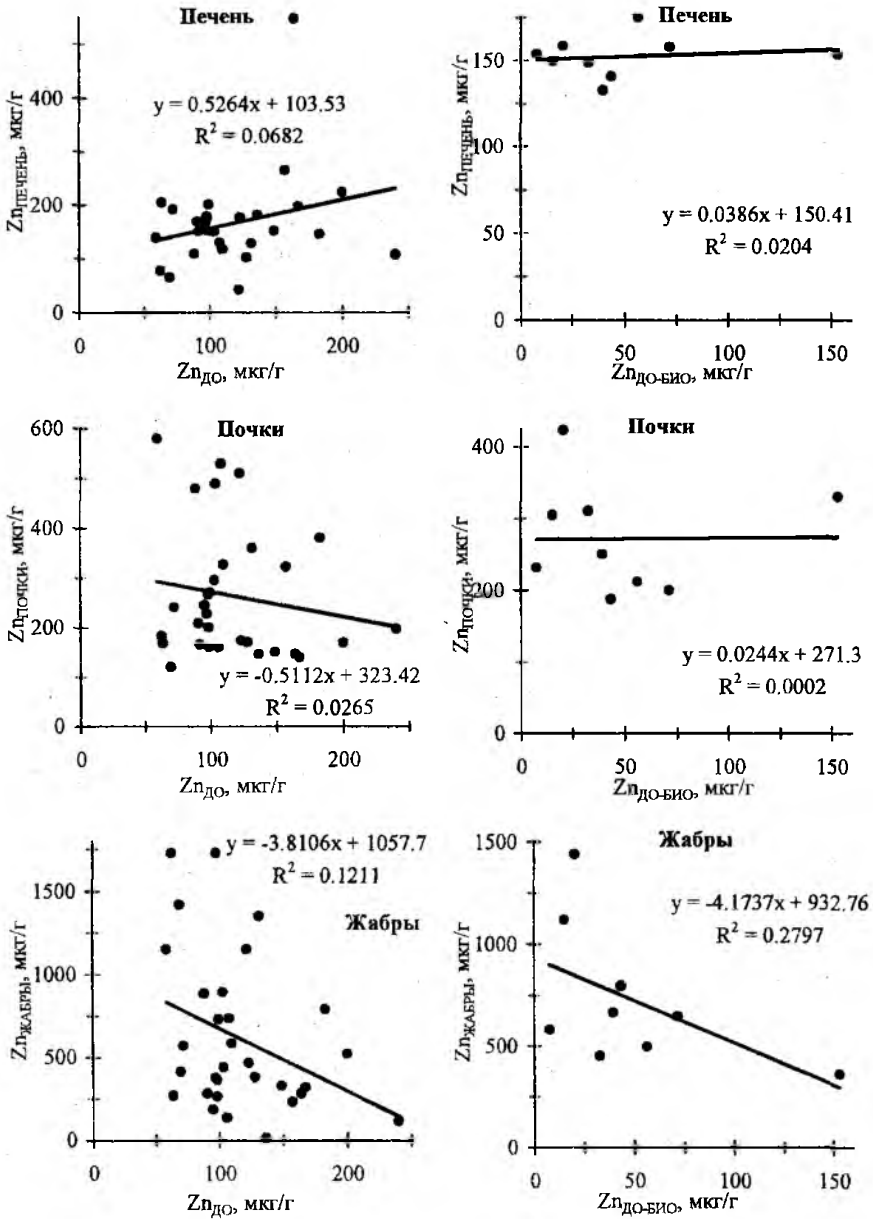


Рис. 49. Зависимость содержания Zn в органах сига от валовых (ДО) и биодоступных (ДО-БИО) концентраций Zn в донных отложениях

Для рыб цинк является более токсичным элементом, чем для теплокровных животных [Метелев и др., 1971]. Цинк характеризуется синерге-

тическими свойствами: комбинации Zn и Ni, Zn и Cu для рыб во много раз токсичнее, чем каждый элемент в отдельности. В условиях севера Фенноскандии Zn усиливает токсичность Ni и Cu, которыми загрязнены поверхностные воды региона. У сига, обитающих в зонах, подверженных загрязнению стоками предприятий горно-металлургического комплекса, распределение концентраций Zn близко к распределению Cu: с увеличением содержания металла в донных отложениях снижается его накопление в жизненно важных органах рыб. В то же время распределение концентраций Zn не всегда совпадает с таковым для Ni и Cu, поэтому не выявлено четких зависимостей заболеваемости сига от концентраций Zn (рис. 50), как это было отмечено для Ni и Cu. Исключение составляет зависимость индекса заболеваемости рыб от величины биодоступных концентраций Zn в донных отложениях ( $r = 0.55$ ). Вследствие невысоких значений коэффициентов корреляции (рис. 50) и того факта, что Zn не является основным загрязняющим веществом в исследуемом районе, сложно говорить о достоверности рассчитанной нами величины ПДК<sub>до</sub> для Zn.

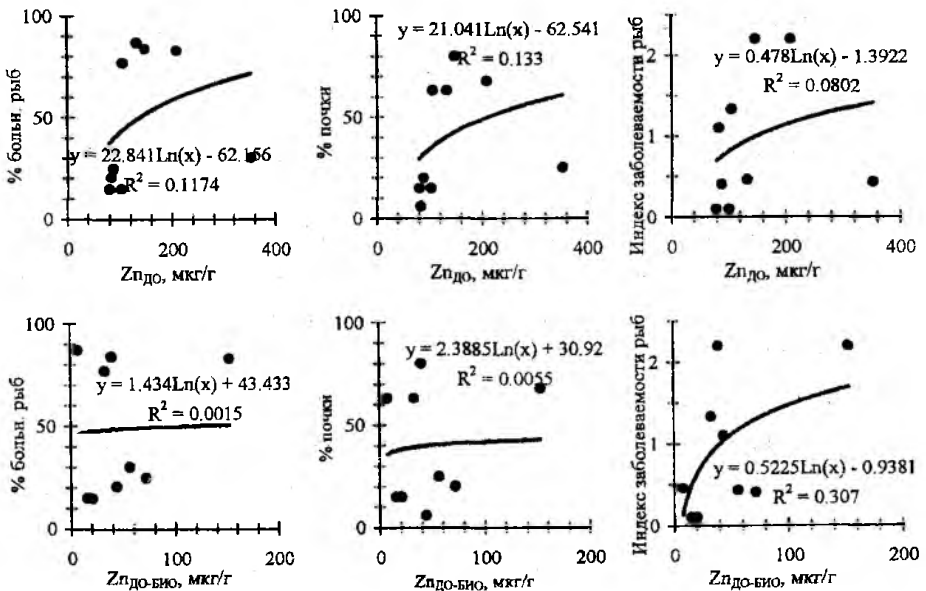


Рис. 50. Зависимость заболеваемости сига от валовых (ДО) и биодоступных (ДО-БИО) концентраций Zn в донных отложениях

#### 4.4. Марганец

Марганец является жизненно необходимым для организмов элементом, входит в состав некоторых ферментов [Мартин, 1993]. Он незаменим при формировании соединительной ткани и костей, для роста организма, репродуктивной функции, нервной системы и эндокринных желез. Токсичное действие Mn связано с поражением центральной нервной системы, угнетением репродуктивного цикла.

Марганец накапливается в организме рыб в больших абсолютных количествах, чем Ni и Cu, но в меньших, чем Zn, несмотря на то, что концентрации последнего в воде и донных отложениях обычно намного ниже (рис. 51). Марганец накапливается в органах сигов в следующем порядке: скелет > жабры > почки > печень > мышцы. Распределение Mn в органах и тканях сигов в зависимости от величин его валовых и биодоступных концентраций в донных отложениях отличается от ранее рассмотренных металлов: со значениями валовых концентраций имеет обратную зависимость (рис. 51), со значениями биодоступных концентраций – положительную достоверную. Следовательно, можно сделать заключение, что аккумуляция Mn в органах сигов определяется концентрацией биодоступных форм в донных отложениях.

Марганец принято считать малотоксичным для водных организмов [Грушко, 1979]. Этот факт подтверждается и нашими исследованиями: показатели заболеваемости сигов имеют отрицательные коэффициенты корреляции ( $r = -0.20 \dots -0.46$ ) с валовыми и биодоступными концентрациями Mn в донных отложениях. Рассчитанное ранее значение ПДК<sub>до</sub> для Mn в 400 мкг/г, вероятно, занижено, что может быть обусловлено заниженным значением ПДК<sub>рбхз</sub> (10 мкг/л). Как показывают данные исследований [Моисеенко 1997, 1999; Кашулин и др., 1999], а также наши исследования, Ni намного более токсичен, чем Mn, в то время как оба эти элемента имеют одинаковые значения ПДК<sub>рбхз</sub>. Несмотря на то, что содержание Mn в донных отложениях обычно намного выше, чем Ni, токсичное действие, которое он оказывает на рыб и водные организмы намного слабее, чем действие Ni.

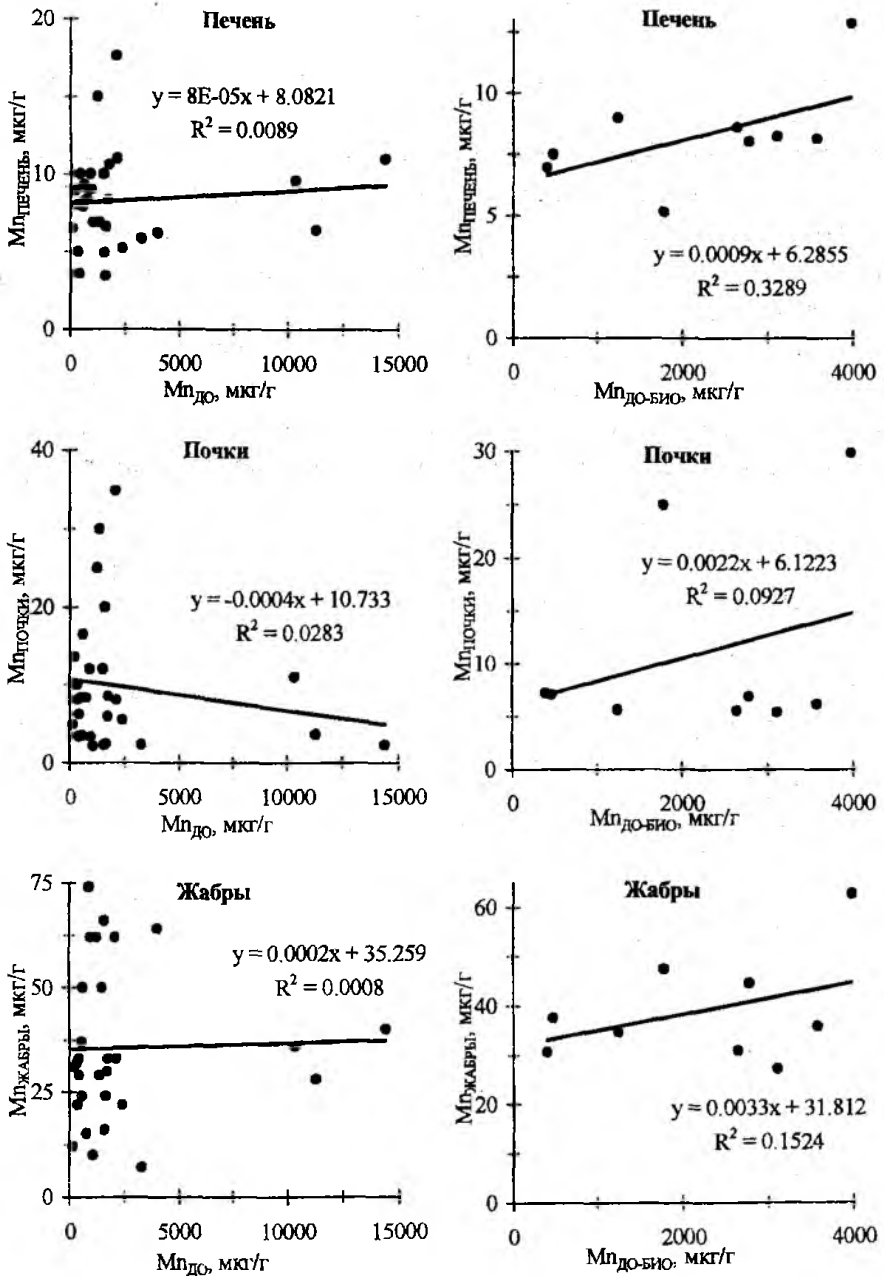


Рис. 51. Зависимость содержания Мп в органах сигов от валовых (ДО) и биодоступных (ДО-БИО) концентраций Мп в донных отложениях



#### 4.5. Кобальт

Кобальт является незаменимым для жизнедеятельности микроэлементом и всегда содержится в организме животных [Вредные химические вещества..., 1989]. В небольших количествах он оказывает стимулирующее влияние на важнейшие физиологические процессы (интенсивность дыхания, водный обмен и др.). В повышенных количествах Со весьма токсичен для живых организмов, вызывает снижение артериального давления, нарушение функции печени.

В организме рыб Со накапливается в наименьших абсолютных количествах по сравнению с другими исследуемыми металлами, а также имеет наиболее низкое содержание в донных отложениях. Концентрации Со в органах и тканях сига находятся в довольно широких пределах (рис. 52).

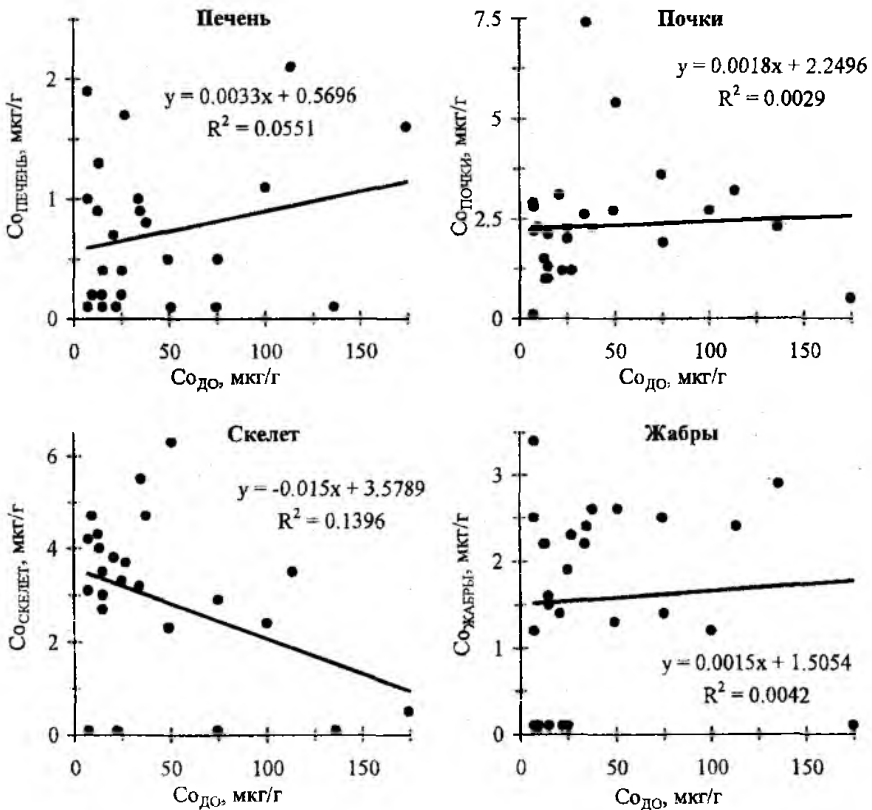


Рис. 52. Зависимость содержания Со в органах сига от валовых концентраций Со в донных отложениях

Распределение Со по различным органам сигов было следующим: скелет > почки > жабры > печень > мышцы. Прослеживается снижение содержания Со в органах сигов с увеличением концентраций в донных отложениях (рис. 52), особенно отчетливо эта зависимость проявляется для ткани с максимальными содержаниями Со – скелета.

В целом зависимость содержания Со в органах и тканях сигов напоминает распределение Cu и Zn (рис. 47, 49). Это можно объяснить, как и в случае распределения Cu и Zn, антагонистическим влиянием Ni на Со.

Начиная с величины валовой концентрации Со в донных отложениях в 30 мкг/г, резко увеличивается процент больных рыб, рыб с патологиями почки и индекс заболеваемости рыб [Моисеенко, 1997], (рис. 53). Эта величина согласуется с ранее определенной величиной доиндустриального значения Со в донных отложениях [Даувальтер, 1999]. Коэффициенты корреляции состояния сигов с содержанием Со в донных отложениях имеют довольно высокие значения ( $r = 0.43 \dots 0.50$ ). Следовательно, увеличение содержания Со в донных отложениях оказывает негативное влияние на состояние рыб, усиливающееся в сочетании с повышением содержания Ni и Cu.

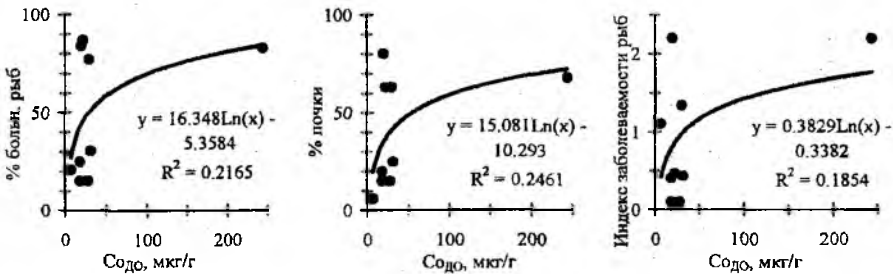


Рис. 53. Зависимость заболеваемости сигов от валовых концентраций Со в донных отложениях

#### 4.6. Стронций

Стронций содержится во всех органах и тканях животных, входит в состав скелета [Вредные химические вещества..., 1988]. Стронций оказывает влияние на процессы костеобразования, активность ряда ферментов, он действует аналогично кальцию, полностью заменяя последний. Ионы  $Sr^{2+}$  близки по характеристикам к  $Ca^{2+}$ , вместе включаются в обмен, но, обладая большей скоростью обмена и значительно отличаясь по размеру, ионы  $Sr^{2+}$  постепенно нарушают нормальную кальцификацию скелета, вызывая урвскую болезнь.

В зонах влияния предприятий горно-металлургического комплекса и на территориях естественных стронциевых геохимических провинций (водосборы озер Имандра, Умбозеро, Ловозеро) у рыб-бентофагов, в частности сига, происходит его аккумуляция во всех жизненно важных органах (рис. 54). Распределение Sr по различным органам сига было следующим: скелет > жабры > почки > мышцы > печень. Сиги, ведущие придонный образ жизни, могут захватывать с пищей частицы грунта с повышенным содержанием Sr, что способствует его аккумуляции [Моисеенко, 1999].

Таким образом, Sr обладает высокой биофильностью, способен накапливаться во всех системах организма рыб, в максимальных количествах – в скелете.

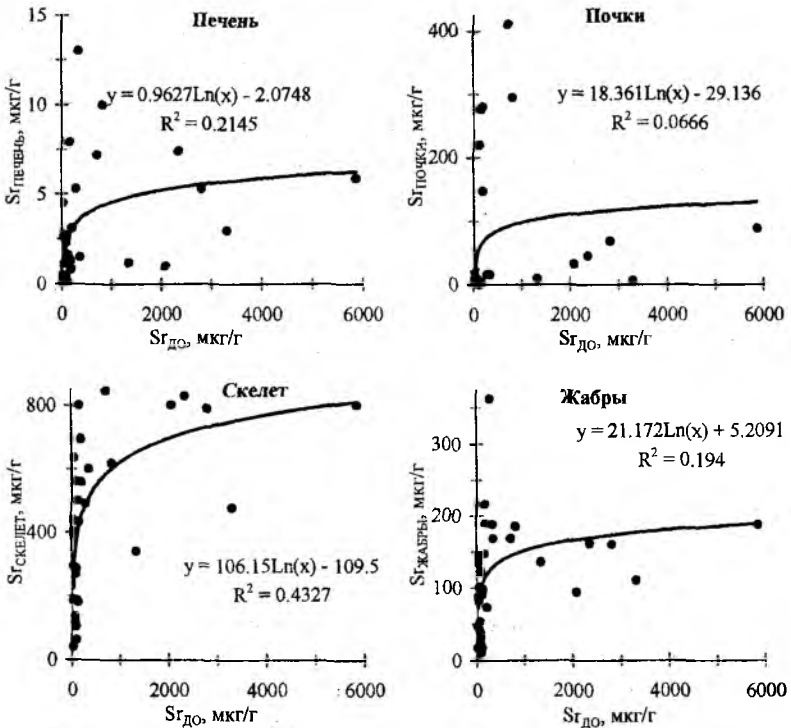


Рис. 54. Зависимость содержания Sr в органах сига от валовых концентраций Sr в донных отложениях

Повышенные концентрации Sr в воде и донных отложениях и его аккумуляция в жизненно важных органах сигов вызывают развитие почечно-каменной болезни, патологии костных тканей (сколиоз), нарушение процессов развития и окостенения черепной коробки (остеопороз). Это обусловлено замещением солей Ca другими элементами, в данном случае Sr (Моисеенко, 1999). Выявлены достоверные зависимости заболеваемости сигов (процент больных рыб, рыб с патологией почки и индекс заболеваемости рыб) от величин валовых концентраций Sr в донных отложениях (рис. 55).

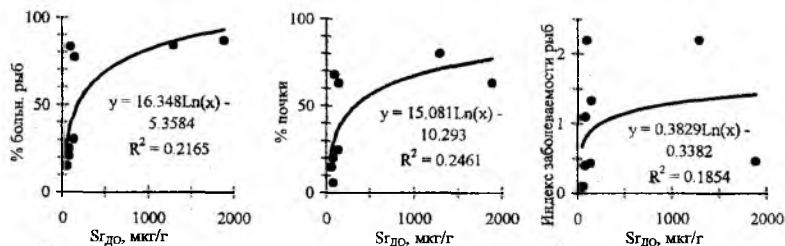


Рис. 55. Зависимость заболеваемости сигов от валовых концентраций Sr в донных отложениях

Следовательно, повышенные содержания Sr, наряду с другими ранее рассмотренными токсичными элементами (Ni, Cu, Zn, Co), представляют серьезную экологическую опасность для водных экосистем.

#### 4.7. Алюминий

Алюминий в повышенных концентрациях токсичен для гидробионтов. Его токсичность проявляется во влиянии на обмен веществ и функционирование нервной системы, в способности действовать непосредственно на клетки – на их размножение и рост [Вредные химические вещества..., 1988]. Алюминий конкурирует в организме с P и Ca. Избыток солей Al препятствует удержанию Ca в организме, уменьшает адсорбцию P, одновременно с этим увеличивается содержание Al в костях, печени. Наиболее токсичны для гидробионтов соли Al – нитраты, сульфаты, хлориды [Вредные химические вещества..., 1988].

Выявлена четкая зависимость накопления Al в печени, скелете, жабрах рыб от его содержания в донных отложениях (рис. 56). Содержание Al

в функционально важных органах сигаов располагается в следующем порядке: жабры > скелет > почки > печень > мышцы. Повышенное содержание Al в воде, взвешенных веществах и донных отложениях отмечается в зоне влияния стоков апатитовой индустрии (зона И-3 оз. Имандра), где концентрации Al в жабрах и скелете сигаов в десятки раз выше по сравнению с другими озерами.

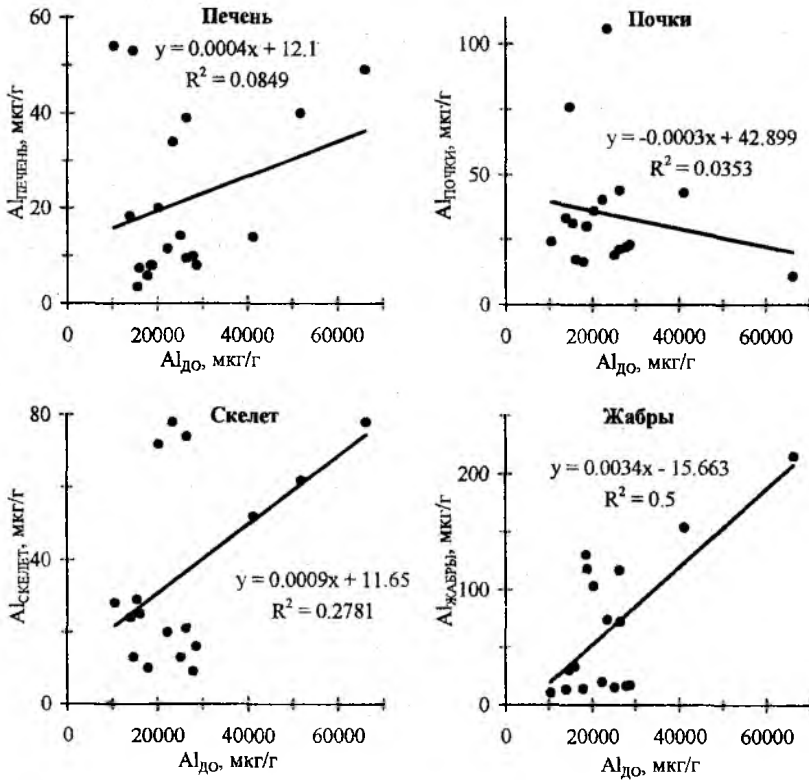


Рис. 56. Зависимость содержания Al в органах сигаов от валовых концентраций Al в донных отложениях

С увеличением валовых концентраций Al в донных отложениях возрастает заболеваемость сигаов (рис. 57). Заметное увеличение заболеваемости происходит при превышении величины валовой концентрации Al в донных отложениях в 25 000 мкг/г (2.5%). Именно эта величина была предложена ранее (см. гл. 3) как ПДК<sub>до</sub>. Следовательно, можно сделать вывод о том, что величина валовых концентраций Al в донных отложениях в 25 000 мкг/г

(2.5 %) может применяться в качестве ПДК для пресноводных донных отложений севера Фенноскандии и это значение согласуется с результатами исследований экологического состояния сигов.

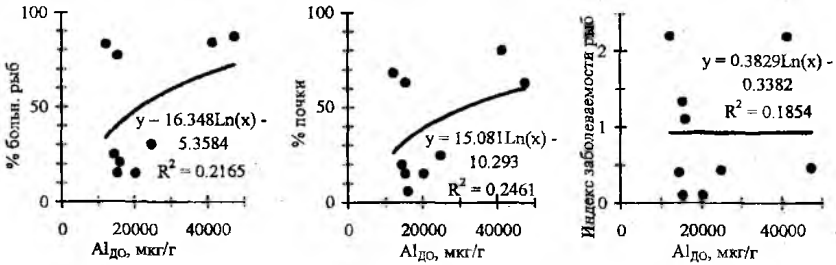


Рис. 57. Зависимость заболеваемости сигов от валовых концентраций Al в донных отложениях

В заключение этой главы следует еще раз подчеркнуть, что для определения величин ПДК<sub>до</sub>, влияния концентраций металлов в донных отложениях на их аккумуляцию в органах и тканях и заболеваемость сигов использовались результаты исследований природных объектов – водоемов, в различной степени испытывающих антропогенное воздействие. Содержание металлов и их комбинации в воде, взвешях, донных отложениях в этих водоемах находятся в широком диапазоне, поэтому трудно с большой вероятностью выявить воздействие каждого металла на рыб и гидробионтов. Тем не менее, именно наблюдения на природных водоемах имеют преимущество перед другими экспериментами с гидробионтами, например, перед опытами в чашках Петри. В наших наблюдениях получены уникальные данные по антропогенным нагрузкам на водные экосистемы и откликам гидробионтов на это воздействие, которые могут быть использованы для разработки теоретических основ оценки антропогенного влияния и его ограничения.

## ГЛАВА 5. КОЭФФИЦИЕНТ И СТЕПЕНЬ ЗАГРЯЗНЕНИЯ

Для оценки загрязнения малых и больших озер севера Фенноскандии и системы Печоры была выбрана методика Л. Хокансона [Håkanson, 1980], описание которой приводится ниже. Данная методика основана на расчете коэффициента загрязнения  $C_f^i$ , который характеризует загрязнение данной

акватории как отдельными веществами, так и их суммарным воздействием посредством определения степени загрязнения  $C_d$ , квалифицирующей общее загрязнение бассейна исследуемыми веществами.

Для описания загрязнения акватории токсичными веществами определяются значения коэффициента загрязнения  $C_f^j$ :

$$C_f^j = \frac{C_{0-1}^i}{C_n^i},$$

где  $C_{0-1}^i$  – содержание вещества;  $i$  – металлы (Ni, Cu, Co, Zn, Pb, Cd, Cr, Hg, As); нефтепродукты в поверхностном слое (0–1 см) донных отложений, отобранных из наиболее глубокой части акватории (зоны аккумуляции);  $C_n^i$  – доиндустриальное значение содержания данного вещества, определенное как среднее фоновое значение для донных отложений плюс одно стандартное отклонение [Даувальтер, 1999].

Для определения интенсивности загрязнения использование выше-названного спектра металлов и нефтепродуктов для гидробионтов обусловлено высокой токсичностью этих веществ, а также наличием данных об этих веществах. Органические загрязнители (ХОС, ХОП, ПХБ, ПАУ), о которых шла речь в предыдущих главах, не вошли в рассматриваемый список. Это объясняется неполнотой данных об указанных веществах на станциях мониторинга, а также отсутствием высоких концентраций этих веществ в донных отложениях Печоры, Усы и Колвы, за исключением акваторий нефтесборников и нефтегазопромыслов, где отмечены высокое содержание органических загрязнителей.

Коэффициент загрязнения  $C_f^j$  подсчитывается для каждого загрязняющего вещества или соединения в отдельности. Если  $C_{0-1}^i > C_n^i$ , мы можем охарактеризовать рассматриваемое вещество как загрязняющее или обогащенное. Если  $C_{0-1}^i < C_n^i$ , то вещество не может считаться загрязняющим. В этом подходе придерживались следующей классификации значений коэффициента загрязнения:  $C_f^j < 1$  – низкий (свидетельствующий о низком загрязнении донных отложений изучаемым элементом);  $1 \leq C_f^j < 3$  – умеренный;  $3 \leq C_f^j < 6$  – значительный;  $C_f^j \geq 6$  – высокий.

Степень загрязнения  $C_d$  определялась как сумма всех коэффициентов загрязнения  $C_f^j$  для данной станции:

$$C_d = \sum_{i=1}^n C_f^j = \sum_{i=1}^n \frac{C_{0-1}^i}{C_n^i}.$$

При расчете степени загрязнения  $C_d$  значения коэффициентов загрязнения суммировались по  $n$  веществам. Согласно классификации Л. Хокансона [Håkanson, 1980], значения  $C_d$  характеризуются следующим образом:  $C_d < n$  – низкая степень загрязнения;  $n \leq C_d < 2n$  – умеренная;  $2n \leq C_d < 4n$  – значительная;  $C_d \geq 4n$  – высокая, свидетельствующая о серьезном загрязнении.

Выбор терминологии и разграничения между различными классами  $C_d$  могут быть предметом дальнейшего усовершенствования.

Для характеристики экологического состояния озер Фенноскандии и системы Печоры данный подход, основанный на использовании коэффициента и степени загрязнения, наиболее приемлем и позволяет выявить характер загрязнения адекватным и стандартным для всех исследованных станций способом.

*Малые озера.* Значения степени загрязнения  $C_d$  для малых озер Мурманской области рассчитывались по 7 элементам – Ni, Cu, Zn, Co, Cd, Pb, Hg, поэтому для описания степени загрязнения использовалась следующая классификация значений:  $C_d < 7$  – низкая;  $7 \leq C_d < 14$  – умеренная;  $14 \leq C_d < 28$  – значительная;  $C_d \geq 28$  – высокая.

Озера промышленных районов, подверженные влиянию комбинатов "Печенганикель" и "Североникель" (рис. 58), характеризуются средними значениями  $C_d$  (по классификации Хокансона относятся к высоким) – 61.7 и 52.1 соответственно, причем наибольший вклад в эти показатели вносят коэффициенты загрязнения, рассчитанные для Ni ( $C_f^{\text{Ni}}$  равен 47.0 и 29.9 соответственно) и для Cu ( $C_f^{\text{Cu}}$  составляет 13.0 и 7.0 соответственно). Остальные металлы в этих районах имеют умеренные средние значения  $C_f$ . Озера к востоку и северо-востоку от комбината "Печенганикель" и норвежские озера характеризуются умеренными средними значениями  $C_d$  (8.3, 8.0 и 8.7 соответственно), и наибольший вклад в эти значения вносит Pb ( $C_f^{\text{Pb}}$  – 2.4, 2.7 и 2.7 соответственно). Территория к югу от комбината "Печенганикель" характеризуется средним значением  $C_d$ , находящимся на границе низкого и умеренного (7.5). Умеренные значения  $C_f$  выявлены только для Ni, Pb и Cd (1.6, 1.3 и 1.2 соответственно). Низкие средние значения  $C_d$  определены для озер водосбора р. Лотта и финляндских озер (3.6 и 5.0 соответственно). Наибольший вклад в загрязнение озер водосбора р. Лотта и финляндских озер вносит Cd ( $C_f^{\text{Cd}}$  – 1.7) и Pb ( $C_f^{\text{Pb}}$  – 2.0). Остальные металлы в этих районах имеют низкие средние значения  $C_f$ .



Распределение значений  $C_d$  для малых озер территории Мурманской области представлено на рис. 59. Очень высокие значения  $C_d$  отмечены на расстоянии до 10 км от источников загрязнения, значительные – на расстоянии до 15 км, умеренные – до 40 км, причем для озер, расположенных по преобладающему направлению господствующих ветров (к северо-западу от комбинатов), характерны большие значения  $C_d$  (рис. 58 и 59). Таким образом, можно заключить, что деятельность металлургических комбинатов оказывает негативное влияние на пресноводные экосистемы на расстоянии до 40 км, что согласуется с проведенными ранее исследованиями по определению содержания тяжелых металлов в поверхностных водах Мурманской области [Моисеенко и др., 1996].



Рис. 58. Значения степени загрязнения  $C_d$  поверхностных (0–1 см) донных отложений озер территории, подверженной влиянию выбросов комбината "Печенганикель"

Значения  $C_d$  в зоне влияния металлургических комбинатов имеют тесную положительную корреляционную связь с концентрациями Ni, Cu, Co и Hg в поверхностных донных отложениях озер ( $r = 0.600-0.984$ ,  $n = 67$ ,  $p < 0.0001$ ). Этот факт свидетельствует об одном источнике загрязнения и о том, что данные металлы являются основными загрязнителями в этом регионе. Отмечена отрицательная корреляция между значениями  $C_d$  и содержанием органического материала в донных отложениях, что свидетельствует о подавлении биологических процессов в озерах, расположенных в зоне влияния предприятий. Регрессионная степенная зависимость значений  $C_d$  от расстояния до металлургических комбинатов имеет следующий вид:

$$C_d = 140 L^{-0.849},$$

где  $L$  – расстояние до металлургических комбинатов, км.

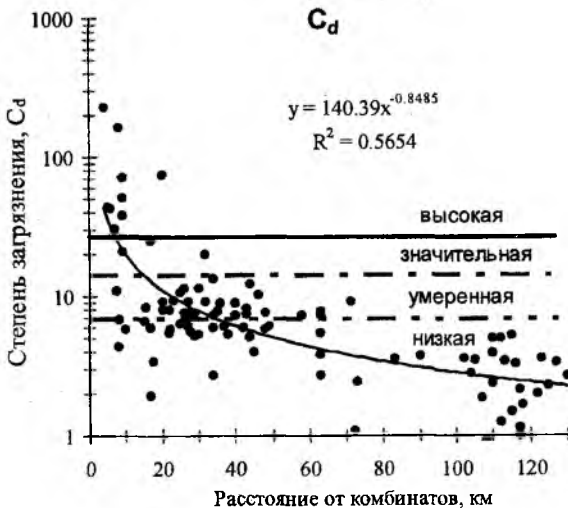


Рис. 59. Распределение значений степени загрязнения  $C_d$  малых озер Мурманской области в зависимости от расстояния до металлургических комбинатов

Регрессионная зависимость характеризуется следующими статистическими показателями: значение критерия Фишера  $F = 79$ , коэффициент степенной корреляции  $r = -0.752$ , т. е. полученная зависимость четко отражает закономерность распределения значений  $C_d$ .

*Озеро Имандра.* Для оценки загрязнения токсичными веществами оз. Имандра определены значения коэффициента загрязнения по 8 элемен-

там (Ni, Cu, Co, Zn, Pb, Cd, Cr, Hg), поэтому для описания степени загрязнения  $C_d$  использовалась следующая классификация:  $C_d < 8$  – низкая степень загрязнения;  $8 \leq C_d < 16$  – умеренная;  $16 \leq C_d < 32$  – значительная;  $C_d \geq 32$  – высокая.

Значения  $C_f$ , определенные для отдельных металлов, и  $C_d$  для выделенных ранее зон оз. Имандра [Моисеенко и др., 1996] представлены в табл. 23.

Таблица 23

**Коэффициент загрязнения  $C_f$   
для отдельных элементов и коэффициент степени загрязнения  $C_d$   
исследуемых зон оз. Имандра**

Зона	$C_f^{Ni}$	$C_f^{Cu}$	$C_f^{Zn}$	$C_f^{Co}$	$C_f^{Cd}$	$C_f^{Pb}$	$C_f^{Hg}$	$C_f^{Cr}$	$C_d$
И-1	140.1	21.6	1.5	9.8	1.8	2.8	4.2	1.7	183.4
И-2	16.8	3.6	0.7	1.2	0.6	1.0	3.8	0.8	28.5
И-3	7.9	3.8	1.1	0.8	0.6	1.2	4.5	0.6	20.6
И-4	12.4	4.0	1.0	0.9	1.1	1.1	3.4	0.5	24.4
И-5	7.7	2.1	1.1	1.3	0.8	1.0	2.4	0.5	16.9
И-6	6.3	1.9	0.7	0.8	0.6	2.3	1.8	1.0	15.2
И-7	2.0	1.1	0.7	0.3	0.9	1.6	1.3	0.9	8.7
И-8	1.1	0.7	0.6	1.1	0.8	1.4	0.8	0.8	7.3
И-9	1.8	1.0	0.8	0.8	0.8	1.7	0.8	0.7	8.3

Максимально высокие значения коэффициентов загрязнения (для Ni, Cu, Co) и степени загрязнения отмечены в Монче-губе (зона И-1), куда поступают стоки комбината "Североникель". Плеса Большая и Йокостровская Имандра, вследствие поступления стоков и дымовых выбросов комбината "Североникель", также характеризуются значительными показателями степени загрязнения. На этой акватории оз. Имандра высокие значения коэффициента загрязнения принадлежат Ni, умеренные и значительные значения – Cu и Hg. Низкие и умеренные значения  $C_f$  и умеренные значения  $C_d$  выявлены для плеса Бабинская Имандра.

**Озерно-речная система озеро Инари – река Пасвик.** Расчет значений  $C_f$  и  $C_d$  для системы оз. Инари – р. Пасвик производился по семи элементам, как и для малых озер, поэтому в нем использовалась та же классификация значений  $C_f$  и  $C_d$ .

Максимальные значения  $C_f$  почти для всех тяжелых металлов (за исключением Pb и Cd) отмечены в донных отложениях оз. Куэтсъярви (табл. 24). Оз. Куэтсъярви характеризуется высокими значениями  $C_f$ , определенными для Ni, Cu и Hg, значительными значениями для Co, умеренными для Zn.

Значительные значения  $C_f$  для Hg и Ni и умеренные значения для Cu отмечены в оз. Бьерневатн. Озера Раякоски и Скогфосс характеризуются значениями  $C_f$ , находящимися на границе низких и умеренных, для всех металлов. Тяжелые металлы в донных отложениях оз. Инари имеют значения  $C_f$  на границе низкого и умеренного, за исключением Hg и Pb, которым соответствуют умеренные коэффициенты загрязнения.

Максимально высоким значением степени загрязнения  $C_d$  характеризуется оз. Куэтсьярви. В донных отложениях оз. Бьерневатн отмечены значительные значения  $C_d$  в озерах Раякоски, Скогфосс и Инари – значения  $C_d$  находятся на границе низкого и умеренного.

Таблица 24

**Коэффициент загрязнения  $C_f$  для отдельных элементов  
и коэффициент степени загрязнения  $C_d$  исследуемых зон  
озер системы оз. Инари – р. Пасвик**

№ п/п	Озеро	$C_f^{Ni}$	$C_f^{Cu}$	$C_f^{Co}$	$C_f^{Zn}$	$C_f^{Cd}$	$C_f^{Pb}$	$C_f^{Hg}$	$C_d$
1	Вартгасаари*	0.4	0.6	0.4	0.7	0.2	0.8	0.6	5.4
2	Васиккасёлка*	0.4	0.8	0.3	0.6	0.4	1.8	0.4	6.0
3	Раякоски	0.4	0.7	0.4	0.7	0.7	1.6	0.6	6.8
4	Скогфосс	0.4	0.7	0.3	0.5	0.4	0.4	0.8	6.0
5	Бьерневатн	3.2	2.2	1.0	0.8	0.7	0.6	1.0	12.5
6	Куэтсьярви	19.2	20.0	4.1	2.1	0.8	0.4	3.5	60.6

\* Плесь оз. Инари.

**Система реки Печора.** Для описания загрязнения токсичными веществами акватории Печоры и ее притоков определялись значения степени загрязнения  $C_d$  на основе содержаний 10 элементов и соединений (металлов Ni, Cu, Co, Zn, Pb, Cd, Cr, Hg, As и нефтепродуктов) в поверхностном слое (0–1 см) донных отложений. При характеристике степени загрязнения, слагасмой коэффициентами загрязнения отдельных элементов, придерживались классификации, составленной из расчета, что значения коэффициентов загрязнения суммируются по 10 веществам:  $C_d < 10$  – низкая степень загрязнения;  $10 \leq C_d < 20$  – умеренная;  $20 \leq C_d < 40$  – значительная;  $C_d \geq 40$  – высокая.

Низкими и умеренными значениями  $C_f$  определенными для всех тяжелых металлов, характеризуются все акватории системы Печоры, только в Голодной губе отмечено значительное значение  $C_f$  для Cd, хотя практически на всех станциях для этого элемента выявлено умеренное значение  $C_f$  (табл. 25).

Примерно такие же значения  $C_f$  имеет As. Значительное значение  $C_f$  для As отмечено в Печоре ниже впадения Усы (станция 7). Максимальные значения  $C_f$  для нефтепродуктов характерны для нижнего течения и дельтовой части Печоры, где происходит аккумуляция НП, поступающих из Усы, Колвы и верхнего течения Печоры.

Таблица 25

**Коэффициент  $C_f$  и коэффициент степени загрязнения  $C_d$   
донных отложений системы реки Печора  
металлами и нефтепродуктами (НП)**

Расположение станции	Ni	Cu	Co	Zn	Cd	Pb	Cr	Hg	As	НП	$C_d$
Коровинская губа (2)	0.9	0.7	0.8	0.8	2.5	1.0	1.0	0.5	1.4	50.0	59.6
Голодная губа (3)	1.2	1.2	0.9	1.1	3.4	1.4	1.2	0.8	1.2	62.5	75.0
Печора, Губки (14)	1.2	1.6	1.1	1.1	1.5	1.8	1.5	0.8	2.0	34.0	46.6
Печора, Кумжа (15)	0.7	0.9	0.5	0.7	0.7	1.1	1.1	0.3	0.5	40.3	46.7
Печора, Месино (4)	0.2	0.2	0.3	0.3	2.8	0.6	0.5	0.5	1.3	18.0	24.7
Уса, Ерохово (6)	1.0	1.1	1.1	2.6	1.4	1.2	1.0	1.5	2.5	1.1	14.6
Печора, ниже Усть-Усы (7)	0.6	0.8	0.6	0.6	2.0	0.8	0.7	1.0	4.2	0.4	11.5
Печора, выше Усть-Усы (8)	0.4	0.6	0.3	0.4	2.6	1.3	0.5	0.5	2.1	0.3	8.9
Колва (10)	0.4	0.3	0.6	0.3	0.2	0.3	0.8	1.0	1.4	3.0	8.3
Усть Колвы (11)	0.9	0.9	0.6	0.7	1.2	1.0	1.0	1.5	0.7	6.0	14.6
Колва, 44 км от устья (12)	0.5	0.5	0.6	0.5	1.2	0.5	0.5	1.4	0.6	7.5	13.8
Печора, Брыкаланск (16)	0.7	0.8	1.0	0.7	1.0	0.9	0.9	0.1	0.8	1.0	7.7

*Примечание.* В скобках указан номер станции.

Высокими значениями  $C_d$  характеризуются акватории нижнего течения и дельтовой части Печоры – Голодная и Коровинская губы, умеренное значение отмечено на станции 4 (Месино) (табл. 25). Наибольший вклад вносят высокие коэффициенты загрязнения для нефтепродуктов. В акваториях Колвы, Усы и Печоры выше и ниже впадения Усы значения  $C_d$  находятся в основном на границе низких и умеренных (табл. 25).

Таким образом, значения степени загрязнения  $C_d$  дают стандартизованное описание загрязнения донных отложений и являются показателем комплексной нагрузки загрязняющих веществ на пресноводные экосистемы.

## ГЛАВА 6. КОЭФФИЦИЕНТ ТОКСИЧНОСТИ

Для оценки экологической опасности загрязнения необходимо установить коэффициенты токсичности веществ. Коэффициент токсичности должен отражать потенциальную опасность данного токсичного вещества для человека и давать информацию о комплексной угрозе водной экосистеме, которая осуществляется по следующей схеме: от загрязнения воды к донным отложениям, биоте, рыбам и, в итоге, к человеку [Håkanson, 1980].

Концепция коэффициента токсичности рассматривается с позиции принципа превышения, т. е. с позиции следующего генерального тезиса: потенциальный токсичный эффект вещества (элемента) пропорционален превышению содержания этого вещества над фоновым содержанием в окружающей среде [Håkanson, 1980].

Этот подход основывается на следующих принципах:

1. Основной материал для оценки экологической опасности загрязнения (согласно Х. Боуэну [Bowen, 1966]) представлен в табл. 26. Он иллюстрирует среднее содержание различных элементов в изверженных породах, почвах, воде, наземной растительности и наземных животных, т. е. в различных типах геологической и биологической среды.

2. Относительные содержания исследуемых элементов (Ni, Cu, Zn, Co, Pb, Cd, Cr, Hg, As), представленные в табл. 27, выстроены в порядке пяти перечисленных в первом принципе сред. Элемент с наибольшим средним содержанием дан в значении 1 (единица). Из таблицы видно, что, например, средние концентрации Cd для изверженных пород в 500 раз меньше, чем соответствующие значения Cr.

3. Суммы относительных содержаний каждого металла в пяти средах даны в правой нижней части табл. 27, графа 7.

4. Чтобы сбалансировать эффект экстремальных крайних относительных содержаний, которые добавляют лишний вес к сумме, наибольшие значения для каждого элемента (отмечены звездочкой) в табл. 27 не включены. Остающиеся четыре значения относительных содержаний суммировались в колонке 8. Суммы значений относительных содержаний, которые будут использоваться впоследствии, даны в колонке 9. Эти числа получены делением на 4.4 (для Zn), что определило дальнейшую последовательность расположения элементов:  $Zn < Cu < Ni < Pb < Co < Cr < As < Cd < Hg$ .

Суммы значений относительных содержаний, представленные в табл. 27, не эквивалентны требуемым значениям коэффициента токсичности. В этой связи существуют два аспекта, которые должны быть рассмотрены – коэффициент осаждения и проблема размерности.

Таблица 26

**Среднее содержание различных элементов (в мкг/г сух. веса)  
в изверженных породах, почвах, поверхностных водах,  
наземных растениях, в органах  
и тканях наземных животных [Bowen, 1966]**

Элемент	Изверженные породы	Почвы	Поверхностные воды	Наземные	
				растения	животные
Ni	75	40	0.01	0.01	0.8
Cu	55	20	0.01	0.01	2.4
Co	25	8	0.0009	0.0009	0.03
Zn	70	50	0.01	0.01	160
Cd	0.2	0.06	0.0003	0.0003	≤ 0.50
Pb	12.5	10	0.005	0.005	2.00
Cr	100	100	0.00018	0.00018	0.075
Hg	0.08	0.03	0.00008	0.00008	0.046
As	1.8	6.0	0.0004	0.0004	≤ 0.2

Коэффициент осаждения означает, что вещества имеют различные тенденции к осаждению в донных отложениях. На основании предшествующих седиментологических исследований [Cranston, 1974; Förstner, Müller, 1974; Vaccini, 1976; Kemp et al., 1976; Cato, 1977; Håkanson, 1977; Edgren, 1978; Hardihg, Whitton, 1978] введены и рассчитаны индексы, которые в большинстве бассейнов имеют различные значения коэффициентов осаждения в донных отложениях. Расчет коэффициента осаждения, согласно работе [Förstner, Müller, 1974], производится делением природных фоновых значений для поверхностных вод на доиндустриальные значения  $C_n^i$  для донных отложений малых озер, оз. Имандра, систем Пасвика и Печоры [Даувальтер, 1999] (табл. 28).

**Относительное содержание различных элементов  
в изверженных породах (ИП), почвах, поверхностных водах (ПВ),  
наземных растениях, в органах и тканях наземных животных  
[Bowen, 1966]**

Порядок	ИП	Почвы	ПВ	Наземные		7	8	9
				растения	животные			
1	2	3	4	5	6			
1	1.0 – Cr	1.0 – Cr	1.0 – Zn	1.0 – Zn	1.0 – Zn			
2	1.3 – Ni	2.0 – Zn	1.0 – Cu	7.1 – Cu	67 – Cu			
3	1.4 – Zn	2.5 – Ni	1.0 – Ni	33 – Ni	80 – Pb			
4	1.8 – Cu	5.0 – Cu	2.0 – Pb	37 – Pb	200 – Ni			
5	4.0 – Co	10 – Pb	11.1 – Co	167 – Cd	320 – Cd			
6	8.0 – Pb	12.5 – Co	25 – As	200 – Co	800 – As			
7	56 – As	17 – As	31 – Cd	435 – Cr	2130 – Cr			
8	500 – Cd	240 – Hg	56 – Cr	500 – As	3480 – Hg			
9	1250 – Hg	1670 – Cd	125 – Hg	6670 – Hg	5333 – Co			
						$\Sigma$ 1	$\Sigma$ 1	
Ni	1.3	2.5	1.0	33	200*	238	38.1	8.7
Cu	1.8	5.0	1.0	7.1	67*	81.9	14.9	3.4
Co	4.0	12.5	11.1	200	5333*	5561	228	51.7
Zn	1.4	2.0*	1.0	1.0	1.0	6.4	4.4	1
Cd	500	1670*	31	167	320	2688	1018	230
Pb	8.0	10	2.0	37	80*	137	57	13
Cr	1.0	1.0	56	435	2130*	2623	493	110
Hg	1250	240	125	6670*	3480	11765	5095	1160
As	56	17	25	500	800*	1398	598	140

\*Значения не учитываются в дальнейших расчетах.

**Определение коэффициента осаждения (КО, 10<sup>3</sup>) металлов  
для малых озер, оз. Имандра, систем Пасвика и Печоры**

Элемент	Малые озера			Оз. Имандра			Система реки					
							Пасвик			Печора		
	ПВ <sup>1</sup>	ДО	КО	ПВ <sup>2</sup>	ДО	КО	ПВ <sup>3</sup>	ДО	КО	ПВ <sup>4</sup>	ДО	КО
As	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0.3	15	20
Cd	0.1	2.0	50	0.04	2.5	16	0.1	2.6	38	0.04	0.6	67
Co	0.5	25	20	0.1	25	4	0.5	35	14	0.5	25	20
Cr	–	–	–	0.3	70	4	–	–	–	1.5	55	27
Cu	0.8	90	9	1.5	80	19	0.8	75	11	1.0	12	83
Hg	0.002	0.12	17	0.002	0.12	17	0.002	0.12	17	0.002	0.080	25
Ni	0.9	50	18	1.0	80	13	0.9	115	8	1.7	45	37



Элемент	Малые озера			Оз. Имандра			Система реки					
	ПВ <sup>1</sup>	ДО	КО	ПВ <sup>2</sup>	ДО	КО	Пасвик			Печора		
							ПВ <sup>3</sup>	ДО	КО	ПВ <sup>4</sup>	ДО	КО
Pb	0.5	20	25	0.1	25	4	0.1	30	3	0.5	30	17
Zn	2.0	185	11	2.5	130	19	2.5	150	17	2.0	90	22

*Примечание.* ДО – концентрации металлов в донных отложениях, мкг/г; ПВ – концентрации металлов в поверхностных водах, мкг/л; ПВ<sup>1</sup> – данные из работы [Мойсеенко и др., 1996]; ПВ<sup>2</sup> – данные из работы [Мойсеенко и др., 1997]; ПВ<sup>3</sup> – данные из работы [Moiseenko et al., 1994]; ПВ<sup>4</sup> – данные из работы [Лукин и др., 2000].

Коэффициенты осаждения определялись отдельно для малых озер, оз. Имандра и систем Пасвика и Печоры вследствие того, что фоновые значения содержания металлов в воде и донных отложениях разные, так же как отличаются и условия формирования химического состава и седиментообразования в вышеперечисленных пресноводных системах. Согласно табл. 28, в малых озерах Cu характеризуется наименьшим отношением содержания в воде к концентрации этого элемента в донных отложениях и, соответственно, имеет наибольшую тенденцию осаждаться в донных отложениях малых озер. Высокой способностью к десорбции отличается Cd, следовательно, по отношению к донным отложениям достаточно большое его количество, в отличие от других исследуемых металлов, может быть найдено в воде.

Порядок элементов, выстроенный по их соотношению вода/донные отложения, выглядит следующим образом:

1. Малые озера:  $Cd > Pb > Co > Ni > Hg > Zn > Cu$ .
2. Озеро Имандра:  $Cu = Zn > Hg > Cd > Ni > Pb = Co = Cr$ .
3. Система Пасвика:  $Cd > Zn = Hg > Co > Cu > Ni > Pb$ .
4. Система Печоры:  $Cu > Cd > Ni > Cr > Hg > Zn > As = Co > Pb$

Анализируя значения коэффициентов осаждения для отдельных металлов в различных пресноводных системах, нужно иметь в виду, что в расчетах использовались условно фоновые средние концентрации металлов в поверхностных водах. Это обусловлено сложностью определения точных фоновых значений металлов в поверхностных водах севера Фенноскандии и России вследствие векового антропогенного влияния. Обычно за условно фоновые концентрации металлов в поверхностных водах принимаются наименьшие значения, но в большинстве случаев эти значения не регистрируются инстру-

ментально, и условно фоновые концентрации устанавливаются в зависимости от предела определения прибора. В особенности это касается элементов, имеющих очень низкие концентрации в поверхностных водах, таких как Hg, Cd, Co.

Более достоверными являются значения концентраций элементов в воде, определенные аналитическим методом индуктивно связанной плазмы (ICP), применявшимся для оз. Имандра в апреле 1995 г [Моисеенко и др., 1997]. В наших расчетах приняты наименьшие или средние концентрации в толще воды в средней части озера (зона И-5), испытывающей загрязнение. Следовательно, можно предположить, что в реальности значения фоновых концентраций будут меньше.

Затем мы можем провести коррекцию значений коэффициента осаждения посредством умножения относительных содержаний элементов на значения их суммы (табл. 27). В результате получаем следующие значения коэффициента осаждения:

1. Для малых озер: Zn – 11, Cu – 31, Ni – 157, Pb – 325, Co – 1 034, Cd – 11 500, Hg – 18 560.

2. Для оз. Имандра: Zn – 19, Pb – 52, Cu – 65, Ni – 113, Co – 207, Cr – 440, Cd – 3 680, Hg – 19 720.

3. Для системы р. Пасвик: Zn – 17, Cu – 37, Pb – 39, Ni – 70, Co – 724, Cd – 8 740, Hg – 19 720.

4. Для системы р. Печора: Zn – 22, Pb – 221, Cu – 282, Ni – 322, Co – 1 034, As – 2 800, Cr – 2 970, Cd – 15 311, Hg – 29 000.

Мы должны представить скорректированные значения коэффициента осаждения таким образом, чтобы они могли быть использованы впоследствии как седиментологический токсичный коэффициент  $S_f'$  и сравнимы с коэффициентами загрязнения  $C_f'$ . Для этого упростим полученные значения откорректированного коэффициента осаждения: разделим их на минимальное значение для Zn (так как Zn имеет минимальные значения данного коэффициента для всех указанных нами районов). В результате получаем следующие значения:

1. Для малых озер: Zn – 1, Cu – 2.8, Ni – 14.3, Pb – 29.5, Co – 94, Cd – 1 045, Hg – 1 687.

2. Для оз. Имандра: Zn – 1, Pb – 2.7, Cu – 3.4, Ni – 5.9, Co – 10.9, Cr – 23, Cd – 194, Hg – 1 038.

3. Для системы р. Пасвик: Zn – 1, Cu – 2.2, Pb – 2.3, Ni – 4.1, Co – 43, Cd – 514, Hg – 1 160.

4. Для системы р. Печора: Zn – 1, Pb – 10.0, Cu – 12.8, Ni – 14.6, Co – 47, As – 127, Cr – 135, Cd – 696, Hg – 1 318.

Затем извлекаем квадратные корни из этих чисел и получаем:

1. Для малых озер: Zn – 1, Cu – 1.7, Ni – 3.8, Pb – 5.4, Co – 9.7, Cd – 32, Hg – 41.

2. Для оз. Имандра: Zn – 1, Pb – 1.6, Cu – 1.8, Ni – 2.4, Co – 3.3, Cr – 4.8, Cd – 13.9, Hg – 32.

3. Для системы р. Пасвик: Zn – 1, Cu – 1.5, Pb – 1.5, Ni – 2.0, Co – 6.6, Cd – 23, Hg – 34.

4. Для системы р. Печора: Zn – 1.0, Pb – 3.2, Cu – 3.6, Ni – 3.8, Co – 6.9, As – 11, Cr – 12, Cd – 26, Hg – 36.

Поскольку данный метод позволяет определить сопоставительные значения, мы округляем полученные результаты и получаем значения седиментологического токсичного коэффициента  $S^t$  для каждого металла:

1. Для малых озер: Zn – 1, Cu – 2, Ni – 4, Pb – 5, Co – 10, Cd – 30, Hg – 40.

2. Для оз. Имандра: Zn – 1, Pb – 2, Cu – 2, Ni – 2, Co – 3, Cr – 5, Cd – 15, Hg – 30.

3. Для системы р. Пасвик: Zn – 1, Cu – 2, Pb – 2, Ni – 2, Co – 7, Cd – 25, Hg – 35.

4. Для системы р. Печора: Zn – 1, Pb – 3, Cu – 4, Ni – 4, Co – 7, As – 10, Cr – 10, Cd – 25, Hg – 35.

Хорошо известным является тот факт, что чувствительность организмов к токсичным веществам варьирует в зависимости от химических и биологических показателей состояния водных экосистем. Одним из главных параметров состояния водных экосистем является их биопродуктивность (BPI) [Ahl, Wiederholm, 1977]. Все металлы, за исключением As, связаны с биопродуктивностью следующим образом: негативное действие токсичных металлов увеличивается с уменьшением биопродуктивности [Bowen, 1966; EPA, 1973, Beijer et al., 1977; Olsson, 1977]. Этот эффект в большей степени проявляется у Hg. В результате анализа вышеперечисленных работ Л. Хокансон пришел к выводу, что на токсичность As биопродуктивность акватории не влияет. При расчете экологической опасности, которую представляет As, значение BPI учитываться не будет; токсичность же нефтепродуктов и дру-

гих липофильных веществ усиливается с увеличением биопродуктивности акватории [Håkanson, 1980].

Биопродуктивность озер и станций Имандры и систем рек Пасвик и Печора нами определялась по предложенной Хокансоном [Håkanson, 1975, 1980] зависимости биопродуктивности (BPI) акваторий от содержания общего фосфора  $P_{\text{общ}}$  в воде, который используется как показатель трофического уровня озера [Wetzel, 1975]. График (рис. 60) построен Л. Хокансоном для шведских озер, имеющих различные размеры и другие лимнологические параметры [Håkanson, 1980].

Основываясь на значениях биопродуктивности (BPI) акватории и седиментологического токсичного коэффициента  $St^i$  для отдельного вещества, мы можем определить коэффициент токсичности  $Tr^i$  для каждого вещества (табл. 29).

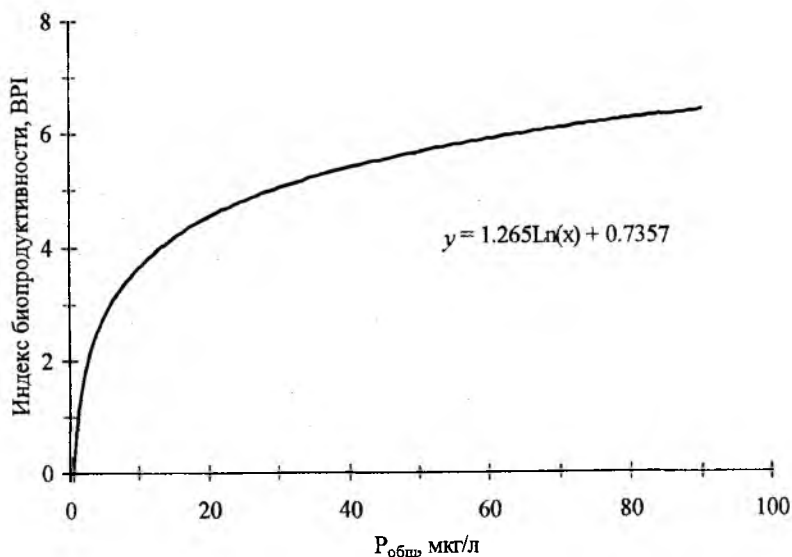


Рис. 60. Зависимость между содержанием общего фосфора в воде  $P_{\text{общ}}$  и биопродуктивностью акватории BPI [Håkanson, 1980]

**Коэффициент токсичности  $Tr^i$**   
**для каждого элемента**

Элемент	Малые озера		Имандра		Система рек			
					Пасвик		Печора	
	$St^i$	$Tr^i$	$St^i$	$Tr^i$	$St^i$	$Tr^i$	$St^i$	$Tr^i$
НП	—	—	—	—	—	—	40	40·BPI / 5
Hg	40	40·5 / BPI	30	30·5 / BPI	35	35·5 / BPI	35	35·5 / BPI
Cd	30	30· $\sqrt{5} / \sqrt{BPI}$	15	15· $\sqrt{5} / \sqrt{BPI}$	25	25· $\sqrt{5} / \sqrt{BPI}$	25	25· $\sqrt{5} / \sqrt{BPI}$
As	—	—	—	—	—	—	10	10
Cr	—	—	5	5· $\sqrt{5} / \sqrt{BPI}$	—	—	10	10· $\sqrt{5} / \sqrt{BPI}$
Co	10	10· $\sqrt{5} / \sqrt{BPI}$	3	3· $\sqrt{5} / \sqrt{BPI}$	7	7· $\sqrt{5} / \sqrt{BPI}$	7	7· $\sqrt{5} / \sqrt{BPI}$
Pb	5	5· $\sqrt{5} / \sqrt{BPI}$	2	2· $\sqrt{5} / \sqrt{BPI}$	2	2· $\sqrt{5} / \sqrt{BPI}$	3	3· $\sqrt{5} / \sqrt{BPI}$
Ni	4	4· $\sqrt{5} / \sqrt{BPI}$	2	2· $\sqrt{5} / \sqrt{BPI}$	2	2· $\sqrt{5} / \sqrt{BPI}$	4	4· $\sqrt{5} / \sqrt{BPI}$
Cu	2	2· $\sqrt{5} / \sqrt{BPI}$	2	2· $\sqrt{5} / \sqrt{BPI}$	2	2· $\sqrt{5} / \sqrt{BPI}$	4	4· $\sqrt{5} / \sqrt{BPI}$
Zn	1	1· $\sqrt{5} / \sqrt{BPI}$	1	1· $\sqrt{5} / \sqrt{BPI}$	1	1· $\sqrt{5} / \sqrt{BPI}$	1	1· $\sqrt{5} / \sqrt{BPI}$

*Примечание.*  $St^i$  – седиментологический токсичный коэффициент вещества, НП – нефтепродукты.

Как было сказано выше, токсичное действие всех металлов, за исключением As, усиливается с уменьшением биопродуктивности водных экосистем. Этот эффект в большей степени проявляется у Hg [Bowen, 1966; EPA, 1973; Beijer et al., 1977; Olsson, 1977]. Поэтому при определении коэффициента токсичности  $Tr^i$  для Hg мы делим значение седиментологического токсичного коэффициента вещества  $St^i$  на значение BPI, а при расчете  $Tr^i$  для других металлов – на квадратный корень из BPI. Значения седиментологического токсичного коэффициента  $St^i$  для нефтепродуктов использованы из данных Л. Хокансона [Håkanson, 1980] ввиду отсутствия сведений о средних содержаниях нефтепродуктов в изверженных породах, почвах, воде, растительности и животных, т. е. в различных типах геологической и биологической среды.

Значения коэффициента токсичности для отдельных элементов и веществ будут уточняться по мере получения новых данных по фоновым концентрациям в поверхностных водах и донных отложениях. В большей степени это относится к таким высокотоксичным элементам, как Hg, Cd, As, поскольку, как ранее подчеркивалось, в незагрязненных пресноводных системах они находятся в очень низких концентрациях, часто нерегистрируемых при современном уровне отечественного аналитического обеспечения.

## ГЛАВА 7. КОЭФФИЦИЕНТ И ИНДЕКС ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ОПАСНОСТИ

Для количественного выражения потенциальной экологической опасности определенного загрязняющего вещества в данной акватории мы рассчитывали коэффициент экологической опасности  $Er^j$  по предложенной Л. Хокансоном формуле [Håkanson, 1980]:

$$Er^j = Tr^j C_j^i,$$

где  $Tr^j$  – коэффициент токсичности, рассчитанный для определенного вещества данного озера, станции или акватории реки или озера;  $C_j^i$  – коэффициент загрязнения.

Требуемый индекс потенциальной экологической опасности  $RI$  определяется как сумма коэффициентов экологической опасности по каждому веществу, т. е.:

$$RI = \sum_{i=1}^n Er^j = \sum_{i=1}^n Tr^j C_j^i.$$

Таким образом, потенциальная экологическая опасность загрязнения акватории может быть описана данным количественным способом аналогично тому, как ранее были определены коэффициент  $C_j$  и степень загрязнения  $C_d$ .

Для характеристики коэффициента экологической опасности  $Er^j$ , исходя из нормативного значения  $BPI = 5.0$ , использовалась следующая классификация:  $Er^j < 10$  – низкий;  $10 \leq Er^j < 20$  – умеренный;  $20 \leq Er^j < 40$  – значительный;  $40 \leq Er^j < 80$  – высокий;  $Er^j \geq 80$  – очень высокий.

Аналогичная классификация использовалась и для описания значений индекса потенциальной экологической опасности:  $RI < 75$  – низкий;  $75 \leq RI < 150$  – умеренный;  $150 \leq RI < 300$  – значительный;  $RI \geq 300$  – высокий.

*Малые озера.* Высоким средним значением индекса экологической опасности ( $RI = 380$ ) характеризуются озера территории, подверженной влиянию выбросов комбината "Печенганикель" (рис. 61). Наибольший вклад в это значение вносят Ni ( $Er^{Ni} = 152$ ) и Hg ( $Er^{Hg} = 136$ ), т. е., несмотря на высокие концентрации и значения коэффициентов загрязнения для Ni и Cu, Hg в этом районе имеет высокие значения коэффициента экологической опасности вследствие своей токсичности и опасности для биоты пресно-

водных экосистем. Cu и Cd представляют значительную экологическую опасность в этом районе.

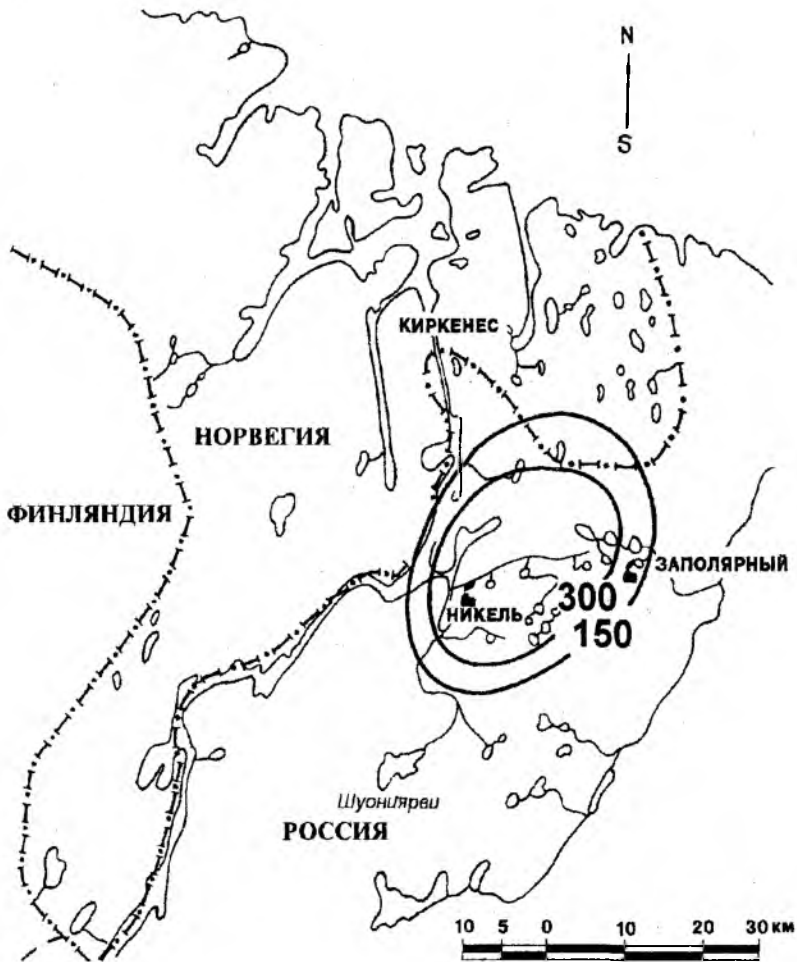


Рис. 61. Значения индекса экологической опасности  $RI$  для озер территории, подверженной влиянию выбросов комбината "Печенганикель"

Озера территории водосбора оз. Имандра, подверженной влиянию выбросов комбината "Североникель", характеризуются значительным средним значением  $RI$  (210) и как и озера, находящиеся в зоне влияния комбината "Печенганикель", наибольшими значениями коэффициента экологической

опасности для Hg и Ni ( $Er^{Hg} = 108$ ,  $Er^{Ni} = 57$ ). Для остальных металлов определены умеренные и низкие значения коэффициента экологической опасности.

Норвежские и финляндские озера характеризуются умеренным и низким средними значениями  $RI$  (107 и 71 соответственно). В этих районах максимальный вклад в значения индекса экологической опасности также вносит Hg ( $Er^{Hg} = 57$  и 44 соответственно).

Озера к югу и востоку от комбината "Печенганикель" и озера водосбора р. Лотта характеризуются низкими средними значениями индекса экологической опасности  $RI$  (63, 40 и 46 соответственно), причем в этих районах возрастает влияние Cd как основного фактора, определяющего величину индекса экологической опасности. Озера водосбора р. Лотта характеризуются значительными средними значениями коэффициента экологической опасности для Cd ( $Er^{Cd} = 26$ ).

Исходя из изложенного, можно сделать вывод, что Hg, несмотря на умеренные и низкие средние значения коэффициента загрязнения в исследуемых озерах, имеет высокие и значительные показатели коэффициента экологической опасности, что обусловлено высоким значением коэффициента токсичности. На втором месте после Hg по величине коэффициента экологической опасности в индустриальных районах находится Ni, поскольку обладает очень высоким значением коэффициента загрязнения, а на территориях, удаленных от комбинатов цветной металлургии, – Cd, так же как и Hg, вследствие высокого значения коэффициента токсичности.

На рис. 61 и 62 представлено распределение значений  $RI$  на территории, подверженной влиянию выбросов металлургических комбинатов. Очень высокие значения  $RI$  отмечены на расстоянии до 10 км от источников загрязнения, значительные – на расстоянии до 15 км и умеренные значения – на расстоянии до 40 км. Можно сделать вывод, что деятельность комбинатов представляет экологическую опасность для водных экосистем на расстоянии до 40 км, что подтверждается исследованием влияния комбината "Печенганикель" на пресноводные организмы в приграничной территории между Россией и Норвегией [Nost et al., 1997].

Значения  $RI$  в зоне влияния металлургических комбинатов имеют тесную положительную корреляционную связь с концентрациями Ni, Cu, Co, Cd и Hg в поверхностных донных отложениях малых озер ( $r = 0.638-0.830$ ,  $n = 67$ ,  $p < 0.0000$ ), что свидетельствует об одном и том же источнике



загрязнения, и отрицательную корреляционную связь с содержанием органического материала. Регрессионная степенная зависимость значений  $RI$  от расстояния в зоне влияния металлургических комбинатов имеет следующий вид:

$$RI = 1023 \cdot L^{-0.702},$$

где  $L$  – расстояние от источника загрязнения, км. Значение критерия Фишера  $F = 49$ , коэффициент степенной корреляции  $r = -0.704$ , т. е. полученная зависимость четко отображает закономерность распределения  $RI$ .

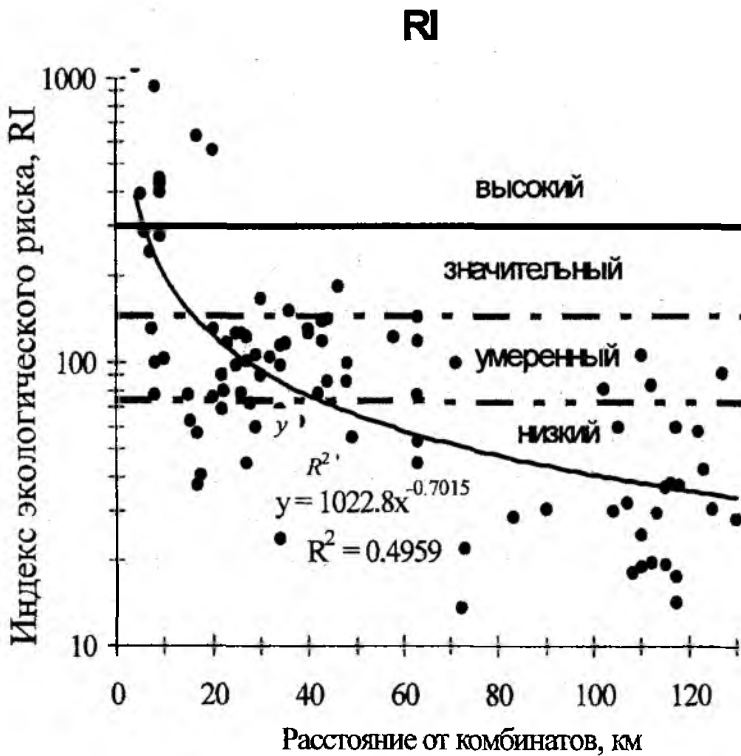


Рис. 62. Распределение значений индекса экологического риска  $RI$  для малых озер Мурманской области в зависимости от близости металлургических комбинатов

**Озеро Имандра.** Озеро подвержено воздействию сточных вод предприятий горно-металлургического комплекса и хозяйственно-бытовых стоков населенных пунктов, в которых проживает третья часть населения Мурманской области. В оз. Имандра наибольшее значение индекса экологической опасности отмечено для губы Монче (И-1) (табл. 30). Очень высо-

кие значения коэффициента экологической опасности имеют Ni и Hg, высокие – Cu, значительные – Co и Cd. Для остальных металлов выявлены низкие значения  $E_r$ .

Далее, по мере удаления от главного источника загрязнения тяжелыми металлами, в плесе Большая Имандра (И-2–И-4), значения индекса экологической опасности несколько снижаются (табл. 30), но все равно остаются значительными, согласно приведенной выше классификации. В этих зонах для Hg определены очень высокие значения коэффициента экологической опасности, для Ni – значительные, для Cd – умеренные, для остальных металлов – низкие.

В Йокостровской и Бабинской Имандре (И-5–И-9) практически все тяжелые металлы (Ni, Cu, Zn, Co, Pb, Cr и Zn) имеют низкие значения коэффициента экологической опасности, и, следовательно, можно заключить, что указанные металлы, накопленные в донных отложениях этих акваторий оз. Имандра, не представляют серьезной угрозы для жизнедеятельности водных организмов. Умеренные значения коэффициента экологической опасности отмечены для Cd, высокие – для Hg. В целом, высокую экологическую опасность по всей акватории оз. Имандра представляет Hg, значительную и умеренную – Cd. В плесе Большая Имандра высокую и значительную экологическую опасность представляет Ni (табл. 30).

Таблица 30

**Коэффициент экологической опасности  $E_r$   
для отдельных элементов и индекс экологической  
опасности  $RI$  для исследуемых зон оз. Имандра**

Зона	$E_r^{Ni}$	$E_r^{Cu}$	$E_r^{Zn}$	$E_r^{Co}$	$E_r^{Cd}$	$E_r^{Pb}$	$E_r^{Hg}$	$E_r^{Cr}$	$RI$
И-1	273	42	1.5	29	27	5	119	8	504
И-2	40	9	0.9	4	11	2	160	5	232
И-3	18	9	1.3	3	10	3	179	4	227
И-4	29	9	1.2	3	18	2	136	3	202
И-5	18	5	1.3	5	14	2	103	3	152
И-6	16	5	0.9	3	11	6	87	7	136
И-7	6	3	1.1	1	20	5	88	7	132
И-8	4	2	1.1	6	21	5	78	7	124
И-9	5	3	1.2	3	18	5	53	5	95

*Озерно-речная система озеро Инари – река Пасвик.* В системе Пасвика высокими значениями  $RI$  характеризуется оз. Куэтсьярви, наиболее подверженное влиянию выбросов и стоков комбината "Печенганикель"

(табл. 31). Наибольший вклад в эти значения принадлежит Hg, т. е., несмотря на очень высокие концентрации и коэффициенты загрязнения для Ni и Cu, Hg имеет наибольшие значения коэффициента экологической опасности вследствие крайне высокой токсичности и опасности для биоты пресноводных экосистем. На втором месте по величине коэффициента экологической опасности в оз. Куэтсъярви находятся Ni и Cu (высокая экологическая опасность) вследствие высоких значений коэффициента загрязнения. Co и Cd представляют значительную опасность для экосистемы озера, так же как и Hg, вследствие высокого значения коэффициента токсичности. Pb и Zn представляют низкую экологическую опасность для гидробионтов оз. Куэтсъярви.

Таблица 31

**Коэффициент экологической опасности  $E_r$**   
**для отдельных элементов и индекс экологической опасности  $RI$**   
**для озер системы оз. Инари – р. Пасвик**

№ п/п	Озеро	$E_r^{Ni}$	$E_r^{Cu}$	$E_r^{Co}$	$E_r^{Zn}$	$E_r^{Cd}$	$E_r^{Pb}$	$E_r^{Hg}$	$RI$
1	Вартгасаари*	1	2	4	1	7	2	46	64
2	Васиккаселка*	1	3	4	1	17	6	39	70
3	Раякоски	1	2	3	2	22	4	32	65
4	Скогфосс	1	2	2	1	12	1	38	57
5	Бьерневатн	8	5	9	1	22	1	53	99
6	Куэтсъярви	43	45	32	1	23	1	157	303

\* Плесы оз. Инари.

Умеренной экологической опасностью характеризуется оз. Бьерневатн, расположенное вниз по течению от оз. Куэтсъярви. Высокую экологическую опасность здесь представляет Hg, значительную – Cd, другие металлы – низкую. Остальные исследованные озера системы Пасвика характеризуются значениями коэффициента экологической опасности, находящимися на границе между низкими и умеренными. Наибольшие значения коэффициента экологической опасности, находящиеся на границе между значительными и высокими, имеет Hg, Cd – на границе между умеренными и значительными, остальные металлы – низкие. Таким образом, как и при исследовании экологического состояния малых озер, обнаружено закономерное увеличение экологической опасности вблизи металлургического комбината, которую создают Ni и Cu, и практически повсеместно высокие значения коэффициента экологической опасности для Hg и Cd.

**Система р. Печора.** В табл. 32 указаны значения коэффициента экологической опасности  $Er^j$  для каждого загрязняющего вещества и индекс потенциальной экологической опасности  $RI$  для системы Печоры.

Среди десяти анализируемых веществ четко выделяются четыре, которые представляют экологическую опасность для экосистемы Печоры. Это, прежде всего, нефтепродукты, затем Hg, Cd и в меньшей степени – As.

Таблица 32

**Коэффициент экологической опасности  $Er$**   
**для отдельных элементов и индекс экологической опасности  $RI$**   
**для системы р. Печора**

Расположение станции	$Er^{Ni}$	$Er^{Cu}$	$Er^{Co}$	$Er^{Zn}$	$Er^{Cd}$	$Er^{Pb}$	$Er^{Cr}$	$Er^{Hg}$	$Er^{As}$	$Er^{Mn}$	$RI$
Коровинская губа (2)	3	2	5	1	55	3	9	13	14	2 600	2 705
Голодная губа (3)	4	4	6	1	78	4	11	24	12	2 950	3 095
Печора, Губки (14)	4	6	7	1	35	5	14	25	20	1 550	1 668
Печора, Кумжа (15)	3	3	3	1	16	3	10	9	5	1 902	1 955
Печора, Месино (4)	1	1	2	1	65	2	5	15	13	835	938
Уса, Ерохово (6)	3	4	6	2	29	3	8	36	25	63	181
Печора, ниже Усть-Усы (7)	2	3	4	1	46	2	6	29	42	19	154
Печора, выше Усть-Усы (8)	1	2	2	1	58	3	4	14	21	15	122
Колва (10)	1	1	4	1	4	1	7	27	14	158	217
Устье Колвы (11)	3	3	4	1	26	3	9	39	7	326	419
Колва, 44 км от устья (12)	2	2	4	1	27	1	4	39	6	378	463
Печора, Брыкаланск (16)	3	3	6	1	22	2	8	3	8	53	107

*Примечание.* В скобках указан номер станции, НП – нефтепродукты.

**Нефтепродукты** имеют очень высокие значения  $Er$  в нижнем течении и дельтовой части Печоры (табл. 32). Здесь в спокойных гидрологических условиях происходит осаждение нефтепродуктов, которые по причине своих гидрофобных свойств не могут осаждаться в русле рек при высоких скоростях течения. В Коровинской и Голодной губах, на станциях Губки, Кумжа и Месино значения  $Er$  превышают предел градации очень высокой потенциальной экологической опасности (80) в 10–37 раз. Очень высокие значения  $Er$  для нефтепродуктов отмечены и в акватории Колвы, что связано с прямым загрязнением водосбора реки при эксплуатации нефтепромыслов и нефтепроводов (табл. 32). Здесь предел градации очень высокой потенциальной экологической опасности превышен в 4–5 раз.

**Кадмий** представляет экологическую опасность для экосистемы Печоры в меньшей степени, чем нефтепродукты. В Голодной губе Cd имеет

высокие показатели коэффициента экологической опасности (табл. 32). Высокое значение  $Er$  отмечено также и на станции Месино Печоры, возможно, вследствие геохимических особенностей прилегающей территории. Высокую экологическую опасность Cd представляет в Коровинской губе, на станции Губки, в акватории Усы и прилегающей к ее устью акватории Печоры. На Колве Cd имеет значительные величины  $Er$ . Следовательно, кадмий, наряду с НП (но существенно в меньшей степени), представляет серьезную экологическую опасность для экосистемы Печоры.

Ртуть является третьим по величине коэффициента экологической опасности веществом для экосистемы Печоры (табл. 32), поскольку предприятия Печорского угольного бассейна являются источниками загрязнения этим металлом водосборов Колвы и Усы. Значительную экологическую опасность Hg представляет в акваториях Колвы, Усы, Печоры в районе, пролегающем ниже устья Усы, а также на станции Губки и в Голодной губе. В Голодной губе и на станции Губки, как и в нижнем течении и дельтовой части Печоры, в спокойных гидрологических условиях происходит накопление Hg, что представляет высокую экологическую опасность для гидробионтов. В Коровинской губе и на станции Месино Печоры Hg представляет умеренную экологическую опасность для гидробионтов. Значение  $Er$ , находящееся на границе между умеренным и низким, отмечено на станции Кумжа. Следовательно, практически на всех станциях системы Печоры ртуть представляет серьезную экологическую опасность для гидробионтов.

Мышьяк имеет повышенные значения  $Er$  только в акватории Усы и прилегающей к ее устью акватории Печоры (табл. 32). Высокую экологическую опасность As представляет на станции 7 Печоры ниже впадения Усы, а значительную – на станции Ерохово Усы и выше Усть-Усы. Таким образом, на территории Печорского угольного бассейна наблюдается загрязнение водосбора Усы содержащими As отходами добычи угля.

Высокую экологическую опасность исследуемые загрязняющие вещества представляют в нижнем течении и дельтовой части Печоры и акватории Колвы (табл. 32), где значения индекса экологической опасности  $Rl$  находятся в диапазоне 938–3095 и 419–463 соответственно, что в 3–10 и 1.4–1.6 раза превышает предел градации высокого значения индекса экологической опасности (300). Основной вклад в эти высокие значения вносят нефтепродукты, которые имеют очень высокие показатели  $Er$ . В акватории

Колвы высокую и значительную экологическую опасность представляют также Hg и Cd.

*Значительная экологическая опасность* исследуемых загрязняющих веществ характерна для акватории Усы и прилегающей к ее устью акватории Печоры (табл. 32). Высокую и значительную экологическую опасность здесь представляют Hg и Cd. Таким образом, влияние нефтепродуктов на эти акватории снижается, а высокотоксичных тяжелых металлов Hg и Cd становится преобладающим.

*Умеренная экологическая опасность* загрязняющих веществ наблюдается на станции Брыкаланск – акватории, удаленной от источников загрязнения нефтепродуктами и металлами, гидрологические условия которой не способствуют аккумуляции загрязняющих веществ (табл. 32), хотя и здесь высокую экологическую опасность представляют нефтепродукты и значительную – Cd.

## **ГЛАВА 8. ОБОСНОВАНИЕ ПРИМЕНИМОСТИ СЕДИМЕНТОЛОГИЧЕСКОГО ПОДХОДА ДЛЯ ОЦЕНКИ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД**

Для того чтобы доказать достоверность и применимость определяемых значений  $C_d$  и  $RI$ , они были сопоставлены с оценками экологического состояния поверхностных вод по таким биологическим показателям, как индекс видового разнообразия фитопланктона и зообентоса, соотношение групп зоопланктона, индекс заболеваемости рыб, процентное содержание больных рыб и рыб с патологиями почек.

В оз. Имандра, подвергающемся влиянию выбросов и стоков предприятий горно-металлургического комплекса, значения индекса экологической опасности имеют тесную отрицательную корреляционную связь со значениями одного из главных показателей экологического состояния – индекса видового разнообразия Шеннона и отношением биомассы  $B$  к численности  $N$  фитопланктона (рис. 63). Высокие показатели биомассы и численности фитопланктона характерны для плеса Большая Имандра [Исследование механизмов реагирования биоценозов..., 1997], что обусловлено поступлением большого количества хозяйственно-бытовых стоков в водоем. Интенсивное развитие водорослей отмечено в районах смешивания озерной воды и ком-

мунальных стоков. Это явление характерно для губы Монче и выхода из губы Белая. Перестройка структуры планктонных сообществ в зоне влияния сточных вод медно-никелевого производства и хозяйственно-бытовых стоков происходит в направлении массового развития зеленых водорослей. В условиях высоких концентраций тяжелых металлов их численность низка и по мере распространения загрязненных вод и снижения токсичности биомасса увеличивается.

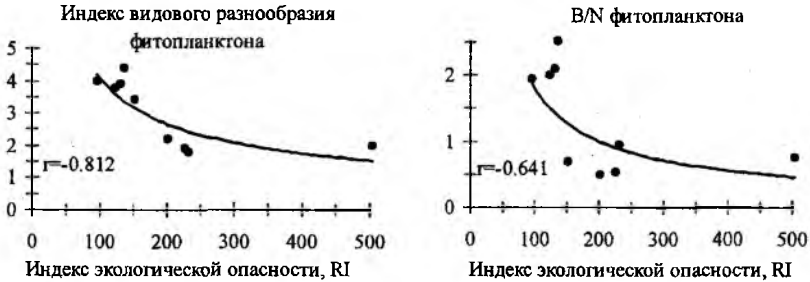


Рис. 63. Регрессионные зависимости индекса видового разнообразия и отношения биомассы  $B$ , к численности фитопланктона  $N$  от индекса экологической опасности исследуемых зон оз. Имандра

В зоне, подверженной влиянию сточных вод горнорудного производства и хозяйственно-бытовых стоков (И-3), сине-зеленые водоросли обнаружены в небольших количествах. Подогретые воды Кольской АЭС незначительно усиливают развитие фитопланктона. В месте поступления подогретых вод преимущество для развития получает перифитон, однако сильное течение приводит к отделению его от субстрата и переходу в планктон.

Значения  $RI$ , определенные для оз. Имандра, также имеют очень тесную корреляционную связь с наиболее информативными показателями состояния зоопланктона [Вандыш, 1998]: отношение биомасс ракообразных  $B_{Crust}$  к коловраткам  $B_{Rot}$ , продукция зоопланктона  $P$  (рис. 64), процентное соотношение биомассы  $B$  и численности  $N$  таксономических групп зоопланктона (коловратки – *Rotatoria*, ветвистоусые рачки – *Cladocera*, веслоногие рачки – *Copepoda*) (рис. 65). С увеличением загрязнения возрастает доля коловраток, которым свойственна устойчивость к загрязнению. По мере удаления от источников загрязнения возрастает доля ветвистоусых и веслоногих ракообразных [Вандыш, 1998].

Основываясь на анализе изменений, происходящих в сообществе зоопланктона оз. Имандра, и наиболее информативных показателей, указанных выше (рис. 64, 65), О. И. Вандыш [1998] характеризует исследуемые зоны следующим образом: И-1 и И-3 – акватории сильного загрязнения, И-2 – переходная от сильного к умеренному загрязнению, И-5 – умеренного загрязнения, И-6 и И-7 – переходные от умеренного к слабому загрязнению, И-8 и И-9 – слабого загрязнения. Напомним, что, согласно разработанной нами классификации индекса экологической опасности, зона И-1 характеризуется высокой экологической опасностью, И-2–И5 – значительной, и И-6–И-9 – умеренной. Некоторое несоответствие в характеристике зон оз. Имандра по результатам исследования сообщества зоопланктона и донных отложений вызвано тем, что О. И. Вандыш выделяет 3 типа загрязнения (сильное, умеренное и слабое), а классификация индекса  $RI$  включает 4 типа экологической опасности (высокая, значительная, умеренная и низкая). Тем не менее, высокие значения коэффициента корреляции (рис. 64, 65) свидетельствуют о том, что предлагаемый индекс экологической опасности адекватно описывает экологическое состояние водоема.

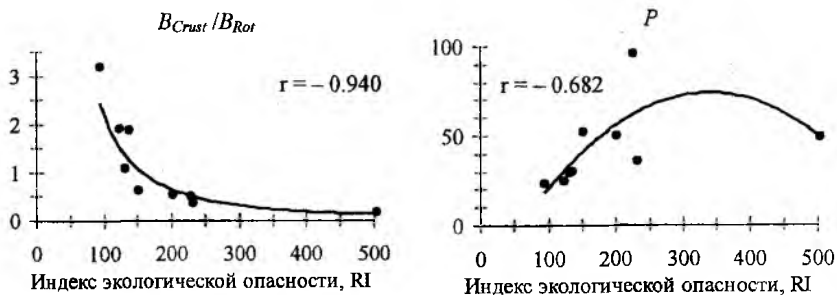


Рис. 64. Регрессионные зависимости отношения биомасс ракообразных  $B_{Crust}$  к коловраткам  $B_{Rot}$  и продукции  $P$  зоопланктона от индекса экологической опасности исследуемых зон оз. Имандра



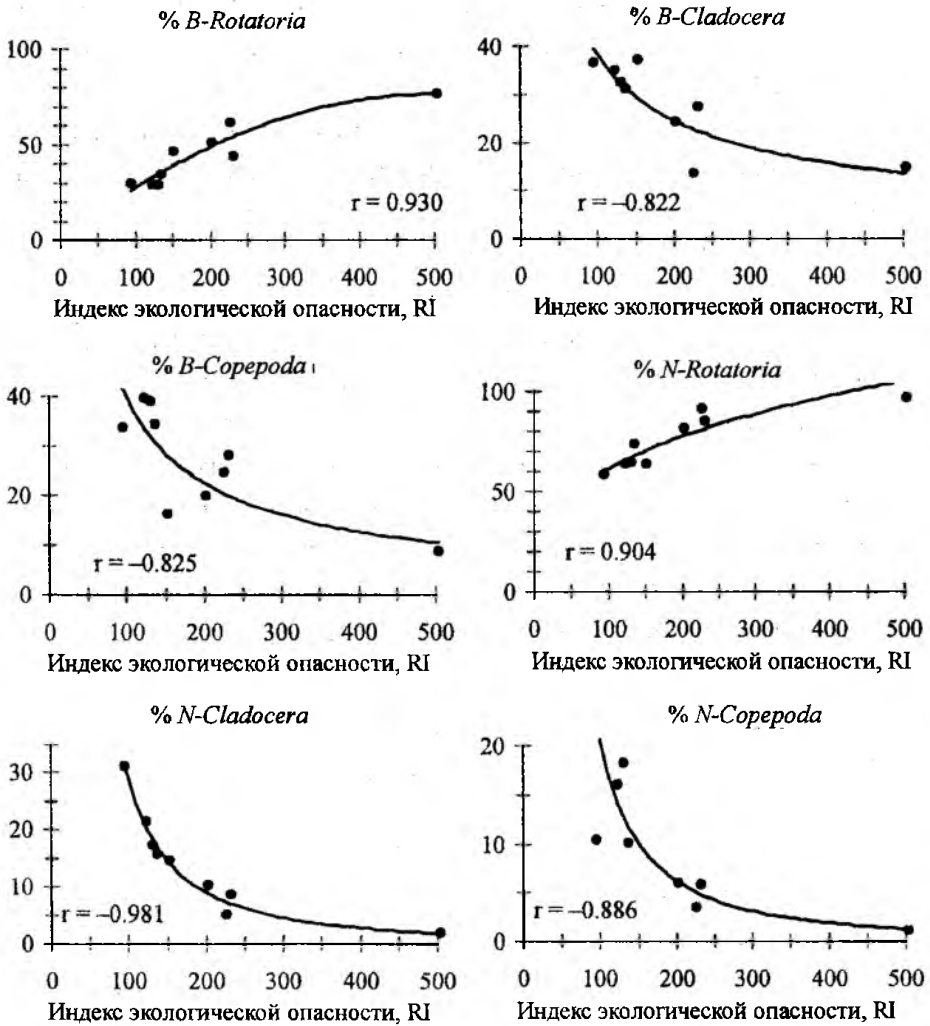


Рис. 65. Регрессионные зависимости процентного соотношения биомассы *B* и численности *N* таксономических групп зоопланктона (колловратки – *Rotatoria*, ветвистоусые рачки – *Cladocera*, веслоногие рачки – *Copepoda*) от индекса экологической опасности исследуемых зон оз. Имандра

Отмечена высокая корреляционная зависимость между индексом экологической опасности и индексом видового разнообразия зообентоса (рис. 66), что подтверждает возможность использования седиментологического подхода и, соответственно, рассчитанного нами индекса экологической опасности

для оценки экологического состояния водных объектов. Более высокие величины индекса видового разнообразия Шеннона обнаруживаются в благополучных зонах плеса Бабинской Имандры (рис. 66), минимальные его величины приходятся на зоны, подверженные влиянию сточных вод комбината "Североникель" (И-1) и ОАО "Апатит" (И-3). Максимальные величины индекса Шеннона выявлены в зоне влияния подогретых вод Кольской АЭС, что свидетельствует о меньшей опасности, которую представляет повышение температуры воды (по сравнению с ее загрязнением) для донных организмов, а также подтверждает тот факт, что при слабоумеренном эвтрофировании олиготрофного озера происходит повышение видового разнообразия.



Рис. 66. Регрессионные зависимости индекса видового разнообразия и отношения биомассы  $B$ , к численности  $N$ , бентоса от индекса экологической опасности исследуемых зон оз. Имандра

В то же время глубоководные участки северного олиготрофного озера (как показывает пример Бабинской Имандры, И-8) качественно и количественно обеднены по естественным причинам [Яковлев, 1995]. Существенное различие между зонами оз. Имандра обнаруживается в величинах численности и биомассы зообентоса. Количественные показатели зообентоса в первую очередь отражают трофический статус – содержание органического вещества и биогенных элементов в воде и донных отложениях. Наибольшие величины численности и биомассы приурочены к зонам И-2 и И-3. Несмотря на значительное содержание биогенных элементов в губе Монче (И-1), показатели видового разнообразия зообентоса низкие, что свидетельствует о подавлении донных беспозвоночных токсичными тяжелыми металлами. Количественные показатели зообентоса в зоне И-1 формируются в основном за счет устойчивых к тяжелым металлам личинок хирономид, в зонах И-2 и И-3 – за счет широко распространенных для мезо- и эвтрофных условий олигохет.

В более благополучных районах озера (И-8) количественные показатели зообентоса невысокие. Явного доминирования олигохет или хирономид, как в зонах И-1 и И-3, не отмечается.

Выявлена также высокая корреляционная зависимость между индексом видового разнообразия диатомовых водорослей [Моисеенко и др., 1997] и индексом экологической опасности (рис. 67) по результатам исследования колонки донных отложений на станции мониторинга оз. Имандра (зона И-5). Наибольший коэффициент корреляции соответствует полиномиальному типу зависимости. Регрессионная кривая имеет максимальные величины при значении индекса экологической опасности, равном 75. Это значение  $RI$  находится на границе между низким и умеренным, что подтверждает правильность выбранной нами классификации. При расчете значений экологической опасности эта величина получается, когда концентрации используемых для данного расчета тяжелых металлов равны средним фоновым концентрациям плюс одно стандартное отклонение. Таким образом, можно сделать вывод, что при появлении и усилении антропогенной нагрузки и превышении в донных отложениях величины средней фоновой концентрации плюс одно стандартное отклонение в водной экосистеме происходят отрицательные изменения, выражающиеся в снижении индекса видового разнообразия гидробионтов.

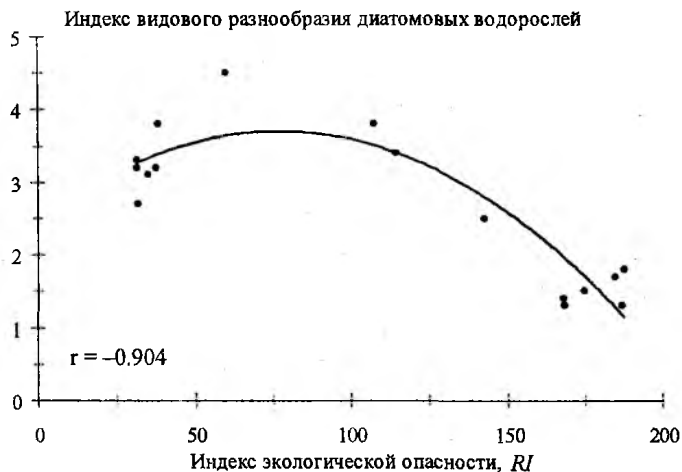


Рис. 67. Регрессионная зависимость индекса видового разнообразия диатомовых водорослей от индекса экологической опасности в колонке донных отложений на станции мониторинга оз. Имандра (зона И-5)

Максимальное видовое разнообразие отмечено на глубине 10 см колонки донных отложений. Время осадконакопления соответствует началу деятельности предприятий горно-металлургического комплекса, вызвавшей незначительное увеличение концентраций фосфора и появление нехарактерных для природно-олиготрофного озера видов. Дальнейшее усиление антропогенной нагрузки на водоем, выраженное в увеличении концентраций тяжелых металлов, фосфора, привело к исчезновению чувствительных видов диатомовых водорослей и, соответственно, к снижению индекса видового разнообразия.

В оз. Имандра также обнаружена высокая отрицательная корреляционная зависимость между индексом экологической опасности и индексом заболеваемости рыб, количеством больных рыб и рыб с патологиями почки [Моисеенко, 1997] (рис. 68). Регрессионная кривая индекса заболеваемости рыб пересекается с осью *RI* при значении индекса экологической опасности, равном 75. Следовательно, как и в примере с диатомовыми водорослями, при появлении и усилении антропогенной нагрузки и превышении в донных отложениях величины средней фоновой концентрации плюс одно стандартное отклонение в водной экосистеме происходят отрицательные изменения, выражающиеся в появлении различных патологий рыб.

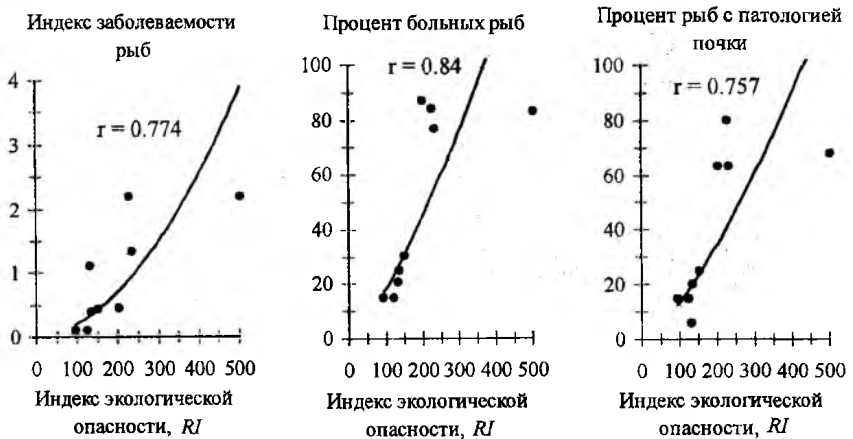
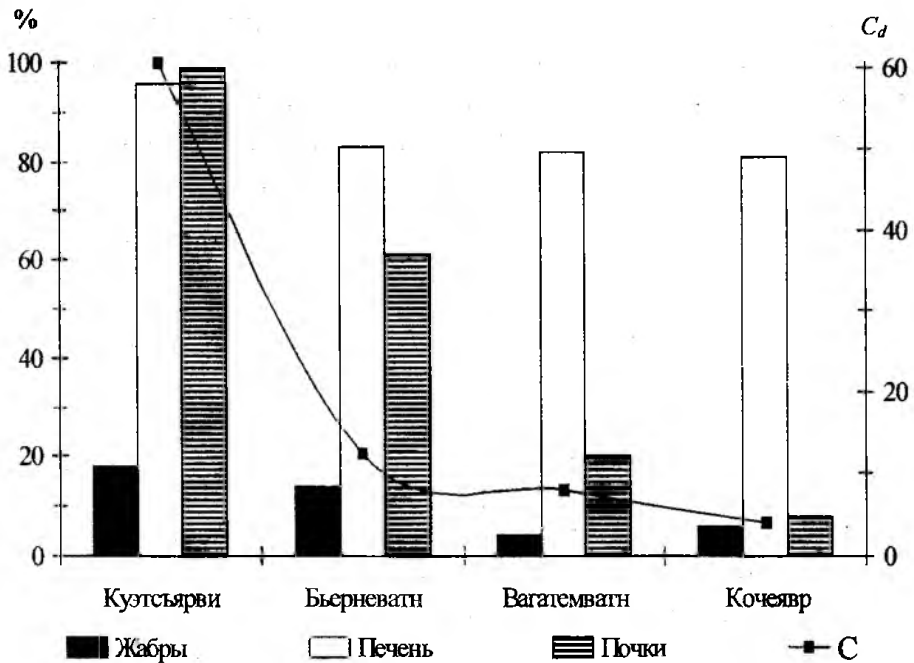


Рис. 68. Регрессионные зависимости индекса заболеваемости рыб, процента больных рыб и рыб с патологией почки от индекса экологической опасности исследуемых зон оз. Имандра

Для того, чтобы доказать точность и применимость определяемых значений  $C_d$  и  $RI$ , был проведен статистический анализ патологий сиговых рыб системы р. Пасвик, занимающих верхние трофические уровни в субарктических водных системах и являющихся достоверными показателями состояния окружающей среды и ее изменений под воздействием загрязнителей [Моисеенко и др., 1991]. Значения  $C_d$  и  $RI$  имеют тесную положительную корреляционную связь с частотностью патологий малотычинковых сигов (по исследованиям Н. А. Кашулина [1994]). Наибольшие значения коэффициента корреляции ( $r = +0.91$ ) установлены между значениями  $C_d$  и  $RI$  и процентом рыб с патологиями почки (рис. 69). Это позволяет нам рекомендовать данный методологический подход в лимнологических исследованиях при оценке влияния тяжелых металлов на водные экосистемы.



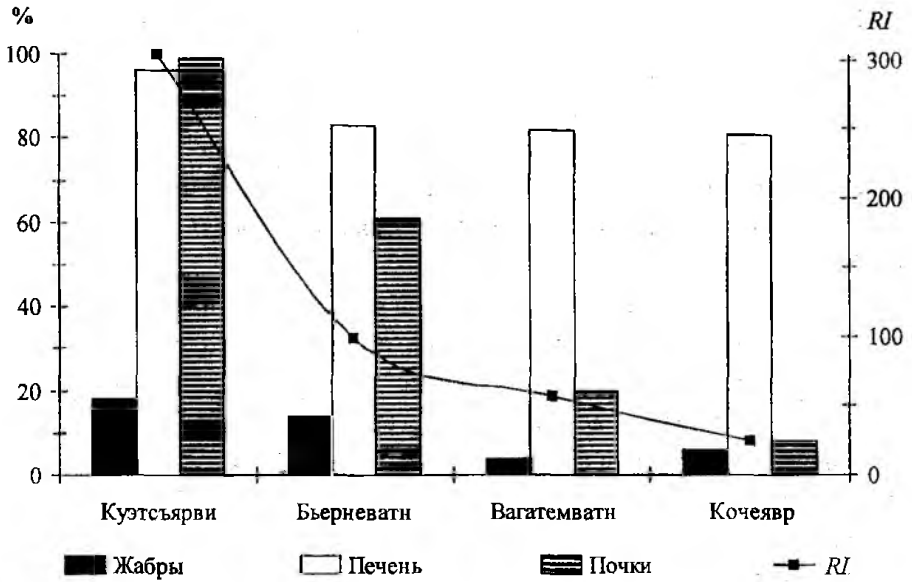


Рис. 69. Степень загрязнения  $C_d$ , индекс экологической опасности  $RI$  и частотность (% от общей численности) патологий некоторых органов (жабры, печень, почки) у малотычинковых сигах (Кашулин, 1994) в озерах Куэтсыярви, Бьерневати, Вагате́мвати и Кочеявр

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Расположение Европейской Субарктики за полярным кругом, соприсношение с незамерзающим Баренцевым морем, климатические и геологические условия обуславливают специфические особенности формирования донных отложений озер исследуемого региона в условиях антропогенного воздействия.

Территория Европейской Субарктики относится к холодной гумидной зоне. Здесь выделяются лесотундровый, северотаежный и горный ландшафты. Геохимические различия этих ландшафтов выражаются в характере мобилизации и переноса веществ и определяются зональными (природно-климатическими) и азональными (характер рельефа и почвообразующих пород) факторами.

Формирование химического состава донных отложений озер и скорости осадконакопления веществ в отсутствие антропогенного воздействия происходит в результате сложного взаимодействия совокупности разнообразных процессов: климатических, гидрологических, механических, физических, химических, биологических и других, протекающих во времени как на водосборной площади, так и в самом озере. На характер и интенсивность этих процессов определяющее влияние всегда оказывают ландшафтные условия.

К физическим факторам относятся гранулометрический состав, площадь поверхности, поверхностный заряд, емкость катионного обмена и т. д. Увеличение концентраций металлов тесно коррелирует со снижением размеров частиц и увеличением площади поверхности, поверхностного заряда, емкости катионного обмена, а также с увеличением концентраций окислов железа и марганца, органического материала и глинистых минералов.

Химические факторы особенно важны для дифференциации донных отложений, имеющих подобные химические свойства, и прогноза биодоступности элементов. Химическими факторами объясняются фазовые ассоциации (с такими компонентами донных отложений, как поровая вода, сульфиды, карбонаты и органический материал) и механизмы изменения форм металлов в донных отложениях (адсорбция, комплексообразование, вовлечение внутрь минеральной решетки).

К биологическим факторам относятся процессы аккумуляции элементов и веществ в результате жизнедеятельности гидробионтов; энзимы и ферменты, выделяемые гидробионтами, могут служить катализаторами или ингиби-

торами физико-химических реакций. Судьбу элементов с последующим их частичным захоронением в толще донных отложений определяет биота.

Функционирование горно-металлургического комплекса Мурманской области привело к загрязнению озер сточными водами, содержащими тяжелые металлы, взвешенные вещества, минеральные соли, токсичные органические вещества – флотореагенты. Территория водосборов озер Кольского полуострова, северной части Норвегии и Финляндии интенсивно загрязняется аэротехногенным путем. Выбросы соединений серы вызывают закисление малых озер и рек, кислотные осадки способствуют вымыванию металлов в водоемы. С пылевыми выбросами разносятся тяжелые металлы, вызывая токсичное загрязнение вод.

Донные отложения водоемов являются депонирующей средой, отображающей все события, протекающие как на территории водосбора, так и в самом водоеме, поэтому их необходимо использовать при оценке экологического состояния водоемов. Накопившиеся в донных отложениях загрязняющие вещества могут стать причиной вторичного загрязнения водной толщи. Результаты исследований донных отложений являются ценной информацией для оценки качества вод и установления источника вторичного загрязнения, так как:

1) ненарушенные донные отложения содержат "исторические записи" прошлых климатических и экологических условий на территории водосбора и позволяют установить фоновые уровни, с которыми можно сравнивать и сопоставлять существующие условия;

2) под влиянием изменения физико-химических условий (например, кислотности, окислительно-восстановительного потенциала, содержания растворенного кислорода, бактериальной активности) связанные с донными отложениями соединения могут растворяться и поступать в водную толщу, в пищевую цепь и оказывать отрицательное воздействие на водных обитателей;

3) некоторые относительно инертные или безвредные для окружающей среды неорганические вещества могут разрушаться или реагировать с другими, образуя растворимые и потенциально токсичные формы (например, переход элементарной ртути в метил-ртуть).

Для исследования распределения элементов и соединений в водных объектах пробы донных отложений необходимо отбирать в зонах аккумуляции водоемов отборником колонок донных отложений открытого гравитационного типа с автоматически закрывающейся диафрагмой и последующим вертикальным разделением колонки на сантиметровые слои. Поверхностный



сантиметровый слой используется как стандартный для характеристики природного и антропогенного поступления загрязняющих веществ в конкретный водный объект в настоящее время. Самые глубокие слои в колонках (20–30 см) отражают природные фоновые содержания веществ.

Сеть отбора и количество проб донных отложений определяют в зависимости от целей и задач исследований. Сеть отбора может быть детерминистической, стохастической или регулярной. На определение количества проб донных отложений влияет тип водной системы (озеро, водохранилище, река, залив), ее размеры, динамика придонных слоев воды и шероховатость дна, тип и характер загрязнения водоема, физико-химические условия в водной толще и донных отложениях и другие факторы.

Для определения интенсивности потока оседающего на дно водоемов материала, который служит основой для образования донных отложений, используются седиментоуловители. При исследованиях форм элементов в донных отложениях и при изучении миграции элементов или соединений через границу раздела вода – донные отложения необходим отбор и анализ поровых вод.

Концентрации элементов и соединений в донных отложениях выражаются в пересчете на сухой и влажный вес образца, а также на содержание органического материала. Чаще всего концентрации элементов и соединений в донных отложениях выражают в пересчете на грамм сухого веса образца.

При исследовании процессов миграции элементов и соединений в донных отложениях, а также оценке степени загрязнения водоемов необходимо точно определять четыре основных физических параметра: влажность, содержание органического материала, плотность и гранулометрический состав.

В монографии рассмотрены химические параметры донных отложений, которые включают элементарный (или элементный) состав донных отложений, формы нахождения этих элементов или их соединений в донных отложениях, количество и состав органический соединений, а также минералогический состав.

Концентрации металлов в пробах воды, взвешенных веществах и донных отложениях предлагается определять современными методами аналитической химии: атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной спектрометрией и масс-спектрометрией с индуктивно связанной плазмой. Содержание нефтепродуктов в донных отложениях определяется с помощью инфракрасного спектрометра, концентрация органических загрязняющих веществ (полициклических ароматических углеводов, хлорорганических пестицидов

и полихлорированных бифенилов) в донных отложениях – с помощью жидкостного и газожидкостного хроматографа.

Хотелось бы подчеркнуть, что автор при написании монографии ставил перед собой цель выполнить обзор научной литературы по методике исследования химического состава донных отложений и дать методические рекомендации по отбору, первичной обработке, пробоподготовке и химическому анализу донных отложений для оценки качества поверхностных вод. Попытка была предпринята вследствие того, что в России до настоящего времени не разработано стандартных методов исследования химического состава донных отложений пресноводных экосистем.

В монографии дается сравнительная оценка экологической опасности, которую представляют загрязняющие вещества для поверхностных вод Европейской Субарктики.

Для оценки экологической опасности предложены три подхода: биодоступности, фоновых значений и предельно допустимых концентраций элементов. В первом подходе для выявления биодоступной фракции определяются концентрации элементов после обработки определенным реагентом. Во втором подходе по соотношениям концентраций определенного элемента (или соединения) в поверхностных и фоновых слоях донных отложений водоема или его акватории устанавливаются индексы экологической опасности. В третьем подходе по регрессионным зависимостям между концентрациями металлов в воде и донных отложениях и по стандартизированным значениям ПДК в воде, содержаниям металлов в органах и тканях рыб и их патологиям предложены значения ПДК для донных отложений водоемов Европейской Субарктики.

Для оценки токсичности металлов, накопленных в донных отложениях оз. Имандра – самого крупного водоема Кольского полуострова – за период деятельности предприятий горно-металлургического комплекса, были определены содержания биодоступных форм в ацетатно-аммонийной вытяжке. Для Ni и Cu отмечена следующая закономерность: при повышении концентраций в поверхностных загрязненных донных отложениях увеличивается доля биодоступных форм и соответственно, увеличивается экологическая опасность для гидробионтов и для экосистемы озера в целом. Для другого загрязняющего металла – Zn такой закономерности не выявлено и существенных различий в распределении биодоступных форм Zn в целом и отдельно по поверхностным и фоновым слоям не отмечено. С увеличением валовых концентраций Mn и Fe в поверхностных донных отложениях оз. Имандра

доля биодоступных форм уменьшается. Для щелочных металлов Na и K, которые поступают в озеро не только из природных источников, но и приносятся сточными водами промышленных предприятий, характерно небольшое увеличение процента биодоступных форм с ростом валовых концентраций в поверхностных донных отложениях.

По регрессионным зависимостям между концентрациями металлов в воде и поверхностных слоях донных отложений и значениям ПДК<sub>рбхз</sub> установлены величины концентраций металлов в донных отложениях, которые могут быть предложены в качестве ПДК для пресноводных донных отложений (в мкг/г сух. веса): Ni – 200, Cu – 30, Zn – 200, Mn – 400, Pb – 500, Cd – 1.5, Al – 25 000 (2.5 %). Сравнение величин ПДК<sub>до</sub> и  $C_n$  (доиндустриальные фоновые концентрации) показало, что для ряда элементов (Zn, Cd, Al) их значения примерно равны, для Cu и Mn величины  $C_n$  больше, а для Ni и Pb – больше ПДК<sub>до</sub>, причем для Pb – в 25 раз. Полученные результаты свидетельствуют о несовершенстве принятых в России величин ПДК<sub>рбхз</sub>. Для Ni, и особенно для Pb, величины ПДК<sub>рбхз</sub> завышены. Величина ПДК<sub>рбхз</sub> в 100 мкг/л для Pb – одного из самых токсичных тяжелых металлов завышена как минимум на порядок. Таким образом, необходимо пересмотреть и определить величины ПДК<sub>рбхз</sub> с учетом региональных особенностей формирования качества поверхностных вод и функционирования организмов в водных экосистемах.

Полученные зависимости концентраций металлов в воде и донных отложениях могут быть применены для реконструкции содержания металлов в воде в прошлом с использованием датирования донных отложений, а также для прогноза содержания металлов в воде в зависимости от их концентраций в донных отложениях и наоборот.

Наибольшей аккумулирующей способностью по отношению к Ni и высокими коэффициентами корреляции с валовыми и биодоступными концентрациями этого элемента в донных отложениях обладают функционально важные органы сигов – почки, печень и жабры, состояние которых является индикатором загрязнения поверхностных вод данным металлом. Уровни заболеваемости сиговых рыб находятся в тесной зависимости от валовых и биодоступных концентраций Ni в донных отложениях. С увеличением валовых и биодоступных концентраций Cu и Zn в донных отложениях происходит снижение содержания этих тяжелых металлов в функционально важных органах сигов – печени, почках и жабрах, что обусловлено как особенно-

стями метаболизма этих металлов, так и антагонистическим взаимодействием с другими элементами, прежде всего с Ni. Влияние повышенных концентраций Cu, Zn и Co в донных отложениях на состояние сигов при загрязнении поверхностных вод рядом тяжелых металлов ведет к увеличению их заболеваемости, коэффициенты корреляции заболеваемости сигов с биодоступными концентрациями немного выше, но даже с валовыми концентрациями они достаточно высоки. Комбинация Ni, Cu, Zn и Co для рыб во много раз токсичнее, чем каждый элемент в отдельности.

Распределение Mn в органах и тканях сигов в зависимости от его валовых и биодоступных концентраций в донных отложениях отличается от ранее рассмотренных металлов: с валовыми концентрациями имеет обратную зависимость, с биодоступными – положительную. Следовательно, можно сделать заключение, что аккумуляция Mn в органах сигов определяется именно концентрацией биодоступных форм в донных отложениях. Показатели заболеваемости сигов имеют отрицательные коэффициенты корреляции ( $r = -0.20 \dots -0.46$ ) с валовыми и биодоступными концентрациями Mn в донных отложениях. Марганец можно считать малотоксичным для водных организмов. Стронций обладает высокой биофильностью, способен накапливаться во всех системах организма рыб, в максимальных количествах – в скелете. С повышенными концентрациями Sr в воде и донных отложениях и его аккумуляцией в жизненно важных органах сигов связаны развитие почечно-каменной болезни, патологии костных тканей (сколиоз), нарушение процессов развития и окостенения черепной коробки (остеопороз), что обусловлено замещением солей Ca данным металлом. Выявлены достоверные зависимости заболеваемости сигов (процент больных рыб, рыб с патологией почек и индекс заболеваемости рыб) от валовых концентраций Sr в донных отложениях. Установлена четкая зависимость накопления Al в печени, скелете, жабрах сигов от его содержания в донных отложениях. С увеличением в донных отложениях валовых концентраций Al возрастает заболеваемость сигов. В наших наблюдениях получены уникальные данные по антропогенным нагрузкам на водные экосистемы и откликам гидробионтов на это воздействие, которые могут быть использованы для разработки теоретических основ оценки антропогенного влияния и его ограничения.

Для оценки загрязнения поверхностных вод использовалась методика определения индекса экологической опасности. Коэффициент загрязнения  $C_f$  подсчитывался как частное от значения концентрации загрязняющего ве-

щества в поверхностном сантиметровом слое и доиндустриального фонового значения  $C_n$ . Степень загрязнения  $C_d$  определялась как сумма  $C_f$  для всех загрязняющих веществ. Для количественного определения экологической опасности загрязняющих веществ рассчитывались значения коэффициента экологической опасности  $E_r'$  как произведение значений коэффициента токсичности  $Tr'$  и  $C_f$ . Значения индекса экологической опасности  $Rl$  определялись как сумма  $E_r'$  для всех загрязняющих веществ.

Очень высокие значения  $C_d$  в малых озерах Северной Фенноскандии отмечены на расстоянии до 10 км от источников загрязнения, значительные – до 15 км, умеренные – до 40 км. Озера, расположенные по преобладающему направлению господствующих ветров (к северо-западу от металлургических комбинатов), имеют большие значения  $C_d$ . Таким образом, деятельность металлургических комбинатов оказывает негативное влияние на пресноводные экосистемы на расстоянии до 40 км, что согласуется с проведенными ранее исследованиями по определению содержаний тяжелых металлов в поверхностных водах Кольского полуострова [Моисеенко и др., 1996].

Максимально высокие значения  $C_f$  (для Ni, Cu, Co) и  $C_d$  отмечены в губе Монче. Плеса Большая и Йокостровская Имандра, вследствие загрязнения стоками и дымовыми выбросами комбината "Североникель", имеют значительную степень загрязнения. На этой акватории оз. Имандра высокие значения  $C_f$  определены для Ni, умеренные и значительные – для Cu и Hg. Низкие и умеренные значения  $C_f$  и умеренные значения  $C_d$  характерны для плеса Бабинская Имандра.

Максимальным значением  $C_d$  системы р. Пасвик характеризуется оз. Куэтсъярви, где высокие значения  $C_f$  имеют Ni, Cu и Hg, значительные – Co, умеренные – Zn. В донных отложениях нижнего течения реки отмечены значительные показатели  $C_d$  в озерах верхнего течения реки и оз. Инари значения  $C_d$  находятся на границе между низкими и умеренными. Значительные показатели  $C_f$  для Hg и Ni и умеренные для Cu выявлены в нижнем течении Пасвика. Озера верхнего течения реки отличаются находящиеся на границе между низкими и умеренными значения  $C_f$  для всех металлов. Для тяжелых металлов в донных отложениях оз. Инари свойственны значения  $C_f$  на границе между низкими и умеренными, за исключением Hg и Pb, которым соответствуют умеренные значения  $C_f$ .

Высокими значениями  $C_d$  характеризуются акватории нижнего течения и дельтовой части Печоры – Голодная и Коровинская губы. Наибольший вклад в эти показатели вносят высокие значения  $C_f$  для нефтепродуктов. В акваториях Колвы, Усы и Печоры, выше и ниже впадения Усы значения  $C_d$  находятся в основном на границе между низкими и умеренными. Низкие и умеренные значения  $C_f$  для всех тяжелых металлов свойственны для акваторий системы Печоры, только в Голодной губе отмечено значительное превышение  $C_f$  для Cd, характеризующегося умеренным значением данного коэффициента практически на всех станциях. Значительная величина  $C_f$  для As отмечена в Печоре ниже впадения Усы.

Очень высокие значения  $RI$  в озерах Северной Фенноскандии отмечены на расстоянии до 10 км от источников загрязнения, значительные – до 15 км и умеренные – до 40 км. Ртуть, несмотря на умеренные и низкие средние значения  $C_f$  в исследуемых озерах, имеет высокие и значительные показатели  $Er$ , вследствие высокого значения коэффициента токсичности. После Hg на втором месте по величине  $Er$  в промышленных районах находится Ni по причине очень высоких значений  $C_f$ , а на территориях, удаленных от комбинатов цветной металлургии, – Cd, как и Hg, вследствие высокого значения коэффициента токсичности.

В оз. Имандра наибольшее значение  $RI$  отмечено для губы Монче. Очень высокие значения  $Er$  имеют Ni и Hg, высокие – Cu, значительные – Co и Cd. Для остальных металлов выявлены низкие значения  $Er$ . По мере удаления от главного источника загрязнения тяжелыми металлами в плесе Большая Имандра значения  $RI$  несколько снижаются, но остаются значительными. В этих зонах Hg имеет очень высокие значения  $Er$ , Ni – значительные, Cd – умеренные, остальные металлы – низкие. В целом, высокую экологическую опасность для всей акватории оз. Имандра представляет Hg, значительную и умеренную – Cd.

В системе р. Пасвик высокими значениями  $RI$  характеризуется оз. Куэтсъярви. Наибольший вклад в эти значения вносит Hg. Таким образом, несмотря на очень высокие концентрации Ni и Cu и значения  $C_f$ , установленные для этих металлов, Hg имеет наибольшие в озере значения  $C_f$  и  $Er$  из-за своей высокой токсичности. На втором месте по экологической опасности в оз. Куэтсъярви находятся Ni и Cu (высокие значения  $Er$ ) по причине высоких значений  $C_f$ . Кобальт и кадмий представляют значительную экологическую опасность для озера, как и ртуть, вследствие высокого значения коэффициента токсичности. В оз. Куэтсъярви Pb и Zn представляют низкую

экологическую опасность для гидробионтов. Умеренная экологическая опасность характерна для нижнего течения Пасвика. Высокие значения  $Er$  здесь составляет Hg, значительные – Cd, остальные металлы – низкие. Остальные исследованные озера системы р. Пасвик имеют значения  $Er$  переходные между низкими и умеренными. Наибольшие значения  $Er$  (на границе между значительными и высокими) имеет Hg. Как и в других озерах системы р. Пасвик, значения  $Er$ , определенные для Cd, находятся на границе между умеренными и значительными, для остальных металлов – низкие. Обнаружено закономерное увеличение экологической опасности вблизи металлургического комбината, которую создают Ni и Cu, и практически повсеместная высокая экологическая опасность определена для Hg и Cd.

Среди анализируемых веществ четко выделяются четыре, которые представляют экологическую опасность для экосистемы Печоры. Это нефтепродукты, Hg, Cd и As. Нефтепродукты имеют очень высокие значения  $Er$  в нижнем течении и дельтовой части Печоры. Для Cd высокие значения  $Er$  выявлены в Голодной губе. Значительную экологическую опасность Hg представляет на акваториях Колвы, Усы, Печоры, в прилегающем районе ниже устья Усы, а также станциях Губки и Голодной губе. Мышьяк имеет повышенные значения  $Er$  на акватории Усы и прилегающей к ее устью акватории Печоры. Высокую экологическую опасность исследуемые загрязняющие вещества представляют в нижнем течении и дельтовой части Печоры и акватории Колвы. Значительная экологическая опасность исследуемых загрязняющих веществ отмечается на акватории Усы и прилегающей к ее устью акватории Печоры. Умеренная экологическая опасность загрязняющих веществ наблюдается на станции Брыкаланск.

Выявлено различие между экологическими ситуациями системы р. Печоры и озер Мурманской области. Для системы р. Печоры основными загрязнителями являются нефтепродукты, в меньшей степени – Cd и Hg, для озер Мурманской области в промышленных районах – в первую очередь Hg и Ni, а в районах, удаленных от промышленных центров, – Hg и Cd. Высокотоксичные Hg и Cd представляют серьезную экологическую опасность для обоих регионов, и загрязнение окружающей среды этими тяжелыми металлами является глобальной экологической проблемой современности.

В оз. Имандра величины  $RI$  имеют тесную отрицательную корреляционную связь со значениями одного из главных показателей экологического состояния – индекса видового разнообразия и отношения биомассы  $B$  к численности  $N$  фитопланктона.

Значения  $RI$  в оз. Имандра имеют тесную корреляционную связь с наиболее информативными показателями состояния зоопланктона: отношение биомасс ракообразных  $B_{Crust}$  к коловраткам  $B_{Rot}$ , продукция  $P$ , процентное соотношение биомассы  $B$  и численности  $N$  таксономических групп зоопланктона.

Отмечена высокая корреляция между индексом экологической опасности и индексом видового разнообразия зообентоса, что подтверждает возможность использования седиментологического подхода и, соответственно, рассчитанного нами индекса экологической опасности для оценки экологического состояния водных объектов.

Выявлена также высокая корреляционная зависимость между индексом видового разнообразия диатомовых водорослей и индексом  $RI$  по результатам исследования колонки донных отложений на станции мониторинга оз. Имандра.

В оз. Имандра обнаружена также высокая отрицательная корреляционная зависимость между  $RI$  и индексом заболеваемости рыб, количеством больных рыб и рыб с патологиями почек. При появлении и усилении антропогенной нагрузки и превышении в донных отложениях величины средней фоновой концентрации плюс одно стандартное отклонение в водной экосистеме происходят отрицательные изменения, выражающиеся в появлении различных патологий рыб.

Значения  $C_d$  и  $RI$  в системе р. Пасвик имеют тесную положительную корреляционную связь с частотностью патологий малотычинокковых сигов. Наибольшие значения коэффициента корреляции ( $r = +0.91$ ) установлены между значениями  $C_d$  и  $RI$  и процентом рыб с патологиями почек.

Приведенные примеры подтверждают возможность использования данного методологического подхода в лимнологических исследованиях при оценке влияния загрязняющих веществ на водные экосистемы. Применение индекса экологической опасности  $RI$  позволяет посредством количественных значений быстро оценить экологическую опасность на конкретных акваториях.

В заключение хотелось бы обратить внимание на довольно большой список литературы, использованный при подготовке этой монографии. Автор надеется, что эта литература может быть полезна при дальнейших исследованиях химического состава донных отложений и оценке экологического состояния пресноводных систем всей территории России, а не только Севера европейской части страны, чему были посвящены научные интересы автора в последние 20 лет.



## ЛИТЕРАТУРА\*

1. Алабышев, В. В. Зональность озерных отложений // Изв. Сапрелевой комиссии. – Л., 1932. – Вып. 6. – С. 12–35.
2. Алекин, О. А. Основы гидрохимии. – Л., 1953. – 296 с.
3. Алекин, О. А. Химия океана. – Л., 1966. – 254 с.
4. Бахтеев, М. К. Геоэкология. – М., 2001. – 336 с.
5. Белоконь, В. П. Формы нахождения тяжелых металлов в донных отложениях водохранилищ Днепра. II. Кадмий, свинец / В. П. Белоконь, Е. П. Нахшина // Гидробиол. журн. – 1990. – Т. 26, № 2. – С. 83–89.
6. Богданов, Ю. А. Пелагический осадочный процесс в Тихом океане : автореф. дис. ... д-ра геол.-мин. наук. – М., 1980. – 44 с.
7. Богданов, Ю. А. Биогенная дифференциация осадочного материала и вопросы зональности пелагической седиментации в Тихом океане // Климатическая зональность и осадкообразование. – М., 1981. – С. 102–112.
8. Большие озера Кольского полуострова / К. Г. Купецкая, И. И. Великорецкая, Б. Г. Венус [и др.]. – Л. : Наука, 1976. – 349 с.
9. Бреховских, В. Ф. Гидрофизические факторы формирования кислотного режима водоемов. – М. : Наука, 1988. – 168 с.
10. Бреховских, В. Ф. Изменение элементов экосистем в подводных карьерах для добычи нерудных строительных материалов / В. Ф. Бреховских, З. В. Волкова, Г. Н. Вишневская // Водные ресурсы. – 1998. – Т. 25, № 4. – С. 448–454.
11. Бреховских, В. Ф. Реакция донных отложений водохранилища на снижение антропогенной нагрузки / В. Ф. Бреховских [и др.] // Антропогенное воздействие на природу севера и его экологические последствия: тез. докл. на Всеросс. совещ., Апатиты, 22–25 июня 1998 г. – Апатиты : Изд-во КНЦ РАН, 1999. – С. 124–125.
12. Брюханов, А. П. Оценка переноса двуокиси серы и сульфатов на территории СССР / А. П. Брюханов, Е. В. Крюков, И. М. Назаров, А. Г. Рябошапка // Тр. Ин-та прикл. геофиз. – М., 1982. – Вып. 41. – С. 14–21.
13. Вандыш, О. И. Особенности структурно-функциональных показателей зоопланктона водоемов Кольского региона в условиях разнофакторного антропогенного загрязнения : автореф. дис. ... канд. биол. наук. СПб. : Ин-т озераведения, 1998. – 28 с.

\* Список литературы оформлен автором.

14. Вандыш, О. И. Зоопланктон как индикатор состояния озёрных экосистем (на примере оз. Имандра) // Водные ресурсы. – 2000. – Т. 27, № 3. – С. 364–370.

15. Великоресцкая, И. И. Ландшафтная структура озёрных районов Кольского полуострова // Озера различных ландшафтов Кольского полуострова. – Л. : Наука, 1974. – Ч. I. – С. 21–49.

16. Веницианов, Е. В. Динамика сорбции из жидких сред / Е. В. Веницианов, Р. Н. Рубинштейн. – М. : Наука, 1983. – 238 с.

17. Веницианов, Е. В. Некоторые особенности сорбции тяжелых металлов слоем донных отложений и почвогрунтов // Водные ресурсы. – 1998. – Т. 25. – № 4. – С. 462–466.

18. Власова, Т. А. Гидрохимия главных рек. – Сыктывкар : Изд-во Коми НЦ УрО РАН, 1988. – 150 с.

19. Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов I–IV групп : справ. изд. / под ред. В. А. Филова [и др.]. – Л. : Химия, 1988. – 512 с.

20. Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов V–VIII групп : справ. изд. / под ред. В. А. Филова [и др.] – Л. : Химия, 1989. – 592 с.

21. Глазовская, М. А. Геохимические основы типологии и методики исследований природных ландшафтов. – М., 1964. – 187 с.

22. Гончарова, Т. О. Зависимость содержания тяжелых металлов в донных отложениях от их минералогического и гранулометрического состава на примере р. Б. Колосйоки и оз. Куэтсьярви / Т. О. Гончарова [и др.] // Гидрохим. материалы. – 1975. – Т. 3. – С. 32–39.

23. Горшков, В. Г. Влияние перестройки круговоротов углерода и фосфора на биосферу // Эволюция круговорота фосфора и эвтрофикация природных вод. – Л. : Наука, 1988. – С. 109–130.

24. Григорьев, А. А. Основы теории физико-географического процесса // Тр. II Всесоюз. геогр. съезда. – М., 1948. – Т. I. – С. 14–28.

25. Грушко Я. М. Вредные неорганические соединения в промышленных сточных водах. – Л. : Химия, 1979. – 160 с.

26. Гутельмахер, Б. Л. Питание зоопланктона / Б. Л. Гутельмахер, А. П. Садчиков, Т. Г. Филиппова // Итоги науки и техники. Общая экология. Биогеоценология. Гидробиология. – М. : ВИНТИ, 1988. – 156 с.

27. Даувальтер, В. А. Закономерности распределения концентраций тяжелых металлов в донных отложениях в условиях загрязнения и закисле-

ния озер (на примере Кольского Севера) : дис. ... канд. геогр. наук. – СПб. : Ин-т озероведения, 1994. – 231 с.

28. Даувальтер, В. А. Концентрации тяжелых металлов в донных отложениях озер Кольского полуострова как индикатор загрязнения водных экосистем // Проблемы химического и биологического мониторинга экологического состояния водных объектов Кольского Севера. – Апатиты : Изд-во КНЦ РАН, 1995. – С. 24–35.

29. Даувальтер, В. А. Загрязнение донных отложений водосбора реки Пасвик тяжелыми металлами // Геоэкология. – 1997. – № 6. – С. 43–53.

30. Даувальтер В. А. Концентрации металлов в донных отложениях закисленных озер // Водные ресурсы. – 1998а. – Т. 25, № 3. – С. 358–365.

31. Даувальтер, В. А. Тяжелые металлы в донных отложениях озерно-речной системы озеро Инари – река Пасвик // Водные ресурсы. – 1998б. – Т. 25, № 4. – С. 494–500.

32. Даувальтер, В. А. Закономерности осадконакопления в водных объектах Европейской Субарктики (природоохранные аспекты проблемы) : автореф. дис. ... д-ра геогр. наук. – М.: Ин-т водных проблем РАН, 1999. – 52 с.

33. Даувальтер, В. А. Оценка экологического состояния поверхностных вод Севера: седиментологический подход // Антропогенное воздействие на природу Севера и его экологические последствия. – Апатиты : Изд-во КНЦ РАН, 1999. – С. 212–227.

34. Даувальтер, В. А. Оценка токсичности металлов, накопленных в донных отложениях озер // Водные ресурсы. – 2000. – Т. 27, № 4. – С. 469–476.

35. Даувальтер, В. А. Факторы формирования химического состава донных отложений : учеб. пособие по дисциплине "Геохимия окружающей среды" для направления 511100 "Экология и природопользование". – Мурманск : Изд-во МГТУ, 2002. – 76 с.

36. Даувальтер В.А. Химический состав донных отложений субарктического озера под влиянием горной металлургии // Изв. АН. Серия географическая. – 2002. – № 4. – С. 65–73.

37. Даувальтер, В. А. Влияние воздушных выбросов Воркутинского промышленного района на химический состав озерных донных отложений // Водные ресурсы. – 2004. – Т. 31, № 6. – С. 721–725.

38. Даувальтер, В. А. Исследование физического и химического состава донных отложений при оценке экологического состояния водоемов : учеб. пособие по дисциплине "Геохимия окружающей среды" для направления

511100 "Экология и природопользование" и специальности 013600 "Геоэкология". – Мурманск : Изд-во МГТУ, 2006а. – 84 с.

39. Даувальтер, В. А. Оценка экологического состояния поверхностных вод по результатам исследований химического состава донных отложений : учеб. пособие по дисциплине "Геохимия окружающей среды" для направления 511100 "Экология и природопользование" и специальности 013600 "Геоэкология". – Мурманск : Изд-во МГТУ, 2006б. – 88 с.

40. Даувальтер, В. А. Халькофильные элементы (Hg, Cd, Pb, As) в донных отложениях водных объектов водосбора Белого моря в пределах Кольского полуострова // Геохимия. – 2006в. – № 2. – С. 237–240.

41. Даувальтер, В. А. Геохимия редкоземельных элементов в озере Имандра, Мурманская область / В. А. Даувальтер, Т. И. Моисеенко, И. В. Родюшкин // Геохимия. – 1999. – № 4. – С. 376–383.

42. Даувальтер, В. А. Миграция и круговорот серы в субарктическом озере Имандра, загрязняющимся стоками горно-металлургического производства / В. А. Даувальтер [и др.] // Геохимия. – 1999. – № 6. – С. 626–636.

43. Даувальтер, В. А. Накопление тяжелых металлов в оз. Имандра в условиях его промышленного загрязнения / В. А. Даувальтер [и др.] // Водные ресурсы. – 2000. – Т. 27, № 3. – С. 313–321.

44. Даувальтер, В. А. Влияние стоков горнорудных предприятий на содержание халькофильных элементов в Умбозере (Мурманская область) / В. А. Даувальтер, Н. А. Кашулин // Инженерная экология. – 2007. – № 5. – С. 36–47.

45. Даувальтер, В. А. Условия образования железо-марганцевых конкреций в донных отложениях озер в пределах Балтийского кристаллического щита / В. А. Даувальтер, Б. П. Ильяшук // Геохимия. – 2007. – № 6. – С. 680–684.

46. Денисов, Д. Б. Долговременные изменения состояния субарктических водоемов в условиях антропогенной нагрузки (по данным диатомового анализа) / Д. Б. Денисов [и др.] // Биология внутренних вод. – 2006. – № 1. – С. 24–30.

47. Денисова, А. И. Донные отложения водохранилищ и их влияние на качество воды / А. И. Денисова [и др.]. – Киев : Наук. думка, 1986. – 162 с.

48. Евсеев, А. В. Эколого-географические особенности природной среды районов Крайнего Севера России / А. В. Евсеев, Т. М. Красовская. – Смоленск : Изд-во Смоленского гос. ун-та, 1996. – 232 с.

49. Евтюгина, З. А. О формировании ионного состава природных вод в условиях аэротехногенного загрязнения // Проблемы охраны окружающей среды Севера : тез. докл. науч. конф., Мурманск, 15–17 февраля 1990 г. – Мурманск, 1990. – С. 85–86.

50. Ежегодники качества поверхностных вод и эффективности проведения водоохраных мероприятий на территории деятельности Мурманск-гидромета. – Мурманск, 1960–1999.

51. Ершова, Е. Ю. Тяжелые металлы в донных отложениях Куйбышевского водохранилища / Е. Ю. Ершова [и др.] // Водные ресурсы. – 1996. – Т. 23, № 1. – С. 59–65.

52. Зверева, О. С. Особенности биологии главных рек Коми АССР. – Л. : Наука, 1969. – 275 с.

53. Зырин, Н. Г. Использование методов проростков для определения подвижности микроэлементов в почвах и оценки химических методов / Н. Г. Зырин, Г. П. Стоилов // Агрохимия. – 1964. – № 7. – С. 83–92.

54. Зырин, Н. Г. Еще раз о возможности использования метода проростков для определения подвижности микроэлементов в почвах / Н. Г. Зырин, Г. П. Стоилов // Агрохимия. – 1965. – № 6. – С. 119–128.

55. Инкина, Г. А. Агрегативность бактерий в воде озер Нарочанской группы // Биологические ресурсы водоемов бассейна Балтийского моря : материалы 22-й Науч. конф. по изучению водоемов Прибалтики. – Вильнюс, 1987а. – С. 66–67.

56. Инкина, Г. А. Бактерии, ассоциированные с частицами взвеси и бактериальные микроколонии в воде озер // Тр. Зоол. ин-та АН СССР. – 1987б. – Т. 165. – С. 126–135.

57. Исаченко, А. Г. Основы ландшафтоведения и физико-географического районирования. – М., 1965.

58. Исследование механизмов реагирования биоценозов и их роли в восстановлении экосистем : отчет о НИР : 9-96-2026 / Ин-т проблем промышленной экологии КНЦ РАН ; рук. Яковлев В. А.; исполн. : Шаров А. Н., Вандыш О. И. – Апатиты, 1997. – 33 с.

59. Казанский, Ю. П. Седиментология. – Новосибирск : Наука, 1976. – 271 с.

60. Казанский, Ю. П. Введение в теорию осадконакопления. – Новосибирск : Наука, 1983. – 223 с.

61. Калесник С. В. Основы общего землеведения. – М. ; Л., 1947. – 254 с.

62. Кашулин, Н. А. Реакция сиговых рыб на загрязнение субарктических водоемов тяжелыми металлами : автореф. дис. ... канд. биол. наук (03.00.10). – М., 1994. – 25 с.

63. Кашулин, Н. А. Рыбы пресных вод Субарктики как биоиндикаторы техногенного загрязнения / Н. А. Кашулин, А. А. Лукин, П.-А. Амундсен. – Апатиты : Изд-во КНЦ РАН, 1999. – 142 с.

64. Кашулин, Н. А. Антропогенные изменения лотических экосистем Мурманской области. Часть 1: Ковдорский район / Н. А. Кашулин [и др.]. – Апатиты : Изд-во КНЦ РАН, 2005. – 234 с.

65. Кашулин, Н. А. Антропогенные изменения лотических экосистем Мурманской области. Часть 2: Озерно-речная система реки Чуна в условиях аэротехногенного загрязнения / Н. А. Кашулин [и др.]. – Апатиты : Изд-во КНЦ РАН, 2007. – 238 с.

66. Кашулин, Н. А. Самоочищающая способность техногенно-трансформированного заполярного водоема (оз. Нюдъявр, Мурманская область) / Н. А. Кашулин, С. С. Сандимиров, В. А. Даувальтер // Инженерная экология. – 2007. – № 4. – С. 45–63.

67. Киселев, А. А. Гигант в Хибинах / А. А. Киселев, А. И. Краснобаев, А. В. Барабанов. – Мурманск : Кн. изд-во, 1981. – 196 с.

68. Кленова, М. В. Геология морей. – М. : Учпедгиз, 1948. – 182 с.

69. Ковальский, В. В. Геохимическая экология. – М. : Наука, 1974. – 269 с.

70. Крючков, В. В. Аэротехногенное воздействие на экосистемы Кольского Севера / В. В. Крючков, Т. Д. Макарова. – Апатиты : Изд-во КНЦ, 1989. – 96 с.

71. Кузнецов С.И. Микрофлора озер и ее геохимическая деятельность. – Л. : Наука, 1970. – 440 с.

72. Линник, П. Н. Донные отложения водоемов как потенциальный источник вторичного загрязнения водной среды соединениями тяжелых металлов // Гидробиол. журн. – 1999. – Т. 35, № 2. – С. 97–109.

73. Линник, П. Н. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах / П. Н. Линник, Б. И. Набиванец. – Л. : Гидрометеоздат, 1986. – 270 с.

74. Лисицын, А. П. Осадкообразование в океанах. – М., 1974. – 438 с.

75. Лисицын, А. П. Процессы океанской седиментации. – М., 1974. – 438 с.

76. Ломтадзе, В. Д. Инженерная геология. Инженерная петрология. – Л. : Недра, 1970. – 528 с.

77. Ломтадзе, В. Д. Инженерная геология. Инженерная петрология. – 2-е изд., перераб. и доп. – Л. : Недра, 1984. – 511 с.

78. Лукин, А. А. Распределение тяжелых металлов, алюминия и нефтепродуктов в донных отложениях и рыбах бассейна реки Печоры / А. А. Лукин, В. А. Даувальтер // Биология внутренних вод. – 1997. – № 2. – С. 70–78.

79. Лукин, А. А. Влияние азротехногенного загрязнения на водосборный бассейн озер Субарктики и рыб / А. А. Лукин [и др.] // Экология. – 1998. – № 2. – С. 109–115.

80. Лукин, А. А. Экосистема реки Печоры в современных условиях / А. А. Лукин, В. А. Даувальтер, А. П. Новоселов. – Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2000. – 192 с.

81. Макарова, Т. Д. Комплексный эколого-географический прогноз состояния природной среды Кольского полуострова / Т. Д. Макарова, Н. Е. Раткин. – Апатиты : Изд-во КНЦ РАН, 1991. – 40 с.

82. Малиновский, Д. Н. Геохимические особенности эксплуатации хибинских апатитонепелиновых месторождений. II. Распределение металлов в донных отложениях водных объектов / Д. Н. Малиновский, В. А. Даувальтер // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. – 2002. – № 1. – С. 32–38.

83. Мартин, Р. Бионеорганическая химия токсичных ионов металлов // Некоторые вопросы токсичности ионов металлов. – М. : Мир, 1993. – С. 25–61.

84. Метелев, В. В. Водная токсикология / В. В. Метелев, А. И. Канаев, Н. Г. Дзасохова. – М., 1971. – 248 с.

85. Методические указания по определению загрязняющих веществ в морских донных отложениях / под ред. С. Г. Орадовского. – М. : Гидрометеониздат, 1979. – № 43. – 39 с.

86. Моисеенко, Т. И. Закисление и загрязнение тяжелыми металлами поверхностных вод Кольского Севера. – Апатиты : Изд-во КНЦ РАН, 1991. – 48 с.

87. Моисеенко, Т. И. Эколого-токсикологические основы нормирования антропогенных нагрузок на водоемы Субарктики (на примере Кольского Севера) : дис. ... д-ра биол. наук. – Апатиты : Изд-во КНЦ РАН, 1992. – 334 с.

88. Моисеенко, Т. И. Закисление поверхностных вод Кольского Севера: Критические нагрузки и их превышения // Водные ресурсы. – 1996. – Т. 23, № 2. – С. 200–210.

89. Моисеенко, Т. И. Теоретические основы нормирования антропогенных нагрузок на водоемы Субарктики. – Апатиты : Изд-во КНЦ, 1997. – 261 с.

90. Моисеенко, Т. И. Оценка экологической опасности в условиях загрязнения вод металлами // *Водные ресурсы*. – 1999. – Т. 26, № 2. – С. 186–197.

91. Моисеенко, Т. И. Антропогенные преобразования водных экосистем Кольского Севера / Т. И. Моисеенко, В. А. Яковлев. – Л. : Наука, 1990. – 220 с.

92. Моисеенко Т. И., Лукин А. А., Кашулин Н. А. Сиг – как тест-объект для биоиндикации качества вод озер Крайнего Севера // *Современные проблемы сиговых рыб*. – Владивосток, 1991. – С. 213–224.

93. Моисеенко, Т. И. Изменение химического состава поверхностных вод Кольского Севера под влиянием кислых осадков / Т. И. Моисеенко, Н. В. Петрова // *Эколого-географические проблемы Кольского Севера*. – Апатиты : Изд-во КНЦ РАН, 1992. – С. 36–46.

94. Моисеенко, Т. И. Формирование качества вод и донных отложений в условиях антропогенных нагрузок на водоемы арктического бассейна (на примере Кольского Севера) / Т. И. Моисеенко, И. В. Родюшкин, В. А. Даувальтер, Л. П. Кудрявцева. – Апатиты : Изд-во КНЦ РАН, 1996. – 263 с.

95. Моисеенко, Т. И. Геохимическая миграция элементов в субарктическом водоеме (на примере озера Имандра) / Т. И. Моисеенко, В. А. Даувальтер, И. В. Родюшкин. – Апатиты : Изд-во КНЦ, 1997а. – 127 с.

96. Моисеенко, Т. И. Горные озера как маркеры загрязнения воздуха / Т. И. Моисеенко, В. А. Даувальтер, Л. Я. Каган // *Водные ресурсы*. – 1997б. – Т. 24, № 5. – С. 600–608.

97. Моисеенко, Т. И. Механизмы круговорота природных и антропогенных металлов в поверхностных водах Субарктики / Т. И. Моисеенко, В. А. Даувальтер, И. В. Родюшкин // *Водные ресурсы*. – 1998. – Т. 25, № 2. – С. 231–243.

98. Моисеенко, Т. И. Палеоэкологическая реконструкция антропогенной нагрузки / Т. И. Моисеенко [и др.] // *ДАН*. – 2000. – Т. 370, № 1. – С. 115–118.

99. Моисеенко, Т. И. Антропогенные модификации экосистемы озера Имандра / Т. И. Моисеенко, [и др.] ; под ред. Т. И. Моисеенко. – М. : Наука, 2002. – 487 с.

100. Мур, Дж. В. Тяжелые металлы в природных водах / Дж. В. Мур, С. Рамамурги. – М. : Мир, 1987. – 285 с.

101. Нахшина, Е. П. Микроэлементы в водохранилищах Днепра. – Киев : Наук. думка, 1983. – 158 с.



102. Нахшина, Е. П. Тяжелые металлы в системе "вода – донные отложения" водоемов (обзор) // Гидробиол. журн. – 1985. – Т. 21, № 2. – С. 80–90.

103. Нахшина, Е. П. Баланс микроэлементов (тяжелых металлов) в водохранилищах Днепровского каскада / Е. П. Нахшина [и др.]. – Киев : Наук. думка, 1985. – 40 с.

104. Нахшина, Е. П. Формы нахождения тяжелых металлов в донных отложениях водохранилищ Днепра. I. Марганец / Е. П. Нахшина, В. П. Белоконь // Гидробиол. журн. – 1990. – Т. 26, № 1. – С. 76–81.

105. Нахшина, Е. П. Распределение тяжелых металлов в донных отложениях водохранилищ Днепра / Е. П. Нахшина, В. П. Белоконь // Водные ресурсы. – 1991. – № 5. – С. 86–93.

106. Никаноров, А. М. Биомониторинг тяжелых металлов в пресноводных экосистемах / А. М. Никаноров, А. В. Жулидов, А. Д. Покаржевский. – Л. : Гидрометеиздат, 1985. – 144 с.

107. Никаноров, А. М. Биомониторинг металлов в пресноводных экосистемах / А. М. Никаноров, А. В. Жулидов. – Л. : Гидрометеиздат, 1991. – 312 с.

108. Новиков Б.И. Донные отложения днепровских водохранилищ. – Киев: Наук. думка, 1985. – 172 с.

109. Озера различных ландшафтов Кольского полуострова.– Л. : Наука, 1974. – Ч. I. – 283 с.

110. Озера различных ландшафтов северо-запада СССР.– Л. : Наука, 1968. – Ч. I. – 346 с.

111. Остапеня, А. П. Детрит и его роль в водных экосистемах // Общие основы изучения водных экосистем. – Л., 1979. – С. 257–271.

112. Остапеня, А. П. Детрит в водных экосистемах // Тез. докл. 5-го Съезда Всесоюзн. гидробиол. об-ва. – Куйбышев, 1986. – Ч. 1. – С. 205–206.

113. Остапеня, А. П. Сестон и деструкционные процессы в евтрофном озере / А. П. Остапеня, Н. В. Дубков // Круговорот вещества и энергии в водоемах : тез. докл. 5-го Всесоюз. лимнол. совещ. – Иркутск, 1981. – Ч. 1. – С. 27–28.

114. Павельева, Е. Б. Вертикальное распределение, сезонная динамика сестона и роль детрита в экосистеме оз. Дальнего // Гидробиол. журн. – 1974. – Т. 10, № 3. – С. 20–24.

115. Петрова, И. В. Уровень загрязнения донных отложений р. Волхов и побережья Ладожского озера // Сб. науч. тр. ГосНИОРХ. – 1988. – Вып. 285. – С. 51–66.

116. Петрова, И. В. Влияние дноуглубительных работ на состав донных отложений озера Белого // Сб. науч. тр. ГосНИОРХ. – 1990. – Вып. 313. – С. 162–168.

117. Петрова, И. В. Ртуть, кадмий и свинец в сестоне реки Волхов, Ладожского озера и реки Невы / И. В. Петрова, В. В. Свиридов // Сб. науч. тр. ГосНИОРХ. – 1988. – Вып. 285. – С. 67–74.

118. Печников А. В. Поступление и распределение тяжелых металлов в пределах охраняемых природных комплексов : автореф. дис. ... канд. хим. наук. – М. : Изд-во хим.-технол. ун-та, 1998. – 20 с.

119. Польшов, Б. Б. Кора выветривания. – Л., 1934. – Ч. I. – 273 с.

120. Приймаченко, А. Д. Фитопланктон и первичная продукция Днепра и днепровских водохранилищ. – Киев: Наук. думка, 1981. – 278 с.

121. Раткин, Н. Е. Роль снежного покрова в загрязнении ландшафтов Мурманской области / Н. Е. Раткин, Т. Д. Макарова // Эколого-географические проблемы Кольского Севера. – Апатиты : Изд-во КНЦ РАН, 1992. – С. 20–35.

122. Россолимо, Л. Л. Основы типизации озер и лимнологического районирования // Накопление вещества в озерах. – М. : Наука, 1964. – С. 5–47.

123. Россолимо, Л. Л. Изменение лимнических экосистем под воздействием антропогенного фактора. – М. : Наука, 1977. – 205 с.

124. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши. Определение нефтепродуктов в воде и донных отложениях / под ред. А. Д. Семенова. – Л. : Гидрометеоздат, 1977. – 540 с.

125. Сагт, Ю. Е. Геохимия окружающей среды / Ю. Е. Сагт, Б. А. Ревич, Е. П. Янин [и др.]. – М. : Недра, 1990. – 335 с.

126. Сафронов, Н. И. Основы геохимических методов поисков рудных месторождений. – Л. : Недра, 1971. – 296 с.

127. Семенович, Н. И. Донные отложения Ладожского озера. – М. ; Л. : Наука, 1966. – 124 с.

128. Семенович, Н. И. Донные отложения Онежского озера. – Л. : Наука, 1973. – 104 с.

129. Сергеева, Л. В. Геохимическая характеристика некоторых озерных ландшафтов северо-запада // Озера различных ландшафтов северо-запада СССР. – Л. : Наука, 1968. – Ч. I. – С. 34–58.

130. Сергеева, Л. В. Миграция группы микроэлементов в двух различных ландшафтах Кольского полуострова // Озера различных ландшафтов Кольского полуострова. – Л. : Наука, 1974. – Ч. I. – С. 50–77.

131. Сергеева, Л. В. Распределение валовых и подвижных форм органического вещества и биогенных элементов в донных отложениях озер // Трансформация органического вещества и биогенных веществ при антропогенном эвтрофировании озер. – Л. : Наука, 1989. – С. 32–45.

132. Сидоренко, Г. И. Никель (гигиенические аспекты охраны окружающей среды) / Г. И. Сидоренко, А. И. Ицкова. – М. : Медицина, 1980. – 176 с.

133. Справочники и руководства № 13 / ЮНЕСКО. – 1984. – 34 с.

134. Страхов, Н. М. О сравнительно-литологическом направлении и его ближайших задачах // Бюлл. Моск. об-ва испытателей природы, Отделение геологии. – 1945. – № 3–4.

135. Страхов, Н. М. Типы распределения рассеянных содержаний элементов // Геохимия. – 1956. – № 6. – С. 28–39.

136. Страхов, Н. М. Основы теории литологии. – М. : Изд-во АН СССР, 1961. – Т. I. – 212 с.

137. Страхов, Н. М. Основы теории литологии. – М. : Изд-во АН СССР, 1962. – Т. II. – 572 с.

138. Страхов, Н. М. Типы литогенеза и их эволюция в истории Земли. – М., 1963. – 550 с.

139. Страхов, Н. М. К теории геохимического процесса в гумидных зонах // Геохимия осадочных пород и руд. – М. : Недра, 1968. – С. 102–133.

140. Страхов, Н. М. Развитие литогенетических идей в России и СССР. – М. : Наука, 1971. – 357 с.

141. Страхов, Н. М. Образование осадков в современных водоемах / Н. М. Страхов [и др.]. – М. : Изд-во АН СССР, 1954. – 792 с.

142. Таргульян, В. О. Геохимия ортоэлювия холодных гумидных областей (тундровых и северо-таежных ландшафтов) // Геохимия ландшафта. – М. : Наука, 1967. – С. 43–57.

143. Тарновский, А. А. Геохимия донных отложений современных озер. – Л. : Изд-во ЛГУ, 1980. – 172 с.

144. Тейт, Р. Органическое вещество и почвы: Биологические и экологические аспекты. – М. : Мир, 1991. – 400 с.

145. Федорова, Е. И. Характеристика железорудных озер Кольского полуострова // Накопление вещества в озерах. – М. : Наука, 1964. – С. 59–77.

146. Хлопцева, Е. В. Оценка геоэкологического состояния водосбора р. Нерута, Ненецкий автономный округ / Е. В. Хлопцева, В. А. Даувальтер // Вестн. Воронеж. ун-та. Геология. – 2006. – № 1. – С. 226–230.

147. Хрусталеv, Ю. П. Закономерности современного осадконакопления в Северном Каспии. – Ростов н/Д : Изд-во РГУ, 1978. – 208 с.
148. Хрусталеv, Ю. П. Седиментогенез во внутриконтинентальных морях аридной зоны : автореф. дис. ... д-ра геол.-мин. наук. – М., 1986. – 51 с.
149. Хрусталеv, Ю. П. Закономерности осадконакопления во внутриконтинентальных морях аридной зоны. – Л. : Наука, 1989. – 264 с.
150. Хрусталеv, Ю. П. Основные проблемы геохимии седиментогенеза в Азовском море. – Апатиты : Изд-во КНЦ РАН, 1999. – 247 с.
151. Чижиков, В. В. Гидрохимия и донные отложения озера Имандра под влиянием техногенного загрязнения // Экосистемы озера Имандра под влиянием техногенного загрязнения. – Апатиты : Изд-во КФАН СССР, 1980. – С. 24–64.
152. Шилькрот Г.С. Типологические изменения режима озер в условиях культурных ландшафтов. – М.: Наука, 1979. – 168 с.
153. Ackermann, F. Monitoring of heavy metals in coastal and estuarine sediments – a question of grain size:  $<20 \mu\text{m}$  versus  $<60 \mu\text{m}$  / F. Ackermann, H. Bergmann, U. Schleichert // Environ. Technol. Lett. – 1983. – Vol. 4. – P. 317–328.
154. Adams, W. J. Sediment quality and aquatic life assessment / W. J. Adams, R. A. Kimerle, J. W. Barnet // Environ. Sci. Technol. – 1992. – Vol. 26, No 10. – P. 1865–1875.
155. Ahl, T. Svenska vattenkvalitet- skriterier- eutrofierande amnen / T. Ahl, T. Wiederholm // SNV PM 918. – Uppsala, 1977. – 32 p.
156. Alhonen, P. Heavy metal load of Lake Iidesjarvi as reflected in its sediments // Aqua Fennica. – 1986. – Vol. 16, No 1. – P. 11–16.
157. Appleby, P. G. The calculation of the  $^{210}\text{Pb}$  dates assuming a constant rate of supply of unsupported  $^{210}\text{Pb}$  to sediments / P. G. Appleby, F. Oldfield // Catena. – 1978. – Vol. 5. – P. 1–8.
158. Appleby, P. G.  $^{210}\text{Pb}$  dating by low background gamma counting / P. G. Appleby et al. // Hydrobiol. – 1986. – Vol. 141. – P. 21–27.
159. Aston, S. Mercury in lake sediments: a possible indicator of technological growth / S. Aston et al. // Nature (London). – 1973. – Vol. 241. – P. 450–451.
160. Axelsson, V. A gravity corer with a simple valve system / V. Axelsson, L. Håkanson // J. Sediment. Petrol. – 1978. – Vol. 48. – P. 630–633.
161. Baccini, P. Untersuchungen uber den Schwermetallhaushalt in Seen / Eidgenossische Technische Hochschule. – Zurich : Separatum, 1976. – No 615. – 16 s.

162. Banat, K. Schwermetalle in sedimenten von Donau, Rhein, Ems, Weser, und Elbe im bereich der Bundesrepublik Deutschland / K. Banat, U. Förstner, G. Müller // *Naturwissenschaften*. – 1972. – S. 525–528.

163. Baron, J. Sediment diatom and metal stratigraphy from Rocky Mountain lakes with special reference to atmospheric deposition / J. Baron, S. A. Norton, D. R. Beeson, R. Herrmann // *Can. J. Fish Aquatic Sci.* – 1986. – Vol. 43. – P. 1350–1362.

164. Battelle Washington Operations. Sediment quality criteria development workshop, Nov. 28-30, 1984. – Washington, 1985. – 25 p.

165. Beeson, R. The use of fine fractions of stream sediments in geochemical exploration in arid and semi-arid terrains // *Geochem. Explorat.* – 1984. – Vol. 22. – P. 119–132.

166. Beijer, K. Svenska vattenkvalitets kriterier- metaller / K. Beijer, B.-E. Bengtsson, A. Jernelov, A. Laverskog, G. Lithner, T. Westermark // *IVL Rapport B398*. – Stockholm, 1977. – 24 p.

167. Bowen, H. J. M. Trace elements in Biochemistry. – London : Academic Press, 1966. – 274 p.

168. Bradley, R. W. Heavy metals in fish from a series of metal-contaminated lakes near Sudbery, Ontario / R. W. Bradley, J.R. Morris // *Water, Air and Soil Pollut.* – 1986. – Vol. 27. – P. 341–357.

169. Brusle, J. Effects of heavy metals on eels, *Anguilla sp. Aquat* // *Living Resour.* – 1990. – Vol. 3, No. 2. – P. 131–141.

170. Bunzl, K. Kinetics of ion exchange in soil organic matter IV, adsorption and desorption of  $Pb^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Cd^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$  and  $Ca^{+2}$  by peat / K. Bunzl, W. Schmidt, B. Sanson // *Soil Sci.* – 1976. – Vol. 27. – P. 32–41.

171. Burman, J.-O. Metaborate digestion procedure for inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy / J.-O. Burman, C. Ponter, K. Boström // *Anal. Chem.* – 1978. – Vol. 50. – P. 679–680.

172. Buser, W. Differenzierung von mangan (II)-manganit und  $\delta$ - $MnO_2$  durch oberflächenmessung nach Brunauer-Emmet-Teller / W. Buser, F. Graf // *Helvetica Chimica Acta*. – 1955. – Vol. 38. – P. 830–842.

173. Calmano W., Ahlf W., Förstner U. Study of metal sorption/desorption processes on competing sediment components with a multichamber device // *Environ. Geol. Water Sci.* – 1988. – Vol. 11. – P. 77–84.

174. Calmano, W. Sediment quality assessment: chemical and biological approaches / W. Calmano, W. Ahlf, U. Förstner // *Sediments and toxic sub-*

stances – Environmental effects and Ecotoxicity / W. Calmano, U. Förstner (eds.). – Berlin : Springer-Verlag, 1996. – P. 1–35.

175. Cameron, E. Geochemical methods of exploration for massive sulphide mineralization in the Canadian shield // *Geochemical Exploration* / I. Elliott, W. Fletcher (eds.). – Vancouver, 1974. – P. 21–49.

176. Campbell, P. G. C. Acid deposition: Effects on geochemical cycling and biological availability of trace elements / P. G. C. Campbell, P. M. Stokes, J. N. Galloway ; Subgroup on metals of the Tri-Academy Commission on Acid Deposition. – Washington, DC : National Academy Press, 1985. – 183 p.

177. Campbell, P. G. C. Biologically available metals in sediments / P. G. C. Campbell, A. G. Lewis, P. M. Chapman, A. A. Crowder, W. K. Fletcher, B. Imber, S. N. Luoma, P. M. Stokes, M. Winfrey // *National Res. / Council of Canada, Publication No. NRCC 27694*. – 1988. – 298 p.

178. Campbell, P. G. C. Biological availability of metals in sediments: analytical approaches / P. G. C. Campbell, A. Tessier // *Heavy Metals in the Environment* / J.-P. Vernet (ed.). – Geneva : CEP Consultant Ltd. ; Edinburgh, 1989. – Vol. 1. – P. 516–525.

179. Cato, J. Recent sedimentological and geochemical conditions and pollution problems in two marine areas in south-western Sweden // *Striae*. – 1977. – 6 p.

180. Chapman, P. M. Four independent approaches to development sediment quality criteria yield similar values for model contaminants / P. M. Chapman, R. C. Barrick, J. M. Neff, R. C. Swartz // *Environ. Toxicol. Chem.* – 1987. – Vol. 6. – P. 723–725.

181. Charles, D. F. Paleolimnological evidence for trends in atmospheric deposition of acids and metals. Chapter 9 / D. F. Charles, S. A. Norton // *Environmental Studies Board Report: Monitoring and Assessment of Trends in Acid Deposition* / National Academy of Sciences. – Washington, D.C., 1986. – P. 335–431.

182. Chester, R. A chemical technique for the separation of ferromanganese minerals, carbonate minerals, and adsorbed trace elements from pelagic sediments / R. Chester, M. Hughes // *Chem. Geol.* – 1967. – Vol. 2. – P. 249–262.

183. Chester, R. Average trace element composition of low level marine atmospheric particulates / R. Chester, J. Stoner // *Nature (London)*. – 1975. – Vol. 246. – P. 138–139.

184. Coker, W. B. Lake sediment geochemistry applied to mineral exploration / W. B. Coker, E. H. Hornbrook, E. M. Cameron // *Geophysics and geo-*

chemistry in the search for metallic ores / P. J. Hood (Ed.). – 1979. – Vol. 31. – P. 435–478. – (Geol. Surv. of Can., Econ. Geol. Report).

185. Copeland, R. Mercury in the Lake Michigan environment // Environmental mercury contamination / R. Hartung, B. Dinman (Eds.). – Ann Arbor: Ann Arbor Science Publishers, 1972. – P. 71–76.

186. Cranston, R. E. Geochemical interaction in the recently industrialized Strait of Canso // Transport of Persistent Chemicals in Aquatic Ecosystems. – Ottawa, 1974. – P. 59–67.

187. Cronan, D. The distribution of elements in metalliferous Pacific sediments collected by the DSDP / D. Cronan, D. Garrett // Nature Phys. Sci. – 1973. – Vol. 242. – P. 88–89.

188. Dauvalter, V. Concentrations of heavy metals in superficial lake sediments of Pechenga district, Murmansk region, Russia // Vatten. – 1992. – Vol. 48, No. 2. – P. 141–145.

189. Dauvalter, V. Heavy metals in lake sediments of the Kola Peninsula, Russia // Sci. Total Environ. – 1994. – Vol. 158. – P. 51–61.

190. Dauvalter, V. Influence of pollution and acidification on metal concentrations in Finnish Lapland lake sediments // Water, Air and Soil Pollution. – 1995. – Vol. 85. – P. 853–858.

191. Dauvalter, V. Heavy metal accumulation in lake sediments of Kola Peninsula as an index of ecological state of freshwater ecosystems // Environmental Geology and Land-Use Planning. – Granada, 1996. – P. 303–307.

192. Dauvalter, V. Metal concentrations in sediments in acidifying lakes in Finnish Lapland // Boreal Environment Res. – 1997. – Vol. 2. – P. 369–379.

193. Dauvalter, V. Impact of mining and refining on the distribution and accumulation of nickel and other heavy metals in sediments of subarctic lake Kuetsjärvi, Murmansk region, Russia // J. Environmental Monitoring. – 2003. – Vol. 5 (2). – P. 210–215.

194. Dauvalter V. Acidification effects on metal concentrations in lake sediments // Acid Snow and Rain. – Niigata University, Niigata, Japan, 1997. – P. 392–397.

195. Dauvalter, V. Heavy metal concentrations in lake sediments as an index of freshwater ecosystem pollution // Disturbance and recovery in Arctic lands; an ecological perspective / R. M. M. Crawford (ed.). – Dordrecht, the Netherlands : Kluwer Academic Publishers, 1997. – P. 333–351.

196. Dauvalter, V. Heavy metal concentrations in sediments and assessment of ecological conditions in the largest lakes of Northern Fennoscandia – Lakes Imandra and Inari // Proc. of the Third Intern. Lake Ladoga Symposium 1999 / A. Peltonen, E. Gronlund and M. Viljanen (eds.) ; University of Joensuu, Publications of Karelian Institute. – 2000, Vol. 129. – P. 187–191.

197. Dauvalter, V. Tendency to acidification of Russian subarctic mountain lakes / V. Dauvalter, T. Moiseenko, L. Kagan // Acid Snow and Rain / Niigata University, Japan. – Niigata, 1997. – P. 457–462.

198. Dauvalter, V. Heavy metals pollution in sediment of the Pasvik River drainage / V. Dauvalter, S. Rognerud // Chemosphere. – 2001. – Vol. 42, No 1. – P. 9–18.

199. Davis, A. Lake acidification: its effects on lead in the sediment of two Adirondack lakes / A. Davis, J. N. Galloway, D. K. Nordstrom // Limnol. Oceanogr. – 1982. – Vol. 27. – P. 163–167.

200. Di Toro, D. M. Technical basis for establishing sediment quality criteria for nonionic organic chemicals using equilibrium partitioning / D. M. Di Toro, C. S. Zarba, D. J. Hansen, R. C. Swartz, C. E. Cowan, S. P. Pavlou, H. E. Allen, N. A. Thomas, P. R. Paquin // Environ. Toxicol. Chem. – 1991. – Vol. 10. – P. 1541–1583.

201. Diks, D. Correlation of copper distribution in a freshwater-sediment system to bioavailability / D. Diks, H. Allen // Bull. of Environ. Contamin. Toxicol. – 1983. – Vol. 30. – P. 37–43.

202. Dikson, W. Acidification of Lakes and Streams in Northern Sweden. Effects of air pollutants and acidification in combination with climatic factors in forests, soils and waters in Northern Fennoscandia // Nord. – 1990. – Vol. 20. – P. 94–99.

203. Dillon, P. J.  $^{210}\text{Pb}$  fluxes in acidified lakes / P. J. Dillon, P. J. Scholer, R. D. Evans // Sediment and Water Interactions / P. G. Sly (Ed.). – New York : Springer-Verlag. – 1986. – P. 491–499.

204. Dillon, P. J. Trace metal and nutrient accumulation in the sediments of lakes near Sudbury, Ontario / P. J. Dillon, P. J. Smith // Environmental Impacts of Smelters / J. Nriagu (Ed.). – New York : John Wiley & Sons, 1984. – P. 375–416.

205. Drever, J. The geochemistry of natural waters: Englewood Cliffs. – New York : Prentice-Hall Inc., 1982. – 333 p.

206. Duchart, P. Distribution of trace metals in the pore waters of shallow water marine sediments / P. Duchart, S. Calvert, N. Price // Limnol. Oceanogr. – 1973. – Vol. 18. – P. 605–610.



207. Dymond, J. Origin of metalliferous sediments from the Pacific Ocean / J. Dymond, J. Corliss, C. Field, J. Dasch, H. Veeh // *Geol. Socie. Amer. Bull.* – 1973. – Vol. 84. – P. 3355–3372.

208. Edgington, D. N. Records of lead deposition in Lake Michigan sediments since 1800 / D. N. Edgington, J. A. Robbins // *Environ. Sci. Technol.* – 1976. – Vol. 10. – P. 266–274.

209. Edgren, M. Tungmetaller i Malarens och Osternsjons sediment. – Solna: SNV PM, 1978. – Vol. 1018. – P. 15.

210. Edwards, R. T. Sestonic bacteria as a food source for filtering invertebrates in two southeastern blackwater rivers // *Limnol. Oceanogr.* – 1987. – Vol. 32, No 1. – P. 221–234.

211. EPA. Water Quality Criteria 1972. – Washington, DC: Environmental Protection Agency, 1973. – 15 p.

212. Feltz, H. Significance of bottom material data in evaluating water quality // *Contaminants and sediments. V. 1* / R. Baker (Ed.). – Ann Arbor, Mich. : Ann Arbor Science Publishers Inc., 1980. – P. 271–287.

213. Filipek, L. Geochemical association and size partitioning of heavy metals in lacustrine sediments / L. Filipek, R. Owen // *Chem. Geol.* – 1979. – Vol. 26. – P. 105–117.

214. Filipek, L. Factors affecting the partitioning of Cu, Zn, and Pb in boulder coating and stream sediments in the vicinity of a polymetallic sulfide deposit / L. Filipek, T. Chao, J. Carpenter // *Chem. Geol.* – 1981. – Vol. 33. – P. 45–64.

215. Förstner, U. Lake sediments as indicator of heavy-metal pollution // *Naturwissenschaften.* – 1976. – Vol. 63. – P. 465–470.

216. Förstner, U. Metals concentrations in recent lacustrine sediments // *Arch. Hydrobiol.* – 1977. – Vol. 80. – P. 172–191.

217. Förstner, U. Chemical forms of metal enrichment in recent sediments // *Ore genesis* / G. Amstutz et al. (Eds.). – New York : Springer-Verlag, 1982a. – P. 191–199.

218. Förstner, U. Accumulative phases for heavy metals in limnic sediments // *Hydrobiol.* – 1982b. – Vol. 91. – P. 269–284.

219. Förstner, U. Bewertung sedimentbezogener Maßnahmen in ästuar- und Küstengewässern der Bundesrepublik Deutschland // *Wasser und Boden.* – 1990. – Vol. 8/90. – S. 508–512.

220. Förstner, U. Schwermetalle in Flüssen und Seen / U. Förstner, G. Müller. – Berlin : Springer-Verlag, 1974. – 265 s.

221. Förstner, U. *Metal Pollution in the Aquatic Environment* / U. Förstner, G. T. W. Wittmann. – Berlin : Springer-Verlag, 1979. – 210 p.
222. Förstner, U. *Metal Pollution in the Aquatic Environment* / U. Förstner, G. T. W. Wittmann. – 2<sup>nd</sup> revised edition. – N.Y. : Springer-Verlag, 1981. – 486 p.
223. Förstner, U. *Trace metal analyses on polluted sediments* / U. Förstner, W. Salomons. Delft, the Netherlands, 1981. – Vol. 248. – P. 1–13.
224. Förstner, U. *Chemical fractionation of transition elements in Pacific pelagic sediments* / U. Förstner, P. Stoffers // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 1981. – Vol. 45. – P. 1141–1146.
225. Förstner, U. *Studies on the transfer of heavy metals between sedimentary phases with a multi-chamber device: combined effects of salinity and redox variation* / U. Förstner, W. Ahlf, W. Calmano // *Marine Chemistry.* – 1989. – Vol. 28. – P. 145–158.
226. Förstner, U. *Sediment quality objectives and criteria development in Germany* / U. Förstner, W. Ahlf, W. Calmano // *Wat. Sci. Technol.* – 1994. – Vol. 31. – P. 51–60.
227. Fripiat, J. *Etude physicochimique des surfaces des argiles – Les combinaisons de la kaolinite avec des oxides de fer trivalent* / J. Fripiat, M. Gastushe // *Publications de L'Institute National Pour L'Etude Agronomique du Congo, Belge.* – 1952. – Vol. 54. – P. 7–35.
228. Gardner, W. D. *Sedimentation trap dynamics and calibration: A laboratory evaluation* // *Mar. Res.* – 1978. – V. 23. – P. 167–173.
229. Ghosh, K. *Fluorescence excitation spectra and viscosity behavior of fulvic acid and its copper and iron complexes* / K. Ghosh, M. Schnitzer // *Soil Sci. Society Amer.* – 1981. – Vol. 45. – P. 25–29.
230. Gibbs, R. *Mechanisms of trace metal transport in rivers* // *Sci.* – 1973. – Vol. 180. – P. 71–73.
231. Gibbs, R. *Transport phases of transition metals in the Amazon and Yukon Rivers* // *Geolog. Soc. Amer. Bull.* – 1977. – Vol. 88. – P. 829–843.
232. Goldberg, E. *Marine geochemistry I-chemical scavengers of the sea* // *Geol.* – 1954. – Vol. 62. – P. 153–212.
233. Goldberg, E. *Chemistry of Pacific pelagic sediments* / E. Goldberg, G. Arrhenius // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 1958. – Vol. 13. – P. 153–212.
234. Grim, R. *Clay mineralogy.* – N.Y. : McGraw-Hill, 1968. – 596 p.
235. Groot de, A. *Standartization of methods of analysis for heavy metals in sediments* / A. Groot de, K. Zshuppe, W. Salomons // *Hydrobiol.* – 1982. – Vol. 92. – P. 689–695.

236. Gruebel, K. The feasibility of using sequential extraction techniques for arsenic and selenium in soils and sediments / K. Gruebel, J. Davis, J. Leckie // *Soil Sci. Soc. Am. J.* – 1988. – Vol. 52. – P. 390–397.
237. *Guidelines of Lake management / International Lake Environment Committee, Japan.* – 1990. – Vol. 3. – 156 p.
238. Håkanson, L. Kvicksilver i Vanern – nulage och prognos // *SVN PM 563/NLU Rapport 80.* – Uppsala, 1975. – 46 p.
239. Håkanson, L. A bottom sediment trap for recent sedimentary deposits // *Limnol. Oceanogr.* – 1976. – Vol. 21. – P. 170–174.
240. Håkanson, L. Sediments as indicator of contamination – Investigation in the four largest Swedish lakes // *SNN RM 835/NLU Rapport 92.* – Uppsala, 1977. – 27 p.
241. Håkanson, L. An ecological risk index for aquatic pollution control – a sedimentological approach // *Water Res.* – 1980. – Vol. 14. – P. 975–1001.
242. Håkanson, L. Determination of characteristic values for physical and chemical lake sediment parameters // *Water Resour. Res.* – 1981. – Vol. 17. – P. 1625–1640.
243. Håkanson, L. A modified Ponar grab sampler for coarse and consolidated sediments. – Uppsala : Natl. Swed. Environ. Prot. Board, 1982. – 24 p.
244. Håkanson, L. Sediment sampling in different aquatic environments: Statistical aspects // *Water Resour. Res.* – 1984a. – Vol. 20, No 1. – P. 41–46.
245. Håkanson, L. Metals in fish and sediments from River Kolbaksan water system, Sweden // *Arch. Hydrobiol.* – 1984b. – Vol. 101. – P. 373–400.
246. Håkanson, L. Vättern: Recenta sediment och sedimentkemi / L. Håkanson, T. Ahl. – Uppsala : Natl. Swed. Environ. Prot. Board, 1976. – 164 p.
247. Håkanson, L. Principles of lake sedimentology / L. Håkanson, M. Jansson. – Berlin : Springer-Verlag, 1983. – 316 p.
248. Halonen, O. Nutrient analysis method / O. Halonen, H. Tullki, J. Derome // *Metsantutkimuslaitoksen tiedonantoja.* – 1983. – Vol. 121. – P. 1–28.
249. Hamilton-Taylor, J. Depositional fluxes of metals and phytoplankton in Windermere as measured by sediment traps / J. Hamilton-Taylor, M. Willis, C. S. Reynolds // *Limnol. Oceanogr.* – 1984. – Vol. 29, No 4. – P. 695–710.
250. Harding, J. P. C. Zinc, cadmium and lead in water, sediments and submerged plants of the Derwent Reservoir, northern England / J. P. C. Harding, B. A. Whitton // *Water Res.* – 1978. – Vol. 12. – P. 307–316.

251. Hirner, A. Metal-organic associations in sediments – I, comparison of unpolluted recent and ancient sediments and sediments affected by anthropogenic pollution / A. Hirner, K. Kritsotakis, H. Tobschall // *Appl. Geochem.* – 1990. – Vol. 5. – P. 491–506.

252. Hirst, D. The geochemistry of modern sediments from the Gulf of Paria // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 1962. – Vol. 26. – P. 1147–1187.

253. Hoem, K. Precipitation and air chemistry at the Norwegian Background Station / K. Hoem, E. Jorlanger // *NILU TZ: 1/88.* – 1988. – 59 p.

254. Horowitz, A. The geochemistry of sediments from the northern Reykjanes Ridge and the Iceland-Faroes Ridge // *Marine Geology.* – 1974. – Vol. 17. – P. 103–122.

255. Horowitz, A. *A primer on trace metal-sediment chemistry.* – 2<sup>nd</sup> revised edition. – Chelsea, Michigan : Lewis Publishers, 1991. – 136 p.

256. Horowitz, A. The geochemistry of basal sediments from the North Atlantic Ocean / A. Horowitz, C. Cronan // *Marine Geol.* – 1976. – Vol. 20. – P. 205–228.

257. Horowitz, A. The relation of stream sediment surface area, grain size, and composition to trace element chemistry / A. Horowitz, K. Elrick // *Appl. Geochem.* – 1987 – Vol. 2. – P. 437–451.

258. Horowitz, A. Interpretation of bed sediment trace metal data: methods for dealing with grain size effect / A. Horowitz, K. Elrick // *Chemical and biological characterization of sludges, sediments, dredge spoils, and drilling muds* / J. Lichtenberg et al. (Eds.). – Philadelphia, Penn., 1988. – P. 114–128.

259. Hvorstlev, M. J. Subsurface exploration and sampling of soils for civil engineering purposes // U. S. Army Corps of Engineers. *Waterways Experimental Station.* – Vicksburg, Mississippi, 1949. – 33 p.

260. Ilyashuk, B. Chironomid responses to long-term metal contamination: a paleolimnological study in two bays of Lake Imandra, Kola Peninsula, Northern Russia / B. Ilyashuk, E. Ilyashuk, V. Dauvalter // *J. Paleolimnol.* – 2003. – Vol. 30, No 2. – P. 217–230.

261. Irving, H. Order of stability of metal complexes / H. Irving, R. Williams // *Nature (London).* – 1948. – Vol. 162. – P. 746–747.

262. Jackson, M. *Soil chemistry analysis – advanced course.* – Madison, Wis., 1979. – 898 p.

263. Jackson, T. A. A biogeochemical study of heavy metals in lakes and streams, and a proposed method for limiting heavy-metal pollution of natural

waters // Verh. Int. Ver. Theor. Andrew. Limnol. – 1978. – Vol. 20, No 3. – P. 1945–1946.

264. Jenne, E. Controls of Mn, Fe, Co, Ni and Zn concentrations in soils and waters: the significant role of hydrous manganese and iron oxides // Amer. Chem. Soc. – 1968. – Vol. 73. – P. 337–387.

265. Jenne, E. Trace element sorption by sediments and soils – sites and processes // Symposium on molybdenum. V. 2 / W. Chappel, K. Peterson (Eds.). – N. Y. : Marcel-Dekker, 1976. – P. 425–553.

266. Jenne, E. Sediment quality criteria for metals: IV. Surface complexation and acidity constants for modelling cadmium and zinc adsorption onto iron oxides / Office of Water Regulations and Standards, Criteria and Standard Div. – Washington, D.C. : USEPA, 1987.

267. Jenne, E. Sediment collection and processing for selective extraction and for total metal analysis / E. Jenne, V. Kennedy, J. Burchard, J. Ball // Contaminants and sediments. V. 2 / R. Baker (Ed.). – Ann Arbor, Mich. : Ann Arbor Science Publishers Inc., 1980. – P. 169–189.

268. Jensen, S. Biological methylation of mercury in aquatic organisms / S. Jensen, A. Jernelov // Nature (London). – 1969. – Vol. 223. – P. 753–754.

269. Johnson, M. G. Trace element loading to sediments of fourteen Ontario lakes and correlation with concentration in fish // Can. J. Fish. Aquat. Sci. – 1987. – Vol. 44. – P. 3–13.

270. Jonasson, I. Geochemistry of sediment/water interactions of metals, including observations on availability // The fluvial transport of sediment-associated nutrients and contaminants / H. Shear, A. Watson (Eds.). – Windsor, Ontario, 1977. – P. 255–271.

271. Jones, B. The mineralogy and related chemistry of lake sediments / B. Jones, C Bowser // Lakes: chemistry, geology, physics / A. Lerman (Ed.). – N.Y. : Springer-Verlag, 1978. – P. 179–235.

272. JRB-Associates, McLean/Virginia. Background and review document on the development of sediment criteria. – Sept. 30, EPA Contract No 68-01-3688. – 1984. – 32 p.

273. Juntto, S. Air quality and deposition pollutants in Northern Fennoscandia. Effects of air pollutants and acidification in combination with climatic factors in forests, solids and waters in Northern Fennoscandia // Nord. – 1990. – Vol. 20. – P. 13–25.

274. Kashulin, N.A. Impact of airborne pollution on the drainage area of subarctic lakes and fish / N. A. Kashulin, N. E. Ratkin, V. A. Dauvalter, A. A. Lukin // *Chemosphere*. – 2001. – Vol. 42, No 1. – P. 51–59.

275. Kauppi, P. A. Map on sulphurous fallout in Finland. – Helsinki, 1988. – 7 p.

276. Kemp A.L.W., Thomas R.I., Dell C.I., Jaquest J.-M. Cultural impact on the geochemistry of sediments in Lake Erie // *Fish. Res. Bd. Can.* – 1976. – V. 33. – P. 440–462.

277. Kempton, S. Heavy metal removal in primary sedimentation. 2. The influence of metal speciation and particle size distribution / S. Kempton, R. M. Sterritt, J. N. Lester // *Sci. Total Environ.* – 1987. – Vol. 63. – P. 247–258.

278. Kharkar, D. Stream supply of dissolved Ag, Mo, Sb, Se, Cr, Ca, Rb, and Cs to the oceans / D. Kharkar, K. Turekian, K. Bertine // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 1968. – Vol. 33. – P. 285–298.

279. Kononova, M. Soil organic matter. – 2<sup>nd</sup> edition. – N. Y. : Pergamon Press, 1966. – P. 377–419.

280. Krauskopf, K. Factors controlling the concentration of thirteen rare metals in sea water // *Geoch. Cosmoch. Acta.* – 1956. – Vol. 2. – P. 1–22.

281. Kuenen, Ph. Geological conditions of sedimentation // *Chemical oceanogr.* / J. Riley, G. Skirrow (eds.) – N. Y. : Academic Press, 1965. – Vol. 2. – P. 1–22.

282. Lee, G. Role of hydrous metal oxides in the transport of heavy metals in the environment // *Heavy metals in the aquatic environment* / P. Krenkel (ed.). – N. Y. : Pergamon Press, 1975. – P. 137–147.

283. Les, A. Toxicity and binding of copper, zinc, and cadmium by the blue-green algae, *Chroococcus parisi* / A. Les, R. W. Walker // *Water, Air and Soil Pollut.* – 1984. – Vol. 23, No 2. – P. 129–139.

284. Lukin, A. Assessment of copper-nickel industry impact on a subarctic lake ecosystem / A. Lukin, V. Dauvalter, N. Kashulin, V. Yakovlev, A. Sharov, O. Vandysch // *The Science of the Total Environment*. – 2003. – Vol. 306. – P. 73–83.

285. Lush, D. L. The formation of particles in freshwater leachates of dead leaves / D. L. Lush, H. B. N. Hynes // *Limnol. Oceanogr.* – 1973. – Vol. 18. – P. 968–977.

286. Lush, D.L. Particulate and dissolved organic matter in a small partly forested Ontario stream / D. L. Lush, H. B. N. Hynes // *Hydrobiol.* – 1978. – Vol. 60. – P. 177–185.

287. Malo, B. Partial extraction of metals from aquatic environments // *Environ. Sci. Technol.* – 1977. – Vol. 11. – P. 277–282.

288. Master de, D. J. Uptake, dissolution, and accumulation of silica near the mouth of the Chanjiang River / D. J. Master de, C.A. Nittrouer // *Proc. Intern. Symp. Sediment. Contin. Shelf, Spec. Ref. East China Sea Hangzhou.* – Beijing, 1983. – P. 215–219.

289. Melnikov, S.A. Report on heavy metals // *State of the Arctic Environment.* – Rovaniemi : Arctic Centre Publications, 1991. – P. 82–153.

290. Mero, J. Occurrence of Mn nodules // *Econom. Geol.* – 1962. – Vol. 57. – P. 747–767.

291. Miller, P. A. Relationship between concentrations of copper and zinc in water, sediments, benthic invertebrates, and tissues of white sucker (*Catostomus commersoni*) at metal-contaminated sites / P. A. Miller, K. R. Munkittrick, D. G. Dixon // *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* – 1992. – Vol. 49. – P. 978–984.

292. Mitchell, R. Trace elements in soil // *Chemistry in soil* / F. Bear (ed.). – N. Y. : Reinhold Publishing Corp., 1964. – P. 320–368.

293. Moiseenko, T. Acidification and critical loads in surface waters: Kola, Northern Russia // *Amnio.* – 1994. – Vol. 23, No 7. – P. 418–424.

294. Moiseenko, T. Airborne contamination by heavy metals and aluminium in the freshwater ecosystems of the Kola subarctic region (Russia) / T. I. Moiseenko, L. P. Kudryavtseva, I. V. Rodyushkin, V. A. Dauvalter, A. A. Lukin, N. A. Kashulin // *Sci. Tot. Environ.* – 1995. – Vol. 160/161. – P. 715–727.

295. Moiseenko, T. Geochemical migration and covariation of elements in the Imandra Lake, Barents Region / T. Moiseenko, V. Dauvalter, I. Rodyushkin. – Lulea : University of Technology, Sweden, 1996. – 108 p.

296. Moore R., Investigation of the sediments and potential manganese nodule resources of Green Bay, Wisconsin / R. Moore, R. Meyer, C. Morgan // *Univ. Wisconsin Technical Report WIS-SG-73-213.* – 1973. – 144 p.

297. Mulholland, P. J. Formation of particular organic carbon in water from a southeastern swamp-stream // *Limnol. Oceanogr.* – 1981. – Vol. 26. – P. 790–795.

298. Müller, G. Schwermetalle in den Sedimenten des Rheins. – Veränderungen seit 1971. // *Umschau in Wissenschaft and Technik.* – 1979. – Vol. 79. – S. 778–783.

299. Norton, S. A. The chemical role of lake sediments during lake acidification and de-acidification // *Proc. 11<sup>th</sup> Nordic Symp. on Sediments* / University of Oslo, Norway. – 1983. – P. 7–19.

300. Norton, S. A. Watershed acidification – A chromatographic process // *Regional Acidification Models to describe the Geographic Extent and Time Evolution of Acidification* / J. Kamari et al. (eds.). – Springer-Verlag, 1989. – P. 89–101.

301. Norton, S. A. Trace metal pollution in eastern Finnmark, Norway, as evidenced by studies of lake sediments / S. A. Norton et al. // *SFT-report 487/92*. – Oslo, 1992. – 42 p.

302. Norton, S. A. Trace metal pollution in eastern Finnmark, Norway and Kola Peninsula, Northeastern Russia as evidences by studies of lake sediment / S. A. Norton et al. // *NIVA-Report 41/1996*. – Oslo, 1996. – 18 p.

303. Nøst, T. Impacts of pollution on freshwater communities in the border region between Russia and Norway. III. Results of the 1990-96 monitoring programme / T. Nøst, A. Lukin, A. K. L. Schartau, N. Kashulin, H. M. Berger, V. Yakovlev, A. Sharov, V. Dauvalter. – Trondheim, Norway : NINA, 1997. – 37 p.

304. Nriagu, J. Trace metals in humic and fulvic acids from Lake Ontario sediments / J. Nriagu, R. Coker // *Environ. Sci. Technol.* – 1980. – Vol. 14. – P. 443–446.

305. Oliver, B. Heavy metal levels of Ottawa and Rideau River sediment // *Environ. Sci. Technol.* – 1973. – Vol. 7. – P. 135–137.

306. Olsson, M. Mercury, DDT and PCB in aquatic test organisms. – Solna, SNV PM 900, 1977. – 18 p.

307. Ouellert, M. Historical changes in acid precipitation and heavy metals deposition origination from fossil fuel combustion in eastern north America as revealed by lake sediment geochemistry / M. Ouellert, H. G. Jones // *Water, Air, Soil Pollut., Sci Technol.* – 1983a. – Vol. 15. – P. 115–130.

308. Parker, J. I. Sorption and sedimentation of Zn and Cd by seston in southern lake Michigan / J. I. Parker et al. // *J. Great Lakes Res.* – 1982. – Vol. 8, No 3. – P. 520–531.

309. Rashid, M. Adsorption of metals on sedimentary and peat humic acids // *Chemical Geol.* – 1974. – Vol. 13. – P. 115–123.

310. Renzoni, A. Mercury concentration in the water, sediments, and fauna of an area of the Tyrrhenian coast / A. Renzoni, E. Bacci, L. Falcia // *Revue Internationale d'Océanographie Médicale.* – 1973. – Vol. 31/32. – P. 17–45.

311. Rex, R. Quartz contents of pelagic sediments of the Pacific Ocean / R. Rex, E. Goldberg // *Tellus.* – 1958. – Vol. 10. – P. 153–159.



312. Robbins, J. A. sequential extraction procedure for partitioning elements among co-existing phases in marine sediments / J. Robbins, M. Lyle, G. Heath. – Corvallis : Oregon State University, College of Oceanography, 1984. – 64 p.
313. Robbins, J. A. Determination of recent sedimentation rates in Lake Michigan using  $^{210}\text{Pb}$  and  $^{137}\text{Cs}$  / J. A. Robbins, D. N. Edgington // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 1975. – Vol. 39. – P. 285–304.
314. Robinson, G. Trace metal adsorption potential of phases comprising black coatings on stream pebbles // *Geochem. Explorat.* – 1982. – Vol. 17. – P. 205–219.
315. Rognerud, S. Kvikksolv i Mjosa's sedimenter // NIVA-rapport 0-82105. – Oslo, 1985. – 47 p.
316. Rognerud, S. National survey of heavy metals in lake sediments and mercury in fish / S. Rognerud, E. Fjeld // SFT-report 426/90. – Oslo, 1990. – 77 p.
317. Rognerud, S. Heavy metal pollution in lake sediments in the border areas between Russia and Norway / S. Rognerud, S. Norton, V. Dauvalter // NIVA-Report 522/93. – Oslo, 1993. – 18 p.
318. Rognerud, S. Heavy metal concentrations in lake sediments in the border areas of Norway and Russia / S. Rognerud, V. Dauvalter // *Water pollution in the border areas of Norway and Russia: Summary report 1989–1992 by the Expert Group on Water Pollution Problems* / M. Svelle and G. V. Kalabin (eds.). – Vadso, 1994. – P. 19–21.
319. Salamons, W. Metals in the hydrocycle / W. Salamons, U. Förstner. – N. Y. : Springer-Verlag, 1984. – 349 p.
320. Samanidou, V. Partitioning of heavy metals into selective chemical fractions in sediments from rivers in northern Greece / V. Samanidou, K. Fytianos // *Sci. Tot. Environ.* – 1987. – Vol. 67. – P. 279–285.
321. Samanidou, V. Mobilization of heavy metals from river sediments of northern Greece by complexing agents / V. Samanidou, K. Fytianos // *Water, Air and Soil Pollut.* – 1990. – Vol. 52. – 217–225.
322. Saxby, J. Metal-organic chemistry of the geochemical cycle // *Reviews of Pure Applied Chemistry.* – 1969. – Vol. 19. – P. 131–150.
323. Schindler, D. W. Effects of acidification on mobilization of heavy metals and radionuclides from sediments of freshwater lakes / D. W. Schindler et al. // *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* – 1980. – Vol. 37. – P. 373–377.
324. Schnitzer, M. Humic substances in the environment / M. Schnitzer, S. Kahn. – N. Y. : Marcel-Dekker, 1972. – 327 p.

325. Singer, P. Influence of dissolved organics on the distribution, transport and fate of heavy metals in aquatic systems // Fate of pollutants in the air and water environment. Part I. / I. Suffet (ed.) – N. Y. : John Wiley, 1977. – P. 155–182.

326. Skogheim, O.K. Rapport fra Arungenprosjektet. – Oslo : As-NLH, 1979. – No 2. – 7 p.

327. Spittler, P. Suspendiertes Materials als Energiequelle der Sekundärproduktion / P. Spittler, J.-A. Oertzen von, E.-M. Scharf // Acta Hydrochim. Hydrobiol. – 1977. – Bd. 5, No 1. – S. 42–52.

328. Stoffers, P. Copper and other heavy metal contamination in sediments from New Bedford Harbor, Massachusetts: a preliminary note / P. Stoffers et al. // Environ. Sci. Technol. – 1977. – Vol. 11. – P. 819–821.

329. Swanson, W. Metal sorption by northwest Florida humate / W. Swanson et al. // U.S. Geological Survey Professional Paper 550-C. – 1966. – P. 174–177.

330. Tessier, A. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals / A. Tessier, P. G. C. Campbell, M. Bisson // Analytical Chemistry. – 1979. – Vol. 51, No 7. – P. 844–851.

331. Tessier, A. Partitioning of trace metals in sediments: relationship with bioavailability / A. Tessier, P. G. C. Campbell // Hydrobiol. – 1987. – Vol. 149. – P. 43–52.

332. Tessier, A. Partitioning of zinc between the water column and the oxic sediments in lakes / A. Tessier, R. Carignan, B. Dubreil, F. Rapin // Geochim. Cosmochim. Acta. – 1989. – Vol. 53. – P. 1511–1527.

333. Thomas, R. The distribution of mercury in the sediments of Lake Ontario // Can. J. Earth Sci. – 1972. – Vol. 9. – P. 636–651.

334. Thorne, L. The relation between heavy metals and particle size fractions within the Severn estuary (U.K.) inter-tidal sediments / L. Thorne, G. Nickless // Sci. Tot. Environ. – 1981. – Vol. 19. – P. 207–213.

335. Tolonen, K. History of lake acidification and air pollution studied on sediments in South Finland / K. Tolonen, T. Jaakkola // Ann. Bot. Fennici. – 1983. – Vol. 20. – P. 57–78.

336. Traaen, T. S. Acidification of surface waters, nickel and copper in water and lake sediments in the Russian-Norwegian border areas / T. S. Traaen et al. / Working group for water and environmental problems under the Norwegian-Soviet environmental protection commission. – Oslo, 1991. – 20 p.

337. Van Veen, H. J. Erforschung belasteter Sedimente in den Niederlanden / H. J. Van Veen, P. B. M. Stortelder // Atlantensanierung '88 / K. H. Wolf,

W. J. Van der Brink, F. J. Colon (Hrsg). – Dordrecht : Kluwer Academic Publisher, 1988. – S. 1297–1309.

338. Walker, J. D. Effects on microorganisms // *J. Water Pollut. Control Fed.* – 1988. – Vol. 60. – P. 1106–1121.

339. Wallace J.B., Merritt R.W. Filter-feeding ecology of aquatic insects // *Ann. Rev. Ent.* – 1980. – V. 25. – P. 103–132.

340. Webb, J. The Wolfson geochemical atlas of England and Wales. – Oxford : Oxford Univ. Press, 1978. – P. 7–14.

341. Wetzel, R. G. Limnology. – Philadelphia : W.B. Saunders Company, 1975. – 379 p.

342. Wotton, R. S. The importance of identifying the origins of microfine particles in aquatic systems // *OIKOS.* – 1984. – Vol. 43. – P. 217–221.

**Владимир Андреевич Даувальтер**

**ГЕОЭКОЛОГИЯ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ОЗЕР**

*Научное издание*

Редактор С. А. Шарам  
Корректор Т. А. Пехтерева  
Электронная верстка В. Ю. Александровой,  
М. А. Смеловой

Налоговая льгота – Общероссийский классификатор продукции ОК 005-93,  
соответствует коду 95 3000

---

Издательство МГТУ. 183010, Мурманск, Спортивная, 13.  
Сдано в набор 02.12.2011. Подписано в печать 28.05.2012. Формат 60×84<sup>1</sup>/<sub>16</sub>.  
Бум. типографская. Усл. печ. л. 14,07. Уч.-изд. л. 10,64. Заказ 336. Тираж 500 экз.