

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО НАУЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ  
РОССИЙСКИЙ ФОНД ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ВОДНЫХ РЕСУРСОВ  
ИНСТИТУТ ВОДНЫХ И ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ  
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
ИНСТИТУТ ВОДНЫХ ПРОБЛЕМ СЕВЕРА  
КАРЕЛЬСКОГО НАУЧНОГО ЦЕНТРА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

---

**ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО  
И БИОГЕННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ  
ВО ВНУТРЕННИХ ВОДОЕМАХ  
И МОРСКИХ ВОДАХ**

Труды VI Всероссийского симпозиума с  
международным участием  
(28 августа – 1 сентября 2017 г., Барнаул)

Барнаул 2017

УДК 574.5 + 556.01  
ББК 28.082 + 26.222.12  
О.644

**Органическое вещество и биогенные элементы во внутренних водоемах и морских водах:** Труды VI Всероссийского симпозиума с международным участием. Барнаул, 2017. – 309 с.

ISBN 978-5-9909722-5-4

В сборнике публикуются материалы VI Всероссийского симпозиума с международным участием «Органическое вещество и биогенные элементы во внутренних водоемах и морских водах» (г. Барнаул, 28 августа – 1 сентября 2017 г.). В программу симпозиума вошли доклады по следующей тематике: источники поступления, содержание и распределение органического вещества и биогенных элементов в объектах гидросферы; трансформация и круговорот органического вещества и биогенных элементов в водных объектах; продукционно-деструкционные процессы в природных водах; биогеохимическое поведение органического вещества и биогенных элементов в водных экосистемах и его математическое моделирование.

Издание рассчитано на широкий круг специалистов в области гидрохимии, биогеохимии гидробиологии, водной экологии; преподавателей и студентов ВУЗов.

**Редакционная коллегия:**

Пузанов А.В., д.б.н.; Безматерных Д.М., к.б.н.; Зиновьев А.Т., д.т.н.; Кириллов В.В., к.б.н.; Папина Т.С., д.х.н.; Трошкин Д.Н., к.ф.-м.н.

*При подготовке материалов к публикации сохранен авторский стиль изложения с минимальными редакционными правками, в основном пунктуации и орфографии.  
Ответственность за содержание материалов несут авторы.*

*Печатается по решению оргкомитета конференции и при финансовой поддержке гранта РФФИ № 17-05-20220.*

ISBN 978-5-9909722-5-4

© Институт водных и экологических  
проблем СО РАН, 2017  
© Коллектив авторов, 2017

## ЖЁЛТОЕ ВЕЩЕСТВО В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ ОЗЕРА ТЕЛЕЦКОЕ

Акулова О.Б., Букатый В.И., Попов К.П.

*Институт водных и экологических проблем СО РАН, Барнаул, Россия*

*e-mail: akulova8282@mail.ru*

**Аннотация.** Приведены количественные результаты пространственного распределения концентрации жёлтого вещества в олиготрофном озере Телецкое (Горный Алтай) в июле 2016 г. на основе полученных экспериментальных данных по спектральному показателю поглощения света.

**Ключевые слова:** жёлтое вещество, растворённое органическое вещество, озеро Телецкое, показатель ослабления света, физическая модель.

## YELLOW SUBSTANCE IN THE SURFACE WATER OF LAKE TELETSKOYE

Akulova O.B., Bukaty V.I., Popov K.P.

*Institute for Water and Environmental Problems SB RAS, Barnaul, Russia*

*e-mail: akulova8282@mail.ru*

**Abstract.** The paper presents the quantitative findings on a spatial distribution of yellow substance in oligotrophic Lake Teletskoye (the Altai Mountains) in July 2016 based on the obtained experimental data on spectral index of light absorption.

**Keywords:** yellow substance, dissolved organic matter, lake Teletskoye, light attenuation coefficient, physical model.

Влияние на оптические свойства многочисленных растворённых органических веществ (РОВ) в озёрной (морской, океанической) воде постепенно становится всё более ясным. Особый интерес с точки зрения оптики представляет та часть РОВ, которую Калле назвал «Gelbstoff» – жёлтым веществом (ЖВ). Название «жёлтое вещество» обязано своим светопоглощающим свойствам. Поглощение ЖВ резко возрастает в сторону коротких волн, что и обуславливает его желтоватую окраску. Отметим, что цвет вещества, полоса поглощения которого лежит в видимой области, дополнителен к цвету поглощаемого света. Если поглощается голубой (480–435 нм) или фиолетовый (435–400 нм) свет, то вещество имеет цвет жёлтый (595–580 нм) или жёлто-зелёный (580–560 нм) [8]. Образуется ЖВ из углеводов путем реакции Мейера [12]. Реакция ускоряется при повышенной температуре, в щелочной среде и в присутствии аминокислот, что приводит к образованию в конечном счёте жёлтых или коричневых меланоидов. Жёлтому веществу свойственен быстрый рост поглощения с уменьшением длины волны, обусловленный электронными переходами. Так как показатель поглощения света жёлтым веществом  $K_{жв}(\lambda)$  прямо пропорционален его концентрации, то это позволяет оценивать содержание ЖВ по оптическим свойствам.

**Цель работы** – оценка пространственной изменчивости концентрации жёлтого вещества на основе полученных данных по спектральному показателю поглощения света жёлтым веществом в поверхностном слое озера Телецкое летом 2016 г.

**Материалы и методы.** В период с 26 по 29 июля 2016 г. в ходе летних экспедиционных работ был проведён отбор проб воды в поверхностном слое озера Телецкое (координаты: между 51°21'46" и 51°48'36" с.ш., между 87°14'40" и 87°50'54" в.д.). Точки отбора проб указаны на рис. 1 (в основе топонимическая и батиметрическая карта Клеркса – Селегея [7]). Лимнологические характеристики озера представлены в табл. 1.

С помощью спектрофотометра ПЭ-5400УФ в режиме измерений спектральной прозрачности (коэффициента пропускания  $T$ , %) воды на корабле определяли показатель ослабления света  $\varepsilon(\lambda)$  в спектральном диапазоне 400–800 нм. Максимальная абсолютная погрешность показателя ослабления света составила около  $0,5 \text{ м}^{-1}$ . Проведено 96 измерений спектральной прозрачности воды на приборе до и после фильтрации проб с использованием фильтра с диаметром пор 0,22 мкм. Показатель поглощения света жёлтым веществом  $K_{жв}(\lambda)$  определяли после измерения значения  $\varepsilon(\lambda)$  в озёрной воде, очищенной от

взвеси фильтрованием. Спектральная зависимость показателя поглощения света ЖВ аппроксимируется экспоненциальным законом  $K_{жв}(\lambda) \sim e^{-\mu\lambda}$ , где  $\lambda$  – длина волны света,  $\mu$  – коэффициент, характеризующий наклон спектральной кривой поглощения, значение которого не остается постоянным для различных водоёмов. Он может использоваться для оценки соотношений гуминовых и фульвокислот, а также органического вещества аллохтонного (от греч. *allochthōnes* – привнесённого извне) и автохтонного (от греч. *autóchthōnes* – местного, коренного) происхождения. Мы использовали два оптических показателя для характеристики РОВ: показатель поглощения на длине волны 450 нм  $K_{жв}(450)$  как количественный показатель РОВ и коэффициент наклона  $\mu$  в спектральном диапазоне 400–800 нм, а также их соотношение как качественный показатель РОВ. Согласно закону Бугера в пределах его применимости показатель поглощения жёлтым веществом прямо пропорционален его концентрации. Тогда, следуя работе [4], измерив  $K_{жв}(450)$ , можно определить концентрацию ЖВ в озёрной воде по формуле  $S_{жв} = K_{жв}(450) / K_{уд.жв}(450)$ . Здесь  $S_{жв}$  – концентрация жёлтого вещества, в г/м<sup>3</sup>,  $K_{уд.жв}(450)$  – удельный показатель поглощения света ЖВ, в м<sup>2</sup>/г. В работе [13] рассчитаны значения  $K_{уд.жв}(\lambda)$  на длине волны 450 нм, другие данные нам не известны. Поэтому, насколько величина  $K_{уд.жв}(450)$ , приводимая в [13], является универсальной, до сих пор считается не ясным. Тем не менее, с учётом предложенного в [4] подхода, нами рассчитаны значения  $S_{жв}$  с использованием величины  $K_{уд.жв}(450)$ , взятой из работы [13].

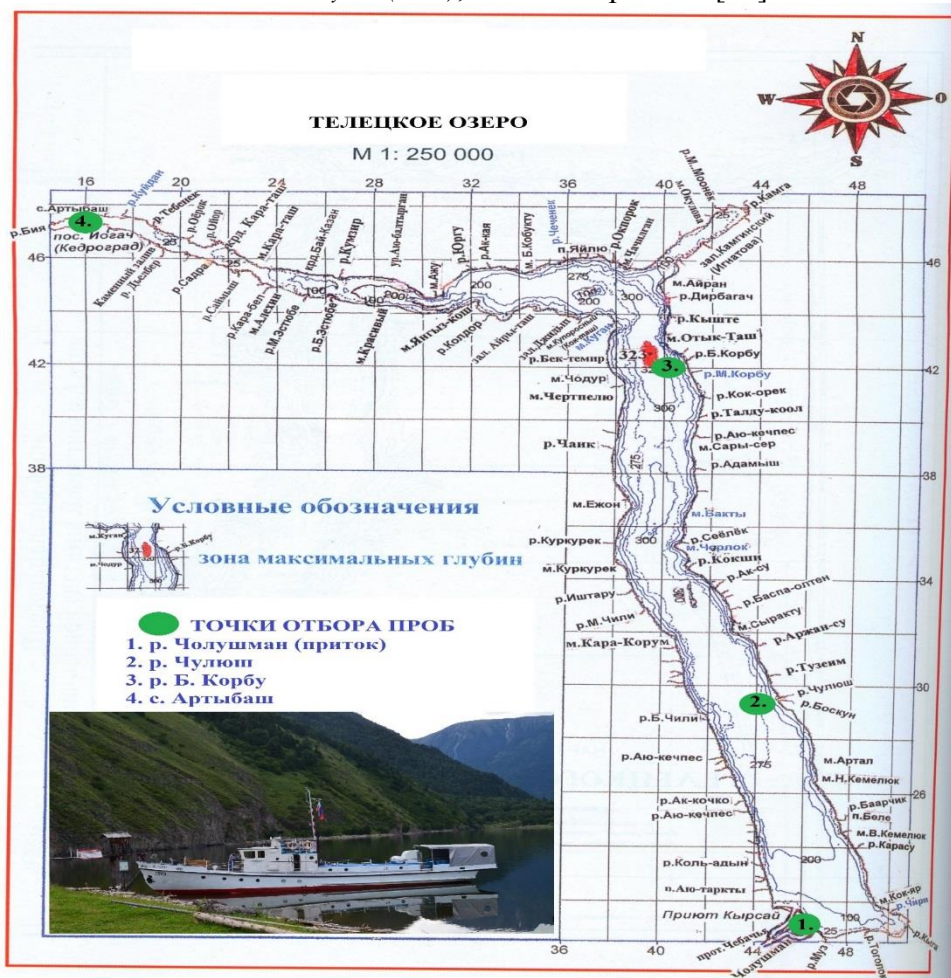


Рис. 1 – Карта-схема оз. Телецкое с указанием точек отбора проб

**Полученные результаты.** В табл. 2 представлены результаты измерений  $K_{жв}(\lambda)$  и расчётов  $S_{жв}$  для четырёх разных точек, отобранных по акватории озера Телецкое.

Концентрация жёлтого вещества  $S_{жв}$  в поверхностном слое олиготрофного озера Телецкое находилась в диапазоне 5,50–13,68 г/м<sup>3</sup>, коэффициент экспоненциального наклона  $\mu$  варьировал в пределах 0,004–0,008 нм<sup>-1</sup>. По данным [11] считается, что жёлтое

вещество составляет до 70% РОВ, которое в значительной степени определяет оптические свойства природных вод, влияя на глубину фотического слоя и играя важную роль в ряде биохимических и фотохимических процессов. В работе [3] концентрация растворённого органического вещества  $C_{РОВ}$  в озёрах варьирует от 1 до 25 мгС/л. Так, в Ладожском озере  $C_{РОВ}$  в среднем составляет 8 мгС/л [1]. Для вод оз. Онтарио в [10] приведено значение  $C_{РОВ}$ , равное 2,16 мгС/л.

Таблица 1 – Лимнологические характеристики озера Телецкое

$S, км^2$	$V, км^3$	$H_{макс}, м$	$H_{ср}, м$	$h, м$	$L_{оз}, км$	$l, км$	$SD_{макс}, м$	$\varepsilon(\lambda)^*, м^{-1}$	$\kappa_{жв}(\lambda)^*, м^{-1}$
227,3	41,0	323,0	181,0	434,0	78,6	192,8	15,5	1,10–5,44	0,10–4,18

Примечание:  $S$  – площадь зеркальной поверхности,  $V$  – объём,  $H_{макс}$  – максимальная глубина,  $H_{ср}$  – средняя глубина,  $h$  – средняя высота зеркала озера над уровнем моря, рассчитанная за многолетний период 1931–1999 гг.,  $L_{оз}$  – длина по медиане,  $l$  – длина береговой линии,  $SD_{макс}$  – максимальная прозрачность по диску Секки,  $\varepsilon(\lambda)^*$  и  $\kappa_{жв}(\lambda)^*$  – диапазон значений показателя ослабления света и показателя поглощения света жёлтым веществом при натуральном основании логарифма, соответственно, за исследуемый период

Таблица 2 – Показатель поглощения света жёлтым веществом  $\kappa_{жв}(\lambda)$  и концентрация жёлтого вещества  $C_{жв}$

Точки отбора проб на оз. Телецкое:	$\kappa_{жв}(450), м^{-1}$	коэффициент $\mu$	$C_{жв}, г/м^3$
Точка 1. – р. Чулушман (приток)	1,16	0,004	5,50
Точка 2. – р. Чулюш	1,86	0,005	8,80
Точка 3. – р. Б. Корбу	2,90	0,008	13,68
Точка 4. – с. Артыбаш	2,76	0,005	13,05

По данным разных исследований [2, 6, 9, 12] для океанов значение коэффициента  $\mu$ , варьирует от 0,014 до 0,019  $нм^{-1}$ , увеличиваясь с глубиной. При этом отмечен отход экспериментальной зависимости  $\mu(\lambda)$  от экспоненты в длинноволновой области спектра, который авторы объясняют рассеянием и поглощением света частицами взвеси, остающимися в пробе после фильтрации.

На рис. 2 в логарифмическом масштабе приведены результаты измерений  $\kappa_{жв}(\lambda)$  в исследуемом озере, а также соответствующие аппроксимационные зависимости от длины волны в виде линейных уравнений.

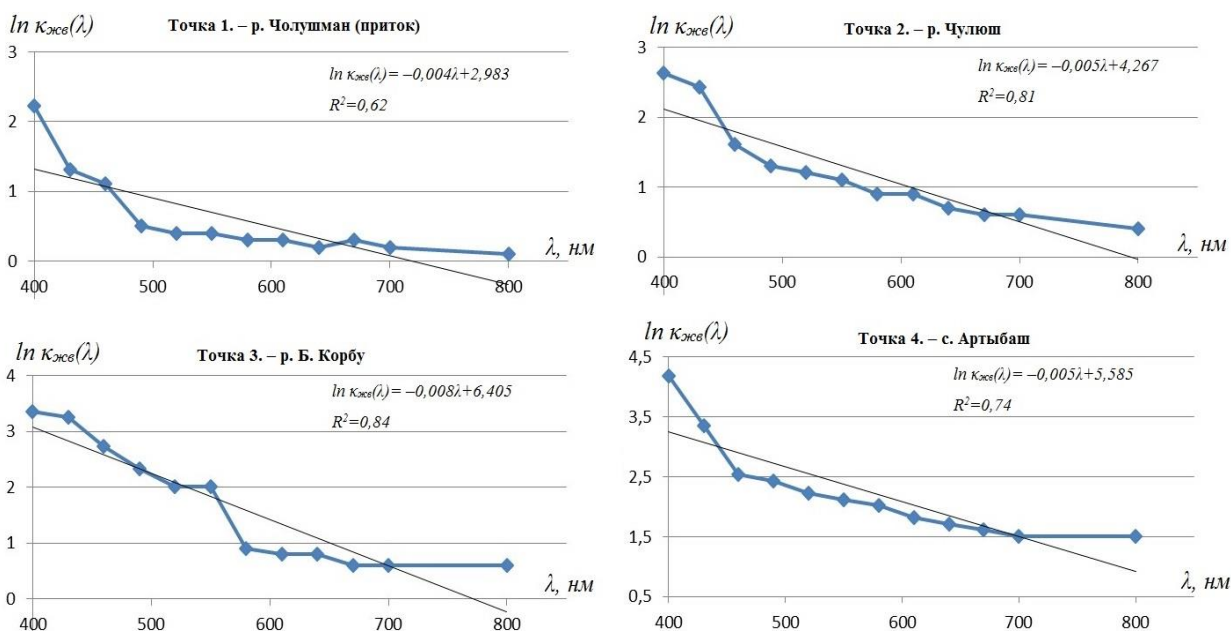


Рис. 2 – Спектральная изменчивость показателя поглощения света жёлтым веществом  $\kappa_{жв}(\lambda)$  в поверхностном слое озера Телецкое

Из рисунка видно, что имеет место удовлетворительная корреляция между значениями  $\ln \kappa_{жсв}(\lambda)$  и длиной волны  $\lambda$ , так как во всех случаях коэффициент детерминации  $R^2 \geq 0,62$ .

Для сравнения с данными оз. Телецкое в табл. 3 приведены значения  $\kappa_{жсв}(550)$  и  $C_{жсв}$  в поверхностном слое других природных водоёмов.

Таблица 3 – Значение показателя поглощения света жёлтым веществом и его концентрация в разных водоёмах

Водоём	$\kappa_{жсв}(550), \text{ м}^{-1}$	$C_{жсв}, \text{ г/м}^3$
Озеро Телецкое (настоящая работа):		
Точка 1. – р. Чулушман (приток)	0,4008	1,89
Точка 2. – р. Чулюш	1,1060	5,21
Точка 3. – р. Б. Корбу	2,0202	9,52
Точка 4. – с. Артыбаш	2,1223	10,01
Данные авторских исследований летом 2016 г.:		
Озеро Лапа	2,9428	13,88
Озеро Красиловское	2,7371	12,91
Озеро Большое Островное	3,7701	17,78
Данные из работы [5]:		
Средиземное море	0,0042	0,19
Океанические воды	0,0086	0,38
Озеро Байкал	0,0096	0,43
Балтийское море	0,0105	0,47
Черное море	0,0106	0,48

В табл. 4 приведены результаты расчётов спектрального вклада жёлтого вещества в спектральный показатель ослабления света  $\varepsilon(\lambda)$  в процентах для поверхностного слоя (10–15 см) озера Телецкое в различных точках отбора проб. Здесь значения  $\kappa_{жсв}(\lambda)$  указаны при натуральном основании логарифма.

Таблица 4 – Относительный спектральный вклад (%) компонентов озёрной воды в показатель ослабления света в поверхностном слое оз. Телецкое (26–29 июля 2016 г.)

Длина волны света $\lambda, \text{ нм}$	Показатели поглощения			Показатели рассеяния		Показатель ослабления света $\varepsilon(\lambda), \text{ м}^{-1}$
	$\frac{\kappa_{чсв}(\lambda)}{\varepsilon(\lambda)}$	$\frac{\kappa_{жсв}(\lambda)}{\varepsilon(\lambda)}$	$\frac{\kappa_{хл}(\lambda)}{\varepsilon(\lambda)}$	$\frac{\sigma_{вз}(\lambda) + \sigma_{мол}(\lambda)}{\varepsilon(\lambda)}$	$\frac{\sigma_{мол}(\lambda)}{\varepsilon(\lambda)}$	
<b>Точка 1. – р. Чулушман при <math>C_{хл}=1,0 \text{ мг/м}^3</math></b>						
430	0,2	80,5	3,2	16,0	0,1	2,5
550	4,0	28,5	0,4	67,0	0,1	1,4
670	33,4	23,0	3,0	40,5	0,1	1,3
<b>Точка 2. – р. Чулюш при <math>C_{хл}=1,1 \text{ мг/м}^3</math></b>						
430	0,2	66,6	4,2	28,9	0,1	2,1
550	4,7	83,3	0,5	11,4	0,1	1,2
670	39,5	47,4	4,0	9,0	0,1	1,1
<b>Точка 3. – р. Б. Корбу при <math>C_{хл}=2,0 \text{ мг/м}^3</math></b>						
430	0,1	78,0	3,9	17,9	0,1	4,1
550	1,8	66,6	0,4	31,1	0,1	3,0
670	16,1	22,2	3,0	58,6	0,1	2,7
<b>Точка 4. – с. Артыбаш при <math>C_{хл}=1,3 \text{ мг/м}^3</math></b>						
430	0,1	73,3	2,3	24,2	0,1	4,5
550	1,8	70,0	0,2	27,9	0,1	3,0
670	16,1	59,2	2,0	22,6	0,1	2,7

### Выводы

1. Определён спектральный показатель поглощения света жёлтым веществом в озёрной воде по измерениям коэффициента пропускания в диапазоне 400–800 нм в пробах воды, профильтрованных через фильтр с диаметром пор 0,22 мкм.

2. Рассчитана концентрация жёлтого вещества  $C_{жсв}$  в оз. Телецкое.

3. Представлены результаты расчётов  $S_{жв}$  для поверхностного слоя других природных водоёмов – озёр Алтайского края – Лапа, Красиловское и Большое Островное.
4. Рассчитан коэффициент спектральной изменчивости показателя поглощения жёлтым веществом в озёрной воде  $\mu$ .
5. Рассчитан спектральный вклад жёлтого вещества для поверхностного слоя озера в различных точках отбора проб.
6. Дана оценка пространственной изменчивости жёлтого вещества в поверхностном слое оз. Телецкое.

*Выражаем благодарность аспиранту лаборатории гидрологии и геоинформатики ИВЭП СО РАН М.Е. Литвиуху за помощь при обработке данных по спектральной прозрачности воды и И.М. Фроленкову за предоставленные данные измерений концентрации хлорофилла.*

### Литература

1. Антропогенное эвтрофирование Ладожского озера. – Л.: Гидрометеиздат, 1982. – 304 с.
2. Копелевич О.В., Шифрин К.С. Современные представления об оптических свойствах морской воды // Оптика океана и атмосферы. – М.: Наука, 1981. – С. 4-55.
3. Кузнецов С.И. Микрофлора озера и её геохимическая деятельность. – Л.: Наука, 1970. – 440 с.
4. Маньковский В.И. Жёлтое вещество в поверхностных водах восточной части Тропической Атлантики // Морской гидрофизический журнал. – 2015. – №3. – С. 53-61.
5. Маньковский В.И. Спектральный вклад компонентов морской воды в показатель ослабления направленного света в поверхностных водах Средиземного моря // Морской гидрофизический журнал. – 2011. – №5. – С. 14-29.
6. Пелевина М.А. Методика и результаты измерений спектрального поглощения света растворённым органическим «жёлтым» веществом в водах Балтийского моря // Световые поля в океане. – М.: ИО АН СССР, 1979. – С. 92-97.
7. Селегей В.В., Дехандсхюттер Б., Клеркс Я., Высоцкий Е.М., Перепелова Т.И. Физико-географическая и геологическая характеристика Телецкого озера // Королевский Музей Центральной Африки, Тервюрен, Бельгия, Труды Деп. геологии, 2001. – Т. 105. – 310 с. (Royal Museum for Central Africa, Tervuren, Belgium, Geol. Sci. Annales, 2001. – V.105. – 310 p.) (ISSN-0368-489X) – (на русском и английском языках).
8. Шифрин К.С. Введение в оптику океана. – Л.: Гидрометеиздат, 1983. – 278 с.
9. Atkins W.R.G., Poole H.H. An experimental study of the scattering of light by natural waters // Proc. Roy. Soc. London B. – 1952. – Vol.140. – P. 321-338.
10. Bukata R.P., Bruton J.E., Jerome J.H., Jain S.C., Zwick H.H. Optical water quality model of lake Ontario: Determination of the optical cross sections of organic and inorganic particulates in lake Ontario // Appl. Opt. – 1981. – Vol. 20. – N 9. – P. 1696-1703.
11. Coble P.G. Marine optical biogeochemistry: the chemistry of Ocean color // Chemical Rev. – 2007. – Vol. 107. – P. 402-418.
12. Højerslev N.K. On the origin of yellow substance in marine environment // Rap. Inst. Fysisk Oceanogr. – Copenhagen, 1980. – №42. – P. 57-81.
13. Nyquist G. Investigation of some optical properties of sea water with special reference to lignin sulfonates and humic substances // PhD Thesis, Dept. Analytical and Marine Chemistry, Göteborg University, Göteborg, Sweden, 1979. – 200 p.

## **БИОГЕННЫЙ СТОК РЕКИ ИЛИ, ЕГО ТРАНСФОРМАЦИЯ ПО ТЕЧЕНИЮ И ВЫНОС В ОЗЕРО БАЛХАШ**

Амиргалиев Н.А., Исмуханова Л.Т., Кулбекова Р.А., Мадибеков А.С., Мусакулкызы А.

*ТОО «Институт географии» Министерства образования и науки Республики Казахстан,  
г. Алматы, Республика Казахстан*

*e-mail: namirgaliev@mail.ru*

**Аннотация.** В работе рассматриваются: многолетняя динамика концентрации биогенных соединений в воде р. Или, результаты расчета объема притока этих компонентов в оз. Балхаш, а также характер трансформации биогенного стока по течению реки. Показана роль Капшагайского водохранилища в трансформации биогенного стока реки и в его внутригодовом распределении.

**Ключевые слова:** водный сток, сток биогенных соединений, трансформация, гидропост.

## **BIOGENIC FLOW OF THE ILI RIVER, ITS TRANSFORMATION ALONG THE CURRENT AND INFLOW TO LAKE BALKHASH**

N.A. Amirgaliev, L.T. Ismukhanova, R.A. Kulbekova, A.S. Madibekov, A. Mussakulkyzy

*Institute of Geography, Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan,  
Almaty city, Republic of Kazakhstan*

*e-mail: namirgaliev@mail.ru*

**Abstract.** The paper considers the long-term dynamics of the concentration of biogenic compounds in water of the Ili river, the results of calculating the volume of inflow of these components into lake Balkhash, and the transformation of biogenic flow along the river. The role of Kapshagai reservoir in the transformation of the biogenic runoff of the river and its intra-annual distribution is shown.

**Keywords:** water runoff, the runoff of biogenic compounds, transformation, hydrological stations.

Биогенные элементы являются важнейшими компонентами природных вод, определяющими биологическую продуктивность водоемов. От концентрации их в большой степени зависит и качество воды. Озеро Балхаш – одно из крупнейших озер мира, существующее в условиях аридной зоны. Научная информация об основных элементах баланса биогенных веществ и главных источниках поступления их в оз. Балхаш очень важна и актуальна, в условиях все возрастающего воздействия на экосистему водоема целого комплекса природных и антропогенных факторов.

Оз. Балхаш как крупнейший водный объект располагает большими потенциальными возможностями в пополнении пищевых ресурсов людей рыбой. Однако водоем этот отличается низкой биологической продуктивностью, особенно на первичном энергетическом уровне. Средняя рыбопродуктивность Балхаша 6-7 кг/га, что в 1,5; 2 и 13 раз ниже, чем в Балтийском, Каспийском и Азовском морях соответственно. Основной причиной низкой первичной продукции озера при наличии всех необходимых благоприятных природных условий (довольно продолжительного вегетационного периода, высокой солнечной активности, мелководности водоема, хорошей прогреваемости его водных масс) является недостаточное количество в воде биогенных веществ, в первую очередь азота и фосфора.

Речной сток биогенных соединений в крупные водоемы Казахстана изучен недостаточно. В отдельные периоды он рассчитывался для рек Урал и Сырдарья [1,2,6]. Достаточно подробные сведения по объему стока биогенных соединений в оз. Балхаш всеми реками бассейна за 1967-1981 гг. были представлены в работах [3,4].

Главную роль в водном и химическом балансе оз. Балхаш имеет р. Или, водным стоком которой на 75-80 % обеспечивается данный водоем. Для реки Или период до 1970 г. соответствует естественному ее режиму, а последующие годы зарегулированному стоку. Начиная с 1970 г. происходило сокращение речного стока в озеро из-за наполнения Капшагайского водохранилища, сооруженного на этой реке, и изъятия вод из бассейна на орошение и другие нужды. Кроме того, частичное поступление в речную сеть производственных, хозяйственно-бытовых и сельскохозяйственных стоков приводит не



только к количественному изменению объема речного стока, но и существенным качественным изменениям химического состава речных вод, в том числе и биогенных веществ.

Примерно в последние два десятилетия произошла относительная стабилизация объема водного стока р. Или, с определенными межгодовыми и сезонными колебаниями, аналогичная картина регистрируется соответственно в уровненом режиме оз. Балхаш. Однако, в связи с осуществлением КНР водохозяйственных проектов, предполагающих дополнительный забор воды из р. Или, объем трансграничного ее стока может существенно сократиться. Это соответственно приведет к снижению уровня оз. Балхаш и ухудшению его экологического состояния.

В данном сообщении приводятся результаты расчета стока биогенных соединений р. Или на основе материала Государственного мониторинга Казгидромет за 2007-2014 гг. Используются данные по водному стоку и содержанию биогенных соединений, получаемых на четырех гидропостах (ГП), расположенных по течению реки на территории Казахстана. Для удобства отметим ГП1 – пристань Добын – приграничный створ с КНР, ГП2 – на 164 км выше Капшагайской ГЭС, ГП3 – на 37 км ниже ГЭС и ГП4 – 120 км от оз. Балхаш (замыкающий). По замыкающему створу (ГП4) данные приводятся лишь за 2007 и 2008 гг. в связи с прекращением в последующие годы отбора проб воды на химический анализ.

Концентрация биогенных элементов в речной воде изменяется в довольно широком диапазоне. Как следует из данных таблицы 1, соединения группы азота нередко отсутствовали особенно в летний период. Максимальные концентраций их достигали для аммонийного азота 2,53, нитритов – 0,301 и нитратов – 6,72 мг/дм<sup>3</sup>. Минеральный растворенный фосфор также колебался в пределах от нулевых значений до 1,15 мг/дм<sup>3</sup>. Достаточно широкий диапазон изменения характерен и для кремния, наибольшая его концентрация достигала 21,4 мг/дм<sup>3</sup>.

Таблица 1 – Концентрация биогенных веществ в воде реки Или, 2007-2014 гг.

Гидропост	Концентрация, мг/дм <sup>3</sup>				
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	P	Si
Добын (1)	<u>0,01-1,08</u> 0,12	<u>0,0-0,301</u> 0,032	<u>0,1-6,72</u> 1,36	<u>0,002-0,799</u> 0,054	<u>0,68-21,4</u> 4,81
164 км (2)	<u>0,0-1,70</u> 0,11	<u>0,0-0,210</u> 0,038	<u>0,09-6,22</u> 1,25	<u>0,0-0,45</u> 0,037	<u>0,24-17,7</u> 3,74
37 км (3)	<u>0,0-2,53</u> 0,06	<u>0,0-0,102</u> 0,014	<u>0,01-3,77</u> 0,85	<u>0,0-1,15</u> 0,03	<u>0,15-16,9</u> 3,46
Ушжарма (4)	<u>0,0-0,30</u> 0,07	<u>0,0-0,060</u> 0,010	<u>0,02-1,70</u> 0,68	<u>0,0-0,145</u> 0,015	<u>0,21-5,20</u> 2,68

Примечание: 1 – в числителе – пределы, в знаменателе – средние значения; 2 – по ГП Ушжарма, (4) данные за 2007 и 2008 гг.

Определенная закономерность в пространственной динамике биогенных соединений прослеживается при анализе средних значений их содержания. Наиболее высокие величины средних концентраций всех изучаемых соединений регистрируются в трансграничном стоке (ГП1) и в воде последующего створа (ГП2). В речной воде, вытекающей через плотину Капшагайской ГЭС у (ГП3), содержание всех рассматриваемых компонентов резко снижается. А у с. Ушжарма (ГП4) регистрируется дальнейшее уменьшение концентрации соединений группы азота. Содержание фосфора и кремния существенно не изменялось.

Из приведенного материала следует, что основным поставщиком биогенных веществ на территорию Казахстана является трансграничный сток р. Или. Концентрация в нем особенно азотных соединений часто превышает ПДК для рыбохозяйственных водоемов. Резкое снижение содержания всех биогенных веществ в воде ниже

Капшагайского плотины объясняется аккумулярованием их в водохранилище и потреблением водной растительностью, заросли которых, особенно в верховьях и южном побережье водоема, занимают достаточно большие площади.

Очевидно, роль Капшагайского водохранилища, протяженность которого около 80 км, площадь 1280 км<sup>2</sup>, объем воды 16,0 км<sup>3</sup>, достаточно высока в трансформации биогенных веществ в стоке р. Или. Следует предположить, что в пределах водохранилища происходит не только седиментация взвешенных биогенных и органических веществ и биомиграция биогенов, но и активные внутриводоемные процессы, главным образом деструкция органических остатков водной флоры, фауны и круговорот биогенных соединений в водной экосистеме водохранилища. При этом прослеживается превышение расходной части в балансе биогенных соединений в водохранилище, о чем свидетельствует заметное уменьшение их концентрации в воде, сбрасываемой в нижний бьеф водохранилища.

Результаты расчета биогенного стока реки представлены в таблице 2. Данные показывают заметную изменчивость водного и биогенного стока реки в многолетнем аспекте. Объем водного стока за 2007-2011 гг. был значительно выше со средним значением по всем гидропостам 15,6 км<sup>3</sup>, чем в последующие три года в среднем 11,9 км<sup>3</sup>. Принимая это во внимание расчеты биогенного стока условно поделили на два периода.

Таблица 2 – Биогенный сток рек Или за 2007-2014 гг.

Гидропост	Водный сток, км <sup>3</sup>	Средние значения стока биогенных компонентов, тыс. т					
		NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	P	Si	Сумма
2007-2011 гг.							
Добын (1)	15,0	1,05	0,25	13,4	0,38	72,3	87,4
164 км (2)	16,3	1,19	0,39	14,3	0,25	66,9	82,7
37 км (3)	16,5	1,24	0,22	10,5	0,55	60,3	72,4
Ушжарма (4)	14,7	1,04	0,16	9,60	0,23	37,3	48,4
2012-2014 гг.							
Добын (1)	11,2	1,81	0,60	23,2	0,90	55,9	82,4
164 км (2)	11,8	1,74	0,65	20,9	0,77	49,2	85,1
37 км (3)	12,7	0,44	0,20	14,4	0,41	39,5	67,6

Из приводимого материала видно, что объем стока фосфатного фосфора и соединений азотной группы, за исключением данных по ГПЗ для аммонийного азота, во втором периоде (2012-2014 гг.) был значительно выше в воде всех ГП, чем в первом, несмотря на то, что в первом периоде объем водного стока был выше. Это объясняется повышенным содержанием в воде указанных компонентов в маловодные 2012-2014 гг. Более повышенный по значению сток кремния наблюдается в сравнительно многоводные годы, причем в воде ГП находящихся выше водохранилища.

Суммарный объем биогенного стока более высокими значениями (82,4-87,4 тыс. т) характеризуется для створов, находящихся выше Капшагайского водохранилища, в т.ч. для приграничного (ГП1). Биогенный сток, проходящий через створы, расположенные ниже плотины, значительно меньше по объему.

На основании полученных результатов можно ориентировочно оценить объем притока биогенных соединений по р. Или в оз. Балхаш. При этом следует отметить, что сток р. Или, проходящий через створы ГПЗ и ГП4, полностью не попадает в оз. Балхаш из-за значительной потери его в пределах обширной дельты р. Или. Согласно данным Р.Д. Кудрина [7] и Ж.Д. Достай [5], реальный объем стока воды р. Или в оз. Балхаш ориентировочно принят равным 77 % от общей величины стока, а объем потерь в дельте рек 23 %.

Следовательно, учитывая то, что у створа расположенного ниже Капшагайской плотины (ГПЗ), средние значения суммарного объема биогенного стока составили в 2007-2011 гг. 72,4 тыс. т, а в 2012-2014 гг. 67,6 тыс. т, то объем притока биогенных соединений

в оз. Балхаш оценивается ориентировочно в первом периоде 55,7 тыс. т, во втором 52,1 тыс. т.

Внутригодовое распределение биогенного стока р. Или в целом соответствует колебанию водного стока (таблица 3). Максимальные значения водного и биогенного стока в сравнительно многоводные 2007-2011 гг. практически на всех створах регистрируется летом. Такое сезонное распределение этих показателей, очевидно, характерно для рек снегового и ледникового питания. В маловодные 2012-2014 гг. на ГП1 и 2, находящихся выше Капшагайского водохранилища, максимальные значения водного и биогенного стока отмечены весной, т.е. в период весеннего половодья, а ниже водохранилища (ГП3), наибольший их сток наблюдался летом, что в полной мере зависит от регулируемого объема попусков воды через Капшагайский гидроузел.

Таблица 3 – Сезонное распределение водного и биогенного стока р. Или за 2007-2014 гг.

Сезон	Водный (а) и биогенный (б) сток, %							
	Добын (1)		164 км (2)		37 км (3)		Ушжарма (4)	
	а	б	а	б	а	б	а	б
2007-2011 гг.								
Зима	17,8	21,2	17,2	19,2	19,2	16,8	21,3	15,9
Весна	25,9	32,4	25,9	30,0	23,6	24,6	25,1	20,4
Лето	32,8	27,1	33,6	30,7	35,0	39,9	32,3	40,8
Осень	23,5	19,3	23,2	20,1	22,2	19,4	21,3	22,0
2012-2014 гг.								
Зима	24,9	21,8	24,5	26,2	21,5	21,9	данные отсутствуют	
Весна	29,6	32,4	28,9	31,7	27,6	30,3	-/-	
Лето	20,1	25,2	20,4	19,3	34,7	32,5	-/-	
Осень	25,3	20,6	26,2	22,8	16,2	15,3	-/-	

Максимальные объемы стока воды и биогенных веществ, проходящего через верхние створы (ГП1 и 2), не превышают 32,8 и 33,6 %, а объем регулируемого стока на створах ниже водохранилища в многоводные годы достигает 40 %.

Минимальный сток воды и биогенов в относительно многоводные годы практически на всех ГП отмечается в зимний период, а в маловодные – летом и осенью. Значения наименьшего стока воды и биогенных веществ в целом близки между собой и находятся в диапазоне от 16,2 до 20,4 % и от 14,9 до 20,6 % соответственно.

На основе приведенного выше материала следует заключить, что основным поставщиком биогенных соединений на территорию Казахстана является трансграничный сток р. Или. Важную роль в трансформации биогенного стока р. Или имеет Капшагайское водохранилище благодаря происходящим в нем активным процессам аккумуляции и биомиграции соединений азота и фосфора. В 2007-2014 гг., в зависимости от объема водного стока и попусков воды из Капшагайского водохранилища, средние значения притока биогенных соединений в оз. Балхаш составили в отдельные периоды от 52,1 до 55,7 тыс. т, в среднем 53,9 тыс. т. Внутригодовое распределение биогенного стока в целом соответствует колебанию водного стока. Максимальный сток биогенных соединений отмечается в летний и весенний периоды.

### Литература

1. Амиргалиев Н.А. Гидрохимия дельты и низовьев р. Урал: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Балхаш, 1967. – 20 с.
2. Амиргалиев Н.А. Арало-Сырдарьинский бассейн: гидрохимия, проблемы водной токсикологии. – Алматы: ТОО Изд-во «Бастау», 2007. – 224 с.
3. Амиргалиев Н.А., Григорьева Э.Н., Шильниковская Л.С. Биогенный сток рек в оз. Балхаш // Водные ресурсы. – 1984. – № 6. – С. 97-103.

4. Амиргалиев Н.А., Григорьева Э.Н. Антропогенная составляющая биогенного стока рек как главный элемент экологического мониторинга поверхностных вод бассейна оз. Балхаш // Состояние и перспективы развития методологических основ химического и биологического мониторинга поверхностных вод суши. – Ростов-на-Дону: Гидрометеиздат, 1987. – Т. 111. – С. 16-17.
5. Достай Ж.Д. Управление гидроэкосистемой бассейна озера Балхаш. – Алматы, 2009. – 236 с.
6. Елибаев Н. Гидрохимия водоемов низовья реки Сырдарья: автореф. дис. ... канд. географ. наук. – Ростов-на-Дону, 1980. – 19 с.
7. Курдин Р.Д. О роли динамики дельты р. Или и климатических факторов в колебании уровня оз. Балхаш // Водные ресурсы. – 1977. – № 1. – С. 143-150.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНОЙ И ФУНКЦИОНАЛЬНОЙ ИЕРАРХИИ ВЕЩЕСТВА ВОД ОЗ. БАЙКАЛ ПРИ ХИМИЧЕСКОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ВЕЩЕСТВА ВОД ОЗЕРА С ВЕЩЕСТВОМ ПОТОКОВ ПРИРОДНОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Астраханцева О.Ю.

*ФГБУН Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск, Россия*

*e-mail: astra@igc.irk.ru*

**Аннотация.** Предложен комплексный междисциплинарный системный подход к исследованию однородности и целостности химического взаимодействия компонентов вещества вод оз. Байкал с растворенными и взвешенными компонентами ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , Al, Si,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}_{\text{общ}}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ , Cl<sup>-</sup>,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{O}_2$ , As, B, Cr, Cu, Cd, Hg, Pb, Sr, Zn, Co, U, V, Br, Rb, Mo,  $\text{C}_{\text{орг}}$ ,  $\text{N}_{\text{орг}}$ ,  $\text{P}_{\text{орг}}$ ,  $\text{S}_{\text{орг}}$ ,  $\text{CO}_2$ , Ti) и таких же компонентов вещества потоков природной составляющей окружающей среды (реки, взвесь рек, дождь и снег, аэрозоль, подземные воды, минеральные воды, приток озерных вод из других резервуаров озера, поток из донных отложений, поток в донные отложения, сток озерных вод в другие резервуары озера и в реку Ангару). Установлено, что химическое взаимодействие вещества вод оз. Байкал и вещества потоков природной составляющей окружающей среды – многорезервуарная система.

## STUDY OF THE STRUCTURAL AND FUNCTIONAL ORGANIZATION OF THE CHEMICAL INTERACTION OF THE WATERS OF THE LAKE. BAIKAL SUBSTANCE FLOWS NATURAL COMPONENT OF THE ENVIRONMENT

Astrakhantseva O. Yu.

*A.P. Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS, Irkutsk, Russia*

*e-mail: astra@igc.irk.ru*

**Abstract.** The proposed integrated and multidisciplinary system approach to study uniformity and integrity of the chemical interaction of the component substances of the waters of the lake. Baikal ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , Al, Si,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}_{\text{общ}}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ , Cl<sup>-</sup>,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{O}_2$ , As, B, Cr, Cu, Cd, Hg, Pb, Sr, Zn, Co, U, V, Br, Rb, Mo,  $\text{C}_{\text{орг}}$ ,  $\text{N}_{\text{орг}}$ ,  $\text{P}_{\text{орг}}$ ,  $\text{S}_{\text{орг}}$ ,  $\text{CO}_2$ , Ti) and the components of the substance flow component of the natural environment (rivers, suspension of the rivers rain and snow, mist, groundwater, mineral water, inflow of lake water from other reservoirs of the lake, the flow from the bottom sediments, stream bottom sediments, runoff of lake water in other lakes and reservoirs in the river Angara)

Озеро Байкал является самым древним, глубоким и крупным пресноводным водоемом Земли и как источник воды будущего человечества является громадным мировым потенциалом, в том числе для России. Необходимо сохранять оз. Байкал в состоянии, близком к природному. Отсутствие изученности механизмов взаимодействия озера Байкал и природной составляющей окружающей среды, роли ее геохимических потоков в формировании химического состава вод озера, не позволяет решать конкретные инженерные и экологические задачи, например, прогноз миграции загрязняющих компонентов в водах оз. Байкал. Необходимо изучение природных путей миграции, концентрации и рассеяния макро-, микро-, биогенных элементов и органического вещества, поступающих в резервуары озера с потоками химических компонентов и органического вещества окружающей среды. Исследование аккумуляции химических компонентов в донных отложениях оз. Байкал крайне важно для геологических целей.

Воды оз. Байкал – биокосное вещество, жидкий минерал  $\text{H}_2\text{O}$  с растворенными и взвешенными компонентами – химическими элементами и органическим веществом ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , Al, Si,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}_{\text{общ}}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ , Cl<sup>-</sup>,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{O}_2$ , As, B, Cr, Cu, Cd, Hg, Pb, Sr, Zn, Co, U, V, Br, Rb, Mo,  $\text{C}_{\text{орг}}$ ,  $\text{N}_{\text{орг}}$ ,  $\text{P}_{\text{орг}}$ ,  $\text{S}_{\text{орг}}$ ,  $\text{CO}_2$ , Ti). Химическое взаимодействие компонентов вещества вод озера с таковыми же компонентами вещества потоков природной составляющей окружающей среды (реки, взвесь рек, дождь и снег, аэрозоль, подземные воды, минеральные воды, приток озерных вод из других резервуаров озера, поток из донных отложений, поток в донные отложения, сток озерных вод в другие

резервуары озера и в реку Ангару) существует и развивается не произвольным способом, а подчиняется определенным законам природы – наблюдаемым устойчивостям некоторого образца, и закон является только описанием этой устойчивости. Необходимо понимание порядка в организации взаимодействия вещества вод оз. Байкал и вещества потоков природной составляющей окружающей среды, обуславливающего особенности движения вещества в этой системе.

Важнейшие элементы организации системы “вещество вод озера Байкал – вещество потоков природной составляющей окружающей среды” – физико-химическое состояние вещества вод озера и вещества потоков, впадающих в озеро и вытекающих из него, физико-химические условия внешней среды, определяющие это состояние и функциональные связи вещества вод озера с веществом окружающей среды. Что касается физико-химического состояния вещества вод оз. Байкал и вещества потоков, впадающих в озеро и вытекающих из него, то собранный большой эмпирический материал по веществу вод озера, донным отложениям и потокам нуждается в осмыслении и систематизации. Необходимо учитывать, что Байкал – глубокое рифтовое олиготрофное озеро, эволюцией которого управляют физико-химические законы, обусловленные рифтогенной структурой земной коры. Свойства внутренней среды изучаемого природного объекта, т.е. ее наиболее вероятные физико-химические параметры, можно определить только в состоянии равновесия (равенства) ее физико-химических параметров с аналогичными параметрами окружающей среды. Однако структура физико-химического состояния вещества вод оз. Байкал, равновесного по физико-химическим параметрам с таковыми же параметрами окружающей среды, на предмет ее однородности или иерархичности, до сих пор не изучалась. Исследование физико-химических взаимодействий вещества оз. Байкал и вещества окружающей среды (обмен веществом и энергией) не получило должного развития. Неизвестна структура характера физико-химического состояния и, соответственно, геохимической среды озера в плане однородности или иерархичности по акватории озера, неизвестна причина (фактор), обуславливающая целостность или иерархичность характера геохимической среды вещества вод оз. Байкал. По второму слагаемому: не учитывалась роль всех частных взаимодействий вещества вод озера Байкал с веществом окружающей среды, составляющих общее (термодинамическое) взаимодействие, определяющее физико-химические параметры, энергетический баланс и энергетический потенциал вещества вод озера, а также характер (целостность или локальность) геохимической среды озера, которая, в свою очередь, обуславливает реакцию вещества вод озера на поступившие с потоками окружающей среды компоненты. И, наконец, третье слагаемое. Неизвестен отклик вещества вод оз. Байкал на поступление конкретных компонентов вещества потоков окружающей среды: транзит этих компонентов или аккумуляция. Неизвестны функциональные характеристики вещества вод озера при взаимодействии с веществом потоков. Вопрос осмысления сценария отношений в системе “вещество вод оз. Байкал – вещество окружающей среды” является ключевым в выяснении структурной и организационной сущности этой системы.

Цель нашего исследования – исследовать внешнюю (функциональную) и внутреннюю (структурную) иерархии вещества вод оз. Байкал при химическом взаимодействии компонентов вещества вод оз. Байкал и компонентов вещества потоков природной составляющей окружающей среды. Для достижения цели решены задачи:

1. В акватории вод оз. Байкал выделены зоны естественных физико-химических равновесий – пространственно локализованные зоны (резервуары) со стабильными физико-химическими параметрами (находящимися в равновесии с таковыми же параметрами окружающей среды) в масштабе исторического времени [Астраханцева и др., 2010; Астраханцева, 2015].

2. Рассчитаны среднесезонные содержания компонентов:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}_{\text{общ}}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{As}$ ,  $\text{B}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Hg}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{U}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{Rb}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{C}_{\text{орг}}$ ,  $\text{N}_{\text{орг}}$ ,  $\text{P}_{\text{орг}}$ ,  $\text{S}_{\text{орг}}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{Ti}$  в мг/л, % в водах, донных отложениях

резервуаров оз. Байкал и химических потоках природной составляющей окружающей среды, впадающих в резервуары озера и вытекающих из них (реки, взвесь рек, дождь и снег, аэрозоль, подземные воды, минеральные воды, приток озерных вод из других резервуаров озера, поток из донных отложений, поток в донные отложения, сток озерных вод в другие резервуары озера и в реку Ангару) [Астраханцева, 2002; 2004].

3. Рассчитаны морфометрические характеристики и водные балансы всех резервуаров оз. Байкал и потоков, впадающих в резервуары и вытекающих из них [Астраханцева, 2007; 2007а; Астраханцева, Глазунов, 2008].

4. Рассчитаны химические балансы всех резервуаров и потоков мегасистемы “вещество вод оз. Байкал – вещество потоков природной составляющей окружающей среды”; установлены пути миграции и места аккумуляции компонентов, поступающих в озеро с внешней и внутренней нагрузками [Астраханцева и др., 2011, 2012, 2012а, 2012б; Астраханцева, 2014; Астраханцева и др., 2016, 2016а].

5. В выделенных зонах через внутренние физико-химические параметры рассчитаны формы нахождения компонентов и характер геохимической среды (рН, Eh, минерализация) [Астраханцева, Чудненко, 2012в, 2012г, 2014а].

Методы исследования: использован системный подход к исследованию физико-химических параметров и характера состояния геохимической среды вещества вод озера Байкал, озеро рассматривается как макроскопический объект, часть закрытой макросистемы “вещество вод оз. Байкал – вещество окружающей среды”, к которой применимы законы классической термодинамики; использованы принципы локального равновесия, транзитивности, термического равновесия; применен метод многорезервуарности (рациональное выделение систем с различными физико-химическими свойствами). Разработан метод выделения из сложного эволюционирующего и иерархического природного объекта – оз. Байкал – локализованных зон, равновесных по физико-химическим параметрам с таковыми же параметрами вещества окружающей среды. Используются статистические методы. Разработана методика расчета химического состава независимых компонентов для физико-химических моделей “вещество вод резервуара озера Байкал – вещество потоков окружающей среды”. Используются структурно-функциональный метод, метод балансовых расчетов и метод компьютерного моделирования равновесных (максимально вероятных) составов вещества вод оз. Байкал.

Предложенный комплексный междисциплинарный системный подход к исследованию однородности и целостности химического взаимодействия компонентов вещества вод оз. Байкал и компонентов вещества потоков природной составляющей окружающей среды позволил сделать следующие выводы.

1. Вещество вод оз. Байкал многорезервуарно по его физико-химическому состоянию и состоит из пяти резервуаров (Южного, Селенгинского, Среднего, Ушканьеостровского, Северного), неравновесных друг с другом, но равновесных с веществом окружающей среды, т.е. является находящейся в постоянстве своего состояния (стационарной) мегасистемой. Разновеликость гравитационного взаимодействия вещества вод оз. Байкал и вещества Земли по акватории озера является тем фактором, который определяет структуру физико-химического состояния вещества вод озера как многорезервуарную.

2. В масштабе исторического времени химическое взаимодействие вещества вод озера Байкал с веществом потоков окружающей среды – природная стационарная мегасистема пространственно локализованных геохимических состояний вещества озера, открытых по отношению к веществу потоков окружающей среды.

3. Иерархичность гравитационного взаимодействия вещества вод оз. Байкал и вещества Земли по акватории озера из-за его морфологических характеристик – резкой расчлененности дна обуславливает иерархичность общего – термодинамического взаимодействия вещества вод оз. Байкал и вещества окружающей среды, иерархичность

их частных – теплового и химического взаимодействий, а так же индивидуальность приходной и расходной статей в энергетических балансах и, соответственно, самих энергетических балансов резервуаров. Индивидуальность энергетического потенциала каждого резервуара объясняет индивидуальность отклика вещества резервуаров на поступление компонентов вещества потоков окружающей среды и, соответственно, параметры геохимической среды в резервуарах как результат этих процессов.

4. Исследование структуры водного баланса оз. Байкал через его расчет в отдельных резервуарах озера показало, что в приходной части водного баланса материковый сток является главной составляющей только для Северного и Селенгинского резервуаров, для остальных резервуаров первое место по вкладу в водный баланс занимает приток озерных вод из соседних резервуаров озера. Выявлено среднее значение постоянной времени обмена вод для каждого резервуара: в Северном резервуаре – около 386 лет; в Ушканьеостровском – около 129 лет; в Среднем – около 287 лет; в Селенгинском – около 25 лет; в Южном – около 96 лет.

5. Установленные функции систем “вещество резервуаров озера Байкал – вещество потоков окружающей среды”: комплексообразование, миграция, избирательный транзит и избирательная утилизация или включение в биогеохимические круговороты компонентов, поступивших в резервуары озера из внешней среды с веществом потоков. Внешняя функциональная иерархия вещества вод резервуаров оз. Байкал проявляется в организации движения (миграции) компонентов и проценте их аккумуляции в донных отложениях резервуаров.

6. Сходство функций вещества резервуаров озера наблюдается в отношении их пропускной и аккумулирующей способностей относительно поступающих с внутренними и внешними потоками основных элементов, микроэлементов, биогенных элементов и органического вещества, заключающейся в открытости – способности частично или полностью пропускать (транзит) и обмениваться между резервуарами следующими компонентами:  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , В, Мо, Hg, Sr,  $\text{C}_{\text{орг}}$ ,  $\text{N}_{\text{орг}}$ ,  $\text{S}_{\text{орг}}$  и закрытости в отношении остальных компонентов (части катионов основных компонентов, биогенных элементов, части органического вещества, микроэлементов), которые связываются (вступают в комплексообразование) и остаются в резервуарах (захораниваются или вступают в химический круговорот). По этим компонентам резервуары полуавтономны, закрыты и не обмениваются с другими резервуарами. Различие функций резервуаров заключается в том, как расходуются аккумулированные компоненты: в Селенгинском резервуаре они захораниваются, в остальных небольшая их часть захоранивается, а большая часть вступает в химический круговорот.

7. В поставке биогенных элементов все резервуары, кроме Селенгинского, находятся на внутреннем обеспечении (потоки из донных отложений), и только Селенгинский резервуар питается внешним привносом. Внешняя и внутренняя нагрузки на протяжении озера, в зависимости от морфологии, резко меняются и индивидуальны в каждом резервуаре. Выявлены большие внутренние нагрузки – потоки из донных отложений в четырех резервуарах озера и незначительная в Селенгинском резервуаре. Установлена ведущая роль внутриводоемных процессов в поступлении и утилизации биогенных элементов,  $\text{P}_{\text{орг}}$ , основных компонентов – катионов и группы микроэлементов в резервуарах оз. Байкал.

8. Химический состав донных отложений резервуаров обусловлен избирательной утилизацией вещества в донные осадки оз. Байкал: с внутриводоемными потоками в донные отложения поступают биогенные элементы,  $\text{P}_{\text{орг}}$ , часть остального органического вещества, часть основных компонентов – катионов и группа микроэлементов. Установлено, что во всех резервуарах оз. Байкал, кроме Селенгинского, процент утилизации (захоронения) поступающего вещества очень низок вследствие того, что вещество, поступившее с потоком в донные отложения, за отсутствием малой части возвращается с потоком из донных отложений. В четырех резервуарах озера утилизация



вещества ничтожна (около 10 %), при этом существуют мощные химические круговороты компонентов. В Селенгинском резервуаре захоранивается 85 % вещества, поступившего с потоком в донные отложения.

9. Химическое взаимодействие вещества вод оз. Байкал и вещества потоков окружающей среды иерархично и структура обмена упорядочена именно таким образом: поведение вещества вод озера при обмене веществом и энергией с веществом потоков окружающей среды индивидуализировано в веществе пяти резервуаров озера. Химические балансы вещества резервуаров озера позволили установить организованность – свойство вещества оз. Байкал, заключающееся в наличии структуры (вещества пяти резервуаров озера с индивидуальными физико-химическими характеристиками и состоянием геохимической среды), и свойство веществ систем–резервуаров, заключающееся в наличии индивидуального функционирования (индивидуального поведения). Вещество мегасистемы “вещество вод оз. Байкал – вещество потоков окружающей среды” иерархично – вещество каждого резервуара может рассматриваться как система, обладающая целостностью в отношении своих функций и определяемая в своих границах по физико-химическим параметрам.

10. Модель структуры состояния вещества вод оз. Байкал, равновесного по физико-химическим параметрам с веществом окружающей среды, представляет собой различающиеся среднемноголетние состояния геохимических сред, содержащих макро-, микрокомпоненты, биогенные элементы и органическое вещество, в подсистемах (вещество прибрежных, поверхностных, глубинных, придонных вод) пяти резервуаров оз. Байкал (Южного, Селенгинского, Среднего, Ушканьеостровского, Северного), характеризующиеся стабильными среднегодовыми параметрами: температурой, давлением, химическим составом, минерализацией и рассчитанными через эти параметры характеристиками кислотно-основных и окислительно-восстановительных состояний геохимических систем, формами существования элементов.

11. Установлено, в виде каких химических соединений компоненты присутствуют в веществе водных подсистем: все компоненты образуют ионные пары, причем в нескольких формах, только макрокомпоненты на 99% представлены в виде свободных незакомплексованных ионов. Доминирующая форма серы –  $\text{SO}_4^{2-}$ , углерода –  $\text{HCO}_3^-$ . Хлор присутствует в виде иона  $\text{Cl}^-$ . У всех биогенных компонентов и микроэлементов, кроме Br, основные формы нахождения в водах Байкала – ионные комплексы. Причем у таких компонентов, как Al, Cu, Cr, Fe, As, P, Hg, U, V доминирующие формы нахождения в разных подсистемах различаются.

12. В Нормативах допустимых воздействий в “перечень особо опасных веществ” для резервуаров оз. Байкал необходимо включить вещества, изменяющие интенсивность внутренней нагрузки – потока из донных отложений и потока в донные отложения, (элементы первого и второго класса экологической опасности). Компоненты, являющиеся загрязнителями (элементами первого и второго класса экологической опасности) для озера Байкал определены для каждого резервуара. Общими компонентами для всех глубоководных резервуаров являются:  $\text{Mg}^{2+}$ , Al, Si,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}_{\text{общ}}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ , As, Cr, Cu, Cd, Pb, Co, U, V, Rb, Ti,  $\text{P}_{\text{орг}}$ ; кроме того, еще: в Южном резервуаре Zn,  $\text{N}_{\text{орг}}$ , в Среднем:  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ , B, Br,  $\text{C}_{\text{орг}}$ ,  $\text{N}_{\text{орг}}$ ,  $\text{S}_{\text{орг}}$ , в Ушканьеостровском:  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ , Mo,  $\text{N}_{\text{орг}}$ ; в Северном:  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , B, Br, Mo, Zn,  $\text{C}_{\text{орг}}$ ,  $\text{N}_{\text{орг}}$ ,  $\text{S}_{\text{орг}}$ . В Селенгинском резервуаре к элементам второго класса экологической опасности относятся  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ , As, Cd, Co, U, V, Mo, Rb, B, Ti,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{Fe}_{\text{общ}}$ ,  $\text{P}_{\text{орг}}$ .

### Литература

1. Астраханцева О.Ю. Принципы создания модели “Мегасистема “Оз. Байкал””, база данных // Проблемы земной цивилизации. Сборник статей “Поиск решения проблем выживания и безопасности Земной цивилизации”. Вып.6, ч.1. – Иркутск, ASPrint, 2002. – С. 72-121.

2. Астраханцева О.Ю. База данных химического состава вод и потоков оз. Байкал // Экосистемы и природные ресурсы горных стран. Материалы Первого Междунар. симпоз. “Байкал. Современное состояние поверхностной и подземной гидросферы горных стран”. – Новосибирск: Наука, 2004. – С. 233-260.
3. Астраханцева О.Ю., Чудненко К.В., Глазунов О.М. Выделение полуавтономных систем в озере Байкал // Вестник ИрГТУ. – 2010. – № 4 (44). – С. 27-37.
4. Астраханцева О.Ю. Количественная оценка потока “Подземные воды”, выпадающего в озеро Байкал, для пяти резервуаров озера Байкал: Южного, Селенгинского, Среднего, Ушканьеостровского, Северного // Вестник ИрГТУ. – 2007. – № 3 (31). – С.15-21.
5. Астраханцева О.Ю. Расчет морфометрических характеристик сложной системы “Озеро Байкал” // Вестник ИрГТУ. – 2007. – № 4 (32). – С.42- 49.
6. Астраханцева О.Ю., Глазунов О.М. Водный баланс мегасистемы “Озеро Байкал”. Вестник ИрГТУ. – 2008. – № 3 (35). – С. 148-154.
7. Астраханцева О.Ю., Чудненко К.В., Глазунов О.М. Химический баланс Южного резервуара оз. Байкал // Вестник ИрГТУ. – 2011. – № 8 (55). – С. 16-28.
8. Астраханцева О.Ю., Чудненко К.В., Глазунов О.М. Химический баланс Селенгинского резервуара оз. Байкал // Вестник ИрГТУ. – 2012. – № 1 (60). – С. 20- 32.
9. Астраханцева О.Ю., Чудненко К.В., Глазунов О.М. Химический баланс Среднего резервуара оз. Байкал // Вестник ИрГТУ. – 2012. – № 3 (62). – С. 28-42.
10. Астраханцева О.Ю., Чудненко К.В., Глазунов О.М. Химический баланс Ушканьеостровского резервуара оз. Байкал // Вестник ИрГТУ. – 2012. – № 5 (64). – С. 36-50.
11. Астраханцева О.Ю., Чудненко К.В. Равновесные физико-химические модели прибрежных вод резервуаров оз. Байкал // Современные проблемы геологии, геохимии и геоэкологии Дальнего Востока России. Материалы 4 -й Всеросс. конф. молодых ученых (Владивосток. 27 августа – 5 сентября 2012 г.) – Владивосток: Дальнаука, 2012. – С. 249-258.
12. Астраханцева О.Ю., Чудненко К.В. Равновесные физико-химические модели поверхностных вод резервуаров оз. Байкал // Водные и экологические проблемы Сибири и Центральной Азии. Труды Всеросс. науч. конф. с международ. участием, посвящ. 5-летнему юбилею Ин-та вод. и экол. проблем СО РАН (Барнаул, 20 – 24 августа 2012 г.). Т.2. – Барнаул, Институт водных и экологических проблем СО РАН, 2012г. – С. 25-31.
13. Астраханцева О.Ю., Чудненко К.В., Глазунов О.М. Химический баланс Северного резервуара оз. Байкал // Вестник ИрГТУ. – 2013. – № 3 (74). – С. 35-47.
14. Астраханцева О.Ю. Среднемноголетние содержания компонентов в донных отложениях Южного, Селенгинского, Среднего, Ушканьеостровского, Северного резервуаров озера Байкал // Вестник ИрГТУ. – 2014. – № 9 (92). – С. 53-63.
15. Астраханцева О.Ю., Чудненко К.В. Расчет форм существования компонентов и характера геохимической среды (Eh, рН, минерализация) в подсистемах – глубинных водах резервуаров оз. Байкал через внутренние физико-химические параметры, равновесные с параметрами окружающей среды // Гелиогеофизические исследования. – 2014. – №9 (9). – С.30-34.
16. Астраханцева О.Ю. Исследование внутренней (структурной) иерархии вещества вод озера Байкал // Вестник ИрГТУ. – 2015. – № 4 (99). – С. 53-64.
17. Астраханцева О.Ю., Белозерцева И.А., Палкин О.Ю. Вертикальные потоки вещества в донные отложения и из донных отложений в резервуарах оз. Байкал // Вода: химия и экология. – 2016. – № 5. – С. 3-13.
18. Астраханцева О.Ю., Белозерцева И.А., Палкин О.Ю. Исследование путей миграции и мест аккумуляции химических элементов и органического вещества в резервуарах оз. Байкал // Вода: химия и экология. – 2016. – № 10. – С. 5-15.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ОСАДКОНАКОПЛЕНИЯ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ РЕЗЕРВУАРОВ ОЗЕРА БАЙКАЛ

Астраханцева О.Ю.<sup>1</sup>, Палкин О.Ю.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ФГБУН Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск, Россия

<sup>2</sup> Байкальский государственный университет экономики и права, г. Иркутск, Россия

*e-mail: astra@igc.irk.ru*

**Аннотация.** Установлено, что химический состав донных отложений резервуаров оз. Байкал обусловлен избирательной утилизацией вещества в донные осадки оз. Байкал: с внутриводоемными потоками в донные отложения поступают элементы-комплексобразователи: биогенные элементы,  $R_{орг}$ , часть остального органического вещества, часть основных компонентов – катионов и группа микроэлементов.

## STUDY OF ACCUMULATION OF CHEMICAL ELEMENTS AND ORGANIC MATTER IN BOTTOM SEDIMENTS OF RESERVOIRS OF LAKE BAIKAL

Astrakhantseva O. Yu.<sup>1</sup>, Palkin O. Yu.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> A.P. Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS, Irkutsk, Russia

<sup>2</sup> Baikalsk State University of Economics and Law, Irkutsk, Russia

*e-mail: astra@igc.irk.ru*

**Abstract.** It is found that the chemical composition of bottom sediments of reservoirs of Lake Baikal depends on the utilization of substances in the sediments of the lake. Bottom sediment receive the complex-forming elements (biogenic elements), organic matters, a part of the main components (cations and a group of trace elements).

Исследование особенностей аккумуляции химических элементов и органического вещества в донных отложениях резервуаров оз. Байкал крайне важно, как для геологических целей, так и для понимания степени геохимической устойчивости вещества резервуаров озера к воздействию техногенной составляющей окружающей среды.

Цель данной работы – исследовать особенности осадконакопления в резервуарах оз. Байкал.

Мегасистема “вещество вод оз. Байкал – вещество потоков природной составляющей окружающей среды” структурно состоит из локализованного в пространстве вещества вод пяти резервуаров озера (Южного, Селенгинского, Среднего, Ушканьеостровского, Северного) с индивидуальными физико-химическими параметрами и состоянием геохимической среды, и вещества потоков, впадающих в резервуары и вытекающих из них: реки, взвесь рек, дождь и снег, аэрозоль, подземные воды, минеральные воды, приток озерных вод из других резервуаров озера, поток из донных отложений, поток в донные отложения, сток озерных вод в другие резервуары озера и в реку Ангару [Астраханцева, 2015]. Вещества вод резервуаров оз. Байкал неравновесны по физико-химическим параметрам между собой, но равновесны с веществом окружающей среды, характеризуются индивидуальными структурно-функциональными характеристиками, и в пределах каждого резервуара могут рассматриваться как системы, обладающие целостностью своих функций по отношению к веществу потоков окружающей среды и определяемые в своих границах по физико-химическим параметрам (рис. 1).

Среднеголетние химические составы донных отложений резервуаров оз. Байкал достаточно близки [Астраханцева, 2014]. При этом характеристики приходных и расходных статей содержаний компонентов в химических балансах резервуаров озера, показанные в работах [1-5], отличаются как по основным источникам прихода макро-, микрокомпонентов, биогенных элементов и органического вещества, так и по количеству поступления этих компонентов в резервуары.

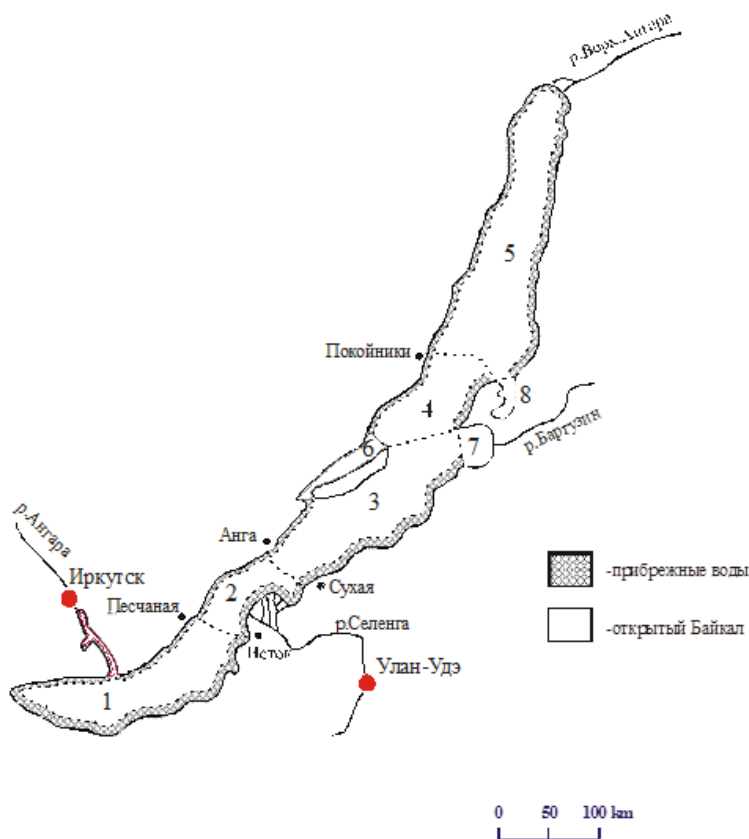


Рис. 1 – Схема зональности геохимических состояний вещества вод оз. Байкал (схема пространственно локализованных зон-резервуаров в веществе вод оз. Байкал естественных физико-химических равновесий с веществом окружающей среды, со стабильными физико-химическими параметрами в масштабе исторического времени): 1) Южный; 2) Селенгинский; 3) Средний; 4) Ушканьеостровский 5) Северный; 6) Малое Море; 7) Баргузинский залив; 8) Чивыркуйский залив. Резервуары 1) – 5) разделены на прибрежные воды и открытый Байкал

Данное положение можно объяснить сходством функций вещества вод резервуаров озера в отношении их пропускной и аккумулярующей способностей относительно поступающих с внутренними и внешними потоками основных элементов, микроэлементов, биогенных элементов и органического вещества, заключающейся в открытости – способности частично или полностью пропускать (транзит) и обмениваться между резервуарами следующими компонентами:  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{B}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{Hg}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{C}_{\text{орг}}$ ,  $\text{N}_{\text{орг}}$ ,  $\text{S}_{\text{орг}}$  и закрытости в отношении остальных компонентов (части катионов основных компонентов, биогенных элементов, части органического вещества, микроэлементов), которые связываются (вступают в комплексообразование) и остаются в резервуарах (захораниваются или вступают в химический круговорот). По этим компонентам вещество вод резервуаров полуавтономно, закрыто и не обменивается с веществом вод других резервуаров. Различие функций вещества вод резервуаров заключается в том, как расходуются аккумулярованные компоненты: в Селенгинском резервуаре они захораниваются, в остальных – небольшая их часть захоранивается, а большая часть вступает в химический круговорот.

Установлен круг компонентов, участвующих в биогеохимическом круговороте (циклическое комплексообразование) для каждого резервуара оз. Байкал. Общими компонентами для всех резервуаров являются:  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}_{\text{общ}}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{As}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{U}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Rb}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{P}_{\text{орг}}$ ; кроме того, еще: в Южном резервуаре  $\text{Zn}$ , в Среднем:  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{B}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{C}_{\text{орг}}$ ,  $\text{N}_{\text{орг}}$ ,  $\text{S}_{\text{орг}}$ , в Ушканьеостровском:  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{N}_{\text{орг}}$ ; в Северном:  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{B}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{C}_{\text{орг}}$ ,  $\text{N}_{\text{орг}}$ ,  $\text{S}_{\text{орг}}$ ,  $\text{P}_{\text{орг}}$ . Эти компоненты находятся в водах резервуаров в растворенных и взвешенных формах: в виде взвеси уходят с потоками в донные

отложения и в растворенных формах приходят с потоком из донных отложений. В Селенгинском резервуаре в химическом круговороте частично участвуют:  $K^+$ ,  $Mn^{2+}$ , As, Cd, Co, U, V, Mo, Rb, Ti,  $PO_4^{3-}$ ,  $Fe_{общ}$ ,  $P_{орг}$  (табл. 1).

Таблица 1 – Группировка компонентов по скорости, направлению водной миграции и местам аккумуляции в резервуарах оз. Байкал

Группа элементов	Южный резервуар	Селенгинский	Средний	Ушканье-отровский	Северный	
Слабоподвижные связываются:						
I	Миграция вертикальная – “вниз-вверх”, накапливаются в водах и донных отложениях резервуара;	Al, Si, $Mn^{2+}$ , $Fe_{общ}$ , $NO_3^-$ , $PO_4^{3-}$ , As, Cr, Cu, Pb, Co, V, Rb, $P_{орг}$ , Ti		Al, Si, $Mn^{2+}$ , $Fe_{общ}$ , $NO_3^-$ , $PO_4^{3-}$ , As, Cr, Cu, Cd, Co, U, V, Rb, Ti	Al, Si, $Mn^{2+}$ , $Fe_{общ}$ , $NO_3^-$ , $PO_4^{3-}$ , As, Cr, Cu, Pb, Co, V, Rb, Ti, $P_{орг}$	$K^+$ , Al, Si, $Mn^{2+}$ , $Fe_{общ}$ , $NO_3^-$ , $PO_4^{3-}$ , As, Cr, Cu, Cd, Pb, Zn, Co, U, V, Br, Rb, $P_{орг}$ , Ti
	миграция в донные отложения резервуара и захоронение и вертикальная миграция внутри резервуара;		$Fe_{общ}$ , $PO_4^{3-}$ , $Mn^{2+}$ , As, Co, V, Rb, Ti			
	миграция в донные отложения резервуара и захоронение		$NO_3^-$ , Al, Si, Cr			
Умеренноподвижные, частично выносятся из резервуара, частично связываются:						
II	миграция горизонтальная из резервуара и вертикальная в резервуаре, накапливаются в водах и донных отложениях;	$Mg^{2+}$ , Cd, Br, Zn, U, $N_{орг}$	$K^+$ , Cd, U, Mo, $P_{орг}$ , B	$K^+$ , $Na^+$ , $Mg^{2+}$ , B, Br, $C_{орг}$ , $N_{орг}$ , $S_{орг}$	$K^+$ , $Na^+$ , $Mg^{2+}$ , Cd, Zn, U, Br, Mo, $N_{орг}$	$Na^+$ , $Ca^{2+}$ , $Mg^{2+}$ , B, Mo, $C_{орг}$ , $N_{орг}$ , $S_{орг}$
	миграция на дно и захоронение и горизонтальная миграция из резервуара	$K^+$ , $Na^+$ , $C_{орг}$ , $S_{орг}$	$Na^+$ , $Mg^{2+}$ , Br, Pb, $C_{орг}$ , $N_{орг}$ , $S_{орг}$	$Ca^{2+}$ , Mo	$C_{орг}$ , $S_{орг}$	
III	Легкоподвижные, выносятся со стоком озерных вод					
	горизонтальная миграция из резервуара	$Ca^{2+}$ , $HCO_3^-$ , $SO_4^{2-}$ , Cl <sup>-</sup> , B, Hg, Sr, Mo	$Ca^{2+}$ , $HCO_3^-$ , $SO_4^{2-}$ , Cl <sup>-</sup> , Cu, Hg, Sr, Zn	$HCO_3^-$ , $SO_4^{2-}$ , Cl <sup>-</sup> , Hg, Sr, Zn	$Ca^{2+}$ , $HCO_3^-$ , $SO_4^{2-}$ , Cl <sup>-</sup> , B, Hg, Sr	$HCO_3^-$ , $SO_4^{2-}$ , Cl <sup>-</sup> , Hg, Sr

С потоком в донные отложения в виде взвеси поступают только активные элементы – элементы-комплексообразователи, а их набор в каждом резервуаре примерно одинаков (табл. 1) [Астраханцева и др., 2011, 2012, 2012а, 2012б, 2013; Астраханцева, Филиппова, 2014; Астраханцева и др., 2016], поэтому химический состав донных отложений резервуаров озера близок. Качественные характеристики осадконакопления в резервуарах близки, различием же является скорость осадконакопления: высокая по сравнению с другими резервуарами в Селенгинском резервуаре и низкая в остальных резервуарах.

Сравнение процентного содержания основных, микро-, биогенных элементов и органического вещества в донных отложениях по резервуарам (табл. 2) показало, что донные отложения во всех резервуарах на три четвертых состоят из биогенных элементов, а точнее из кремния и железа. Катионы основных компонентов, поступившие с потоком в донные отложения резервуаров, составляют значительный процент. Доля микроэлементов в общем содержании компонентов больше, чем основных компонентов, при этом

основное их количество составляет алюминий. Органических веществ в донных отложениях резервуаров мало и основное их количество составляет  $C_{орг}$ .

Таблица 2 – Содержания основных, микро-, биогенных элементов и органического вещества в донных отложениях резервуаров оз. Байкал, %

Резервуары Компоненты	Южный	Селенгинский	Средний	Ушканье- островский	Северный
Донные отложения	100	100	100	100	100
основные компоненты	10	10	8	8	9
микроэлементы	18	17	15	12	13
биогенные элементы	70	71	75	78	77
органические вещества	2	2	2	2	1

Таблица 3 – Содержания основных, микро-, биогенных компонентов и органического вещества в веществе потоков в донные отложения в резервуарах оз. Байкал, %

Резервуары	Южный	Селенгинский	Средний	Ушканье- островский	Северный	оз. Байкал
Поток в донные отложения	100	100	100	100	100	100
основные компоненты	20.3	19	20.8	15.76	21.3	19.5
микроэлементы	5.8	11	4.9	5.7	3.3	6
биогенные элементы	70.6	66	69.1	74.93	73	70.8
органические вещества	3.3	4	5.2	3.5	2.4	3.7

Сравнение химических составов донных отложений и седиментационных потоков (потоков в донные отложения) в резервуарах показало, что они близки: более чем на 70 % состоят из биогенных элементов, микроэлементов и органического вещества (табл. 2, 3).

Следовательно, химический состав донных отложений резервуаров обусловлен избирательной утилизацией вещества в донные осадки оз. Байкал: с внутриводоемными потоками в донные отложения поступают элементы-комплексобразователи: биогенные элементы,  $R_{орг}$ , часть остального органического вещества, часть основных компонентов – катионов и группа микроэлементов. Установлено [Астраханцева и др., 2011; 2012; 2012а; 2012б; 2013], что во всех резервуарах оз. Байкал, кроме Селенгинского, процент утилизации (захоронения) поступающего вещества очень низок вследствие того, что вещество, поступившее с потоком в донные отложения, за отсутствием малой части возвращается с потоком из донных отложений. В четырех резервуарах озера утилизация вещества ничтожна (около 10 %), при этом существуют мощные биогеохимические круговороты компонентов. В Селенгинском резервуаре захоранивается 85 % вещества, поступившего с потоком в донные отложения.

### Литература

1. Астраханцева О.Ю., Чудненко К.В., Глазунов О.М. Химический баланс Южного резервуара оз. Байкал // Вестник ИрГТУ. – 2011. – № 8 (55). – С. 16-28.
2. Астраханцева О.Ю., Чудненко К.В., Глазунов О.М. Химический баланс Селенгинского резервуара оз. Байкал // Вестник ИрГТУ. – 2012. – № 1 (60). – С. 20-32.
3. Астраханцева О.Ю., Чудненко К.В., Глазунов О.М. Химический баланс Среднего резервуара оз. Байкал // Вестник ИрГТУ. – 2012. – № 3 (62). – С. 28-42.
4. Астраханцева О.Ю., Чудненко К.В., Глазунов О.М. Химический баланс Ушканьеостровского резервуара оз. Байкал // Вестник ИрГТУ. – 2012. – № 5 (64). – С. 36-50.

5. Астраханцева О.Ю., Чудненко К.В., Глазунов О.М. Химический баланс Северного резервуара оз. Байкал // Вестник ИрГТУ. – 2013. – № 3 (74). – С. 35-47.
6. Астраханцева О.Ю. Среднемноголетние содержания компонентов в донных отложениях Южного, Селенгинского, Среднего, Ушканьеостровского, Северного резервуаров озера Байкал // Вестник ИрГТУ. – 2014. – № 9 (92). – С. 53-63.
7. Астраханцева О.Ю., Филиппова Л.А. Исследование вклада потоков (из донных отложений и в донные отложения) в химические балансы Южного, Селенгинского, Среднего, Ушканьеостровского и Северного резервуаров оз. Байкал // Вестник ИрГТУ. – 2014. – №10 (93). – С. 68-79.
8. Астраханцева О.Ю. Исследование внутренней (структурной) иерархии вещества вод озера Байкал // Вестник ИрГТУ. – 2015. – № 4 (99). – С. 53-64.
9. Астраханцева О.Ю., Белозерцева И.А., Палкин О.Ю. Вертикальные потоки вещества в донные отложения и из донных отложений в резервуарах оз. Байкал // Вода: химия и экология. – 2016. – № 5. – С. 3-13.

## РАСЧЕТ СРЕДНЕМНОГОЛЕТНИХ СОДЕРЖАНИЙ $P_{орг}$ , $N_{орг}$ , $S_{орг}$ В ОРГАНИЧЕСКОМ ВЕЩЕСТВЕ ВОД, ВЗВЕСИ ВОД, ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ РЕЗЕРВУАРОВ ОЗЕРА БАЙКАЛ

Астраханцева О.Ю.<sup>1</sup>, Палкин О.Ю.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ФГБУН Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск, Россия

<sup>2</sup> Байкальский государственный университет экономики и права, г. Иркутск, Россия

*e-mail: astra@igc.irk.ru*

**Аннотация.** Цель данной работы – показать метод расчета  $P_{орг}$ ,  $N_{орг}$ ,  $S_{орг}$  в органическом веществе вод резервуаров оз. Байкал, взвеси вод и донных отложениях по известному в них содержанию органического вещества (ОВ) или  $C_{орг}$ . Зная содержание ОВ или  $C_{орг}$  в водах озера, легко рассчитать  $P_{орг}$ ,  $S_{орг}$ ,  $N_{орг}$  по весовым отношениям C/P, C/N, C/S элементов в диатомовых водорослях, а также по атомному соотношению этих компонентов. Поскольку ОВ в водах оз. Байкал – продукт распада планктонных организмов, то вышеприведенный расчет подходит и для расчета  $P_{орг}$ ,  $N_{орг}$ ,  $S_{орг}$  во взвеси вод озера, в водах рек, впадающих в оз. Байкал, в иловых водах, в донных отложениях озера в случае отсутствия аналитических данных по какому-либо из этих компонентов.

## THE CALCULATION OF THE MEAN ANNUAL CONTENTS OF $P_{орг}$ , $N_{орг}$ , $S_{орг}$ ORGANIC MATTER WATER, SUSPENDED MATTER OF WATERS, BOTTOM SEDIMENTS OF THE RESERVOIRS OF LAKE BAIKAL

Astrakhantseva O. Yu.<sup>1</sup>, Palkin O. Yu.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>A.P. Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS, Irkutsk, Russia

<sup>2</sup>Baikal state University of Economics and law, Irkutsk, Russia

*e-mail: astra@igc.irk.ru*

**Abstract.** The purpose of this paper is to show the method of calculating  $P_{орг}$ ,  $N_{орг}$ ,  $S_{орг}$  in the organic matter of the waters of the lake. Baikal, the slurry of water and sediments is known for their content of organic matter (OM) or  $S_{орг}$ . Knowing the content of  $S$  or  $S_{орг}$  in the waters of the lake, it is easy to calculate  $R_{орг}$ ,  $P_{орг}$ ,  $P_{орг}$  weight relationship C/P, C/N, C/S elements diatoms, as well as on the atomic ratio of these components. Since  $S$  in the waters of the lake. Baikal – the product of decay of planktonic organisms, the above calculation is suitable for calculating  $R_{орг}$ ,  $P_{орг}$ ,  $O_{орг}$  in suspended matter of the waters, in the waters of the rivers flowing into the lake. Baikal, in the interstitial waters in sediments of a lake in the absence of analytical data on any of these components.

Проблема усиления техногенного пресса на оз. Байкал делает необходимым изучение фонового содержания макро-, микро-, биогенных элементов и компонентов органического вещества в водах озера. Предмет нашего исследования – вещество вод оз. Байкал – жидкий минерал  $H_2O$  с растворенными и взвешенными химическими элементами и органическим веществом – биокосное тело, насквозь пронизанное живым веществом и продуктами жизнедеятельности этого вещества. Количество  $N_{орг}$ ,  $P_{орг}$ ,  $S_{орг}$  в органическом веществе вод озера Байкал незначительно и поэтому трудно поддается определению аналитическими методами. Однако данные по расчету  $P_{орг}$ ,  $N_{орг}$ ,  $S_{орг}$  необходимы для расчета общего количества этих компонентов, химического баланса вод резервуаров оз. Байкал и установления путей миграции этих компонентов. Вместе с минеральными формами этих компонентов,  $P_{орг}$ ,  $N_{орг}$ ,  $S_{орг}$  составляют общее количество  $P$ ,  $N$ ,  $S$  в резервуарах озера.

Цель данной работы – показать метод расчета  $P_{орг}$ ,  $N_{орг}$ ,  $S_{орг}$  в органическом веществе вод, взвеси вод и донных отложениях оз. Байкал по известному в них содержанию органического вещества (ОВ) или  $C_{орг}$ .

Кроме неорганических соединений, растворенных в природных водах в виде ионов и газов, в воде почти всегда присутствуют органические вещества. ОВ, находящееся в естественной воде, по своей природе может быть подразделено на входящее в состав живых организмов (планктон), населяющих воду, и на органическое вещество, являющееся продуктом распада живых организмов. К первой группе относятся вещества, входящие в состав планктона – совокупность организмов, населяющих водную толщу:



зоо- и фитопланктона, зообентоса, макрофитов, нанопланктона и различных микроорганизмов. Ко второй группе принадлежат многочисленные органические вещества, являющиеся по сложности своего химического состава и строения промежуточными между живыми органическими веществами и простыми неорганическими соединениями. Органическое вещество (ОВ) в самых различных формах своего существования состоит из небольшого сравнительно числа элементов, главным образом из углерода, кислорода и водорода при весьма малых количествах N, P, S, Si, K и некоторых металлов. Но по химическому составу оно чрезвычайно сложно и разнообразно, причем большая его часть находится в коллоидном состоянии. Первая группа органических веществ хотя и влияет на ионный и особенно газовый состав воды, но принадлежит к компетенции биологии, вторая же имеет прямое отношение к химическому составу природных вод. Фитопланктон синтезирует органическое вещество, используя энергию света и биогенные элементы. Зоопланктон потребляет водоросли, бактерии и детрит, минерализует органическое вещество пищи и выделяет в среду биогенные элементы. Мертвый фито- и зоопланктон, его фекалии, экзувии переходят в детрит, оседают на дно и выпадают из планктона. В разложении детрита большую роль играют бактерии. Весь комплекс процессов, состоящих из фотосинтеза, потребления и минерализации органических веществ, в результате которых происходит трансформация веществ и энергии в водной толще, представляет собой метаболизм планктона.

Следовательно, в природных водах, кроме живого вещества, содержится взвешенное мертвое органическое вещество автохтонного и аллохтонного происхождения (детрит), растворенные органические и минеральные вещества, часть которых представлена биогенными элементами.

В представленной работе использованы аналитические данные, апробированные в научной практике и опубликованные в научной литературе по оз. Байкал [Вотинцев, 1971; Вотинцев и др., 1975; Тарасова, 1975, 1998; Тарасова и др., 1992]. Открытая система “вещество вод оз. Байкал” связана с веществом химических потоков окружающей среды определенными коммуникациями, т.е. сетью внешних связей системы. Система “вещество вод оз. Байкал – вещество природной составляющей окружающей среды” – сложнодинамическая система, имеющая сложную внутреннюю структуру (структурно-организационный момент) и сложную линию поведения в среде (функциональный момент) [Астраханцева, Глазунов, 2015; Астраханцева, 2015]. Установлено, что химическое взаимодействие компонентов вещества вод оз. Байкал и компонентов вещества потоков окружающей среды иерархично [Астраханцева и др., 2011, 2012, 2012а, 2012в, 2013]. Мегасистема “вещество вод озера Байкал – вещество потоков природной составляющей окружающей среды” структурно состоит из вещества пяти резервуаров озера (Южного, Селенгинского, Среднего, Ушканьеостровского, Северного) и вещества потоков, впадающих в резервуары и вытекающих из них (реки, взвесь рек, дождь+снег, аэрозоль, подземные воды, минеральные воды, приток озерных вод из других резервуаров озера, поток из донных отложений, поток в донные отложения, сток озерных вод в другие резервуары озера и в реку Ангару).

Вещество пяти резервуаров озера находится в разных физико-химических условиях и, соответственно, в индивидуальном физико-химическом состоянии. Фактором, обуславливающим различие физико-химических условий существования, и определяющим внутреннюю структуру физико-химических состояний вещества вод озера Байкал как многорезервуарную систему, является неоднородность сил гравитации по акватории озера из-за геоморфологических характеристик рельефа дна (резкая расчлененность). Вещество резервуаров характеризуется индивидуальными функциональными характеристиками, и в пределах каждого резервуара может рассматриваться как система, обладающая целостностью своих функций по отношению к веществу потоков окружающей среды и определенными физико-химическими параметрами в своих границах. Установлено, что ОВ на 83 % в поверхностных водах оз.

Байкал и на 100 % в глубинных находится в основном в растворенном и коллоидном состоянии [Тарасова, 1975; Тарасова, Мещерякова, 1992]. Во взвеси вод оз. Байкал органический детрит составляет от 70 до 98%. Максимальное среднее содержание детрита найдено в водах открытого Байкала, где распространен органический тип взвеси, минимум – в прибрежных водах, т.е. в терригенном типе взвеси [Тарасова, 1975].

Озеро Байкал относится к экстремальным местообитаниям микроорганизмов из-за низких концентраций питательных органических веществ, низких положительных температур (в среднем 3,5 – 3,4<sup>0</sup>С) и высоких давлений в водных толщах. Вследствие концентрационных, газовых и окислительно-восстановительных функций живого вещества микроорганизмы воздействуют на воду, на состав и физико-химическое состояние растворенных в ней органических, неорганических и органо-минеральных веществ. Один из путей перехода растворенных форм элементов (Ca, Si, O, C, N, H, микроэлементы) в твердую фазу – биомеханическая дифференциация растворенного вещества в процессе фотосинтеза: образуются новые компоненты в виде твердых соединений (CaCO<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, OB). Вода же, в свою очередь, воздействует на живые организмы.

Характерной чертой OB в Байкале, как показано К.К. Вотинцевым с соавторами (1975), является преобладание в его приходной части автотрофного продуцирования, главным образом фитопланктоном, а фитобентос играет второстепенную роль [Вотинцев, 1971]. Отсюда понятно, насколько важно проведение исследований химического состава планктонных организмов.

Общая масса растительного планктона, находящегося в толще воды, намного превышает количество водорослей верхнего (25–метрового) продуцирующего слоя. В среднем в течение года в верхнем (фотическом) 25–метровом слое сосредоточено более 5 – 12% общей биомассы фитопланктона, находящейся в 1300–метровом слое воды. В высокопродуктивный 1968 г. в Южном Байкале в верхнем 500–метровом слое под квадратным метром поверхности озера в течение года находилось 83%, в слое 500 – 1000м – 12%, а в придонных горизонтах (1000 – 1300 м) – только 5% общей биомассы фитопланктона 1300-метрового слоя. Такое же соотношение и в малопродуктивные годы [Поповская, 1971, 1977, 1977а].

Известна работа [Виноградов, 1939], в которой приводится содержание углерода в мелозире от 18 до 36%. Известно, что химический состав фитопланктона не постоянен и зависит от вида водорослей и содержания веществ в воде [Johansen, 1925]. Исследования Е.Н. Тарасовой и А.И. Мещеряковой [1992] по определению углерода, азота и фосфора в водорослях относятся к фитопланктону в открытых участках озера (в 1968г отловлено 10 проб мелозире байкальской, 1969 – 10 проб синедры, в 1976 г. – 6 проб перидинеи), так и прибрежной части (3 км от рек Мурино, Снежная, Баргузин, Голоустная, пос. Выдрино), где на 98% фитопланктон состоит из мелозире. Размах колебаний содержания углерода, азота и фосфора для мелозире, синедры и перидинеи незначителен (табл. 1).

Таблица 1 – Содержание углерода, азота, фосфора в доминирующих формах фитопланктона оз. Байкал [Тарасова, Мещерякова, 1992]

Водоросли	Время отбора	C	N	P	C:N	C:P	N:P
		мкг/мг сухой массы			в атомах		
<i>Melosira baicalensis</i>	Весна 1968г.	341±5	37.2±0.2	3.936±0.002	11	224	21
<i>Synedra acrus</i>	Весна 1969г.	186±4	22±0.15	6.48±0.004	9	74	7.5
<i>Gymnodinium</i>	Зима 1979г.	450±5	49.7±0.2	5.47±0.003	11	213	20

В работе [Тарасова, 1998] приведены данные [Hecky, Kilham, 1988] по элементному составу водорослей (табл. 2). Отсюда можно рассчитать процентное содержание в сухой массе водорослей  $C_{орг}$ ,  $P_{орг}$ ,  $N_{орг}$ ,  $S_{орг}$  и составить таблицу (табл. 3).

Органическое вещество вод оз. Байкал – продукт распада планктонных организмов озера. По известному содержанию органического вещества в водах озера Байкал по формуле  $C=OB*n/100$  (1), где  $C$  – содержание искомого компонента ( $C_{орг}$ ,  $P_{орг}$ ,  $N_{орг}$ ,  $S_{орг}$ ) в мг/л,  $OB$  – известное содержание органического вещества в водах озера, мг/л [Вотинцев, 1971; Вотинцев и др., 1975; Тарасова, 1975; 1998; ; Тарасова и др., 1992],  $n$  – содержание искомого компонента, в % (табл. 3), можно рассчитать содержания  $C_{орг}$ ,  $P_{орг}$ ,  $N_{орг}$ ,  $S_{орг}$  в мг/л в водах озера [Астраханцева, 2002; 2004] В 100 г сухого вещества диатомовых водорослей, обитающих в водах оз. Байкал, содержится 45.74 г углерода, 5.85 г азота, 1.17 г фосфора, 0.628 г серы (табл. 3). Соответственно, весовое отношение  $C/P$  равно 38.7,  $C/N$  равно 7.8,  $C/S$  равно 73.8.

Таблица 2 – Состав водорослей [Hecky, Kilham, 1988]

Элемент	Элементный состав		Относительный элементный состав (нормализованный по общему растворенному P в молях)
	Сухая масса, мкг/мг (или 0,1 г в 100 гр.)		
	среднее	пределы колебаний	
C	430	175-615	102
N	55	10-140	11,1
Si	54	0-230	96
K	17,3	1-75	1,3
P	11	0,5-33	1
Na	6,1	0,4-47	0,74
Mg	5,6	0,5-75	0,66
Ca	8,7	0,0-80	0,63
S	5,9	1,5-16	0,54
Fe	5,9	0,2-34	0,32
Zn	0,28	0,005-1,0	0,012
B	0,03	0,001-0,25	0,008
Cu	0,1	0,006-0,3	0,004
Mn	0,06	0,02-0,24	0,003
Co	0,06	0,0001-0,2	0,003
Mo	0,0008	0,0002-0,001	0,00002

Эмпирическая формула мольного содержания углерода, азота, фосфора и серы в 100 г сухого вещества диатомовых водорослей оз. Байкал –  $C_{3,81} N_{0,42} P_{0,037} S_{0,019}$ . Если принять мольное содержание фосфора за единицу, то атомное отношение углерода к фосфору будет равно 102,9, углерода к азоту – 9,1, углерода к сере – 187, атомное отношение азота к фосфору будет равно 11,35, и серы к фосфору 0,55 соответственно (табл. 3). Зная мольное содержание  $C_{орг}$  в водах оз. Байкал, можно рассчитать в них мольное содержания  $P_{орг}$ ,  $N_{орг}$  и  $S_{орг}$ . Например, рассчитаем мольное содержание  $S_{орг}$  в водах оз. Байкал. Атомное отношение углерода к сере равно 187 (табл. 3). По формуле  $S_{орг}=C_{орг}*m_s/m_c/187$  (2), где  $S_{орг}$  – неизвестное содержание  $S_{орг}$  в водах оз. Байкал, моль;  $C_{орг}$  – известное содержание  $C_{орг}$  в водах оз. Байкал, моль [Астраханцева, 2002, 2004];  $m_c$  – молекулярный вес  $C_{орг}$ ;  $m_s$  – молекулярный вес  $S_{орг}$ , находим мольное содержание  $S_{орг}$  в водах оз. Байкал.

Отношение  $C_{орг}/P_{орг}$  во взвеси хорошо совпадает со средними величинами этого отношения в планктоне [Емельянов, 1998]. Следовательно, зная  $C_{орг}$  для взвеси, легко рассчитать  $P_{орг}$ ,  $S_{орг}$ ,  $N_{орг}$ , содержащихся во взвеси, по весовым отношениям  $C/P$ ,  $C/N$ ,  $C/S$

элементов для диатомовых водорослей. Вышеприведенный расчет подходит и для расчета  $P_{орг}$ ,  $N_{орг}$ ,  $S_{орг}$  в водах рек, впадающих в оз. Байкал, а также в его донных отложениях [Астраханцева, 2014].

Установлено весовое отношение  $C_{орг}$ ,  $P_{орг}$ ,  $N_{орг}$ ,  $S_{орг}$ , а также атомное отношение этих элементов в водах, во взвеси вод и рек озера Байкал и его донных отложениях. Через известное содержание органического вещества или  $C_{орг}$  в водах оз. Байкал, во взвеси его вод, в водах рек, в донных отложениях озера, можно рассчитать в них содержания  $P_{орг}$ ,  $N_{орг}$  и  $S_{орг}$  по весовым отношениям  $C/P$ ,  $C/N$ ,  $C/S$  элементов в диатомовых водорослях, а также по атомному отношению компонентов.

Таблица 3 – Элементный состав диатомовых водорослей

Организм	Зола	C	N	P	S	C	N	P	S	Весовое отношение			Атомное отношение при P=1				
	% от сухого вещества					% от органического вещества				C/P	C/N	C/S	C/P	N/P	S/P	C/N	C/S
Диатом. водоросл.	46.61	45.74	5.85	1.17	0.628	85.62	11	2.21	1.17	38.7	7.8	73.18	102.9	11.35	0.55	9.1	187

### Литература

1. Астраханцева О.Ю. Принципы создания модели “Мегасистема “Оз. Байкал””, база данных // Проблемы земной цивилизации. Сборник статей “Поиск решения проблем выживания и безопасности Земной цивилизации”. Вып.6, ч.1. – Иркутск, ASPrint, 2002. – С. 72-121.
2. Астраханцева О.Ю. База данных химического состава вод и потоков оз. Байкал // Экосистемы и природные ресурсы горных стран. Материалы Первого Междунар. симпоз. “Байкал. Современное состояние поверхностной и подземной гидросферы горных стран”. – Новосибирск: Наука, 2004. – С. 233-260.
3. Астраханцева О.Ю., Чудненко К.В., Глазунов О.М. Химический баланс Южного резервуара оз. Байкал // Вестник ИрГТУ. – 2011. – № 8 (55). – С. 16-28.
4. Астраханцева О.Ю., Чудненко К.В., Глазунов О.М. Химический баланс Селенгинского резервуара оз. Байкал // Вестник ИрГТУ. – 2012. – № 1 (60). – С. 20-32.
5. Астраханцева О.Ю., Чудненко К.В., Глазунов О.М. Химический баланс Среднего резервуара оз. Байкал // Вестник ИрГТУ. – 2012. – № 3 (62). – С. 28-42.
6. Астраханцева О.Ю., Чудненко К.В., Глазунов О.М. Химический баланс Ушканьеостровского резервуара оз. Байкал // Вестник ИрГТУ. – 2012. – № 5 (64). – С. 36-50.
7. Астраханцева О.Ю., Чудненко К.В., Глазунов О.М. Химический баланс Северного резервуара оз. Байкал // Вестник ИрГТУ. – 2013. – № 3 (74). – С. 35-47
8. Астраханцева О.Ю. Среднеголетние содержания компонентов в донных отложениях Южного, Селенгинского, Среднего, Ушканьеостровского, Северного резервуаров озера Байкал // Вестник ИрГТУ. – 2014. – № 9 (92). – С. 53-63.
9. Астраханцева О.Ю., Глазунов О.М. Исследование и сравнение функциональных характеристик вещества Южного, Селенгинского, Среднего, Ушканьеостровского, Северного резервуаров оз. Байкал // Вестник ИрГТУ. – 2015. – № 3 (98). – С. 61-70.
10. Астраханцева О.Ю. Исследование внутренней (структурной) иерархии вещества вод озера Байкал // Вестник ИрГТУ. – 2015. – № 4 (99). – С. 53-64.
11. Виноградов А.П. Химический состав планктона // Труды. Бигеохим. лаб. АН СССР. Т. 3. – М., 1939. – С. 32-38.
12. Вотинцев К.К. Биоэнергетическая структура экосистемы пелагиали озера Байкал // Зоол. журнал. – 1971. – Т. 50. – вып. 2. – С. 165-172.

13. Вотинцев К.К., Мещерякова А.И., Поповская Г.И. Круговорот органического вещества в озере Байкал. – Новосибирск: Наука, 1975. – 188 с.
14. Емельянов Е.М. Барьерные зоны в океане. Осадко- и рудообразование, геоэкология. – Калининград: Янтарный сказ, 1998. – 411 с.
15. Поповская Г.И. Годовые изменения фитопланктона // Труды Лимнол. ин-та СО АН СССР. – 1971. – Т.12(32). – С. 158-169.
16. Поповская Г.И. Пространственная и временная динамика фитопланктона оз. Байкал // Круговорот вещества и энергии в водоемах. – Лиственничное-на-Байкале, 1977. – С. 107-110.
17. Поповская Г.И. Динамика планктона пелагиали (1964-1974гг.) // Биологическая продуктивность пелагиали Байкала и ее изменчивость. – Новосибирск: Наука, 1977. – С. 5-39.
18. Тарасова Е.Н. Органическое вещество вод Южного Байкала. – Новосибирск: Наука, СО, 1975. – 147 с.
19. Тарасова Е.Н. Компоненты трофического статуса в водах оз. Байкал, Хубсугул и Телецкое // Сибирский экологический журнал. – 1998. – № 5. – С. 383-390.
20. Тарасова Е.Н., Мещерякова А.И. Современное состояние гидрохимического режима озера Байкал. – Новосибирск: Наука, 1992. – 142 с.
21. Hecky R.E., Kilham P. Nutrient limitation of phytoplankton in limitation of phytoplankton in freshwater and marine environments: A review of recent evidence on the effect of enrichment // Limnol. Oceanogr. – 1988. – V. 33(4). – P 796-823.
22. Iohansen H. Der Baikalsee. Physiographischer und biogeographischer Überblick. // Mitteil. Der Geogr. Ges. In Munchen. – 1925. – Bd. 18, – H. 1. – S. 1-202.

## ОСОБЕННОСТИ МИГРАЦИИ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ И ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ЮЖНОМ, СЕЛЕНГИНСКОМ, СРЕДНЕМ, УШКАНЬЕОСТРОВСКОМ, СЕВЕРНОМ РЕЗЕРВУАРАХ ОЗ. БАЙКАЛ

Астраханцева О.Ю.<sup>1</sup>, Палкин О.Ю.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ФГБУН Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск, Россия

<sup>2</sup> Байкальский государственный университет экономики и прав, г. Иркутск, Россия

*e-mail: astra@igc.irk.ru*

**Аннотация.** Установлены особенности миграции химических компонентов и органического вещества ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , Al, Si,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}_{\text{общ}}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ , Cl<sup>-</sup>,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{O}_2$ , As, B, Cr, Cu, Cd, Hg, Pb, Sr, Zn, Co, U, V, Br, Rb, Mo,  $\text{C}_{\text{орг}}$ ,  $\text{N}_{\text{орг}}$ ,  $\text{P}_{\text{орг}}$ ,  $\text{S}_{\text{орг}}$ ,  $\text{CO}_2$ , Ti) в резервуарах оз. Байкал при их поступлении с веществом потоков природной составляющей окружающей среды (реки, взвесь рек, дождь и снег, аэрозоль, подземные воды, минеральные воды, приток озерных вод из других резервуаров озера, поток из донных отложений, поток в донные отложения, сток озерных вод в другие резервуары озера и в реку Ангару).

## FEATURES OF MIGRATION OF CHEMICAL ELEMENTS AND ORGANIC MATTER IN THE SOUTH, SELENGA, ON AVERAGE, OSKAROVSKOY, THE NORTHERN RESERVOIRS OF THE LAKE. BAIKAL

Astrakhantseva O. Yu.<sup>1</sup>, Palkin O. Yu.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> A.P. Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS, Irkutsk, Russia

<sup>2</sup> Baikalsk state University of Economics and law, Irkutsk, Russia

*e-mail: astra@igc.irk.ru*

**Abstract.** The features of migration of chemical components and organic substances ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , Al, Si,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}_{\text{total}}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ , Cl<sup>-</sup>,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{O}_2$ , As, B, Cr, Cu, Cd, Hg, Pb, Sr, Zn, Co, U, V, Br, Rb, Mo,  $\text{C}_{\text{org}}$ ,  $\text{N}_{\text{орг}}$ ,  $\text{P}_{\text{орг}}$ ,  $\text{S}_{\text{орг}}$ ,  $\text{CO}_2$ , Ti) in the tanks of oz. Baikal entering the substance flows natural component of the environment (rivers, suspended matter of rivers, rain and snow, mist, groundwater, mineral water, inflow of lake water from other reservoirs of the lake, the flow from the bottom sediments, stream bottom sediments, runoff of lake water in other lakes and reservoirs in the river Angara).

Усиление техногенного пресса на оз. Байкал обуславливает необходимость установления особенностей миграции химических компонентов и органического вещества в резервуарах оз. Байкал при их поступлении с веществом потоков природной составляющей окружающей среды. Эти знания необходимы также для решения конкретных инженерных и экологических задач, например, прогноза миграции загрязняющих компонентов в водах оз. Байкал. Используются структурно-функциональный метод и метод балансовых расчетов.

Расчет химических балансов вещества в резервуарах оз. Байкал позволили установить повторяемые из года в год устойчивые закономерности – источники поступления макро-, микро-, биогенных элементов и органического вещества (табл.1), пути и скорость миграции компонентов в резервуаре и места их аккумуляции (рис. 1 – 3, табл. 2), позволили выяснить, одинаковы ли химические взаимодействия вещества резервуаров с веществом потоков природной составляющей окружающей среды или индивидуальны для каждого резервуара.

Установлено, для каких компонентов резервуары проточны, а для каких являются биогеохимическими барьерами (табл. 2) [1–5].

Компоненты, поступающие с потоками природной составляющей окружающей среды в вещество резервуаров озера, сгруппированы по химической активности: активные компоненты, присутствующие в водах резервуара во взвешенных и растворенных формах, в растворенных формах приходя с потоком из донных отложений и полностью вступая в реакции комплексообразования; умеренно активные компоненты, поставляемые внешними и внутренним потоками, в разной степени вступающие в реакции

комплексообразования; а так же инертные компоненты, не участвующие в реакциях комплексообразования, находящиеся в растворенных формах в водах резервуара (табл. 3).

Таблица 1 – Основные источники привноса химических элементов и органического вещества в резервуары оз. Байкал

Компоненты	Южный резервуар	Селенгинский	Средний резервуар	Ушканье-островский	Северный резервуар	оз. Байкал
Основные элементы ( $\text{HCO}_3^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{K}^+$ , $\text{Na}^+$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ )	приток озерных вод из соседнего резервуара, подземные воды	реки, приток озерных вод из соседнего резервуара	приток озерных вод из другого резервуара, поток из донных отложений	приток озерных вод из другого резервуара, поток из донных отложений	реки, поток из донных отложений	поток из донных отложений, реки, подземные воды
Биогенные элементы ( $\text{Si}$ , $\text{Fe}_{\text{общ}}$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{PO}_4^{3-}$ )	потоки из донных отложений	взвесь речных вод, реки, потоки из донных отложений	потоки из донных отложений	потоки из донных отложений; аэрозоль	потоки из донных отложений	потоки из донных отложений
Микро-элементы ( $\text{Al}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{As}$ , $\text{B}$ , $\text{Cr}$ , $\text{Cu}$ , $\text{Cd}$ , $\text{Hg}$ , $\text{Pb}$ , $\text{Sr}$ , $\text{Zn}$ , $\text{Co}$ , $\text{U}$ , $\text{V}$ , $\text{Br}$ , $\text{Rb}$ , $\text{Mo}$ )	потоки из донных отложений; приток озерных вод из другого резервуара	Взвесь речных вод; приток озерных вод из другого резервуара; поток из донных отложений; минеральные воды	поток из донных отложений; приток озерных вод из другого резервуара, аэрозоль	поток из донных отложений; приток озерных вод из другого резервуара, аэрозоль	поток из донных отложений, реки	поток из донных отложений, реки, аэрозоль, минеральные воды
Органические вещества ( $\text{C}_{\text{орг}}$ , $\text{N}_{\text{орг}}$ , $\text{P}_{\text{орг}}$ , $\text{S}_{\text{орг}}$ )	приток озерных вод из другого резервуара; поток из донных отложений	реки; приток озерных вод из другого резервуара	поток из донных отложений, приток озерных вод из другого резервуара, реки, аэрозоль;	приток озерных вод из другого резервуара, поток из донных отложений	реки, поток из донных отложений	реки; аэрозоль; поток из донных отложений

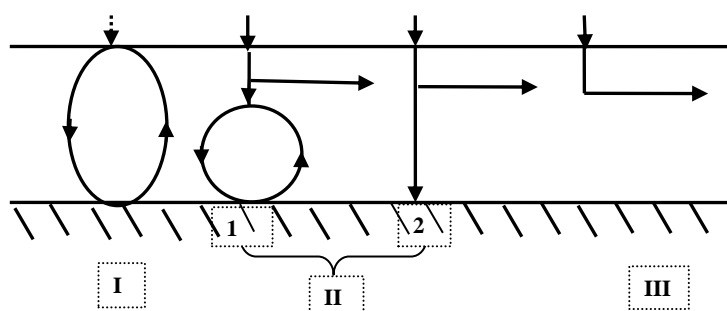


Рис. 1 – Пространственная миграция компонентов в водах Южного, Среднего, Ушканьеост-ровского резервуаров: I – слабо-подвижные компоненты, находятся в твердой и растворенной формах, передвижение “вниз – вверх” в пределах резервуара, накапливаются в донных отложениях и в водах, участвуют в химических круговоротах; II – умеренно подвижные, находятся в твердой и растворенной формах, частично выносятся со стоком озерных вод из резервуара (частичная горизонтальная миграция), частично накапливаются: 1 – в донных отложениях и в водах, участвуют в химических круговоротах (передвижение “вниз – вверх”), 2 – в донных отложениях (миграция на дно и захоронение); III – легкоподвижные, в резервуаре находятся в растворенной форме, выносятся со стоком озерных вод из резервуара, горизонтальная миграция.

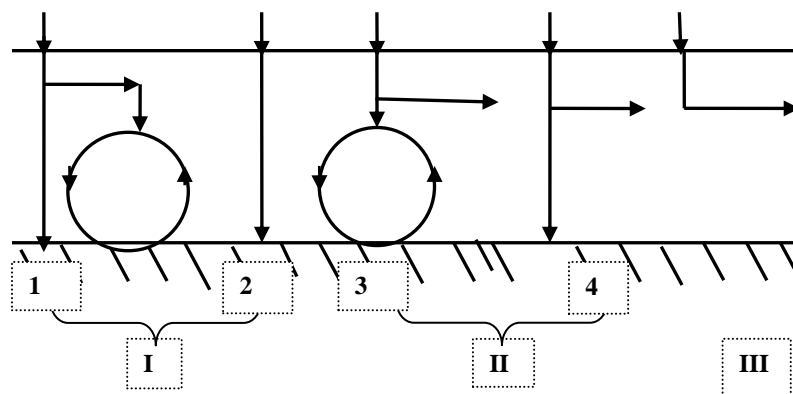


Рис. 2 Пространственная миграция компонентов в водах Селенгинского резервуара: I – слабоподвижные компоненты, находящиеся в водах резервуара в основном в виде взвеси, накапливаются: 1 – в донных отложениях и в водах, часть вещества переходит из твердой фазы в раствор (находится в водах резервуара в виде взвеси и в виде растворенного вещества) и участвует в химических круговоротах; 2 – в донных отложениях; II – умеренно подвижные, находятся в твердой и растворенной формах, частично выносятся со стоком озерных вод из резервуара, частично накапливаются: 3 – в водах и донных отложениях, участвуют в химических круговоротах; 4 – в донных отложениях; III – легкоподвижные выносятся со стоком озерных вод из резервуара, в резервуаре находятся в растворенной форме.

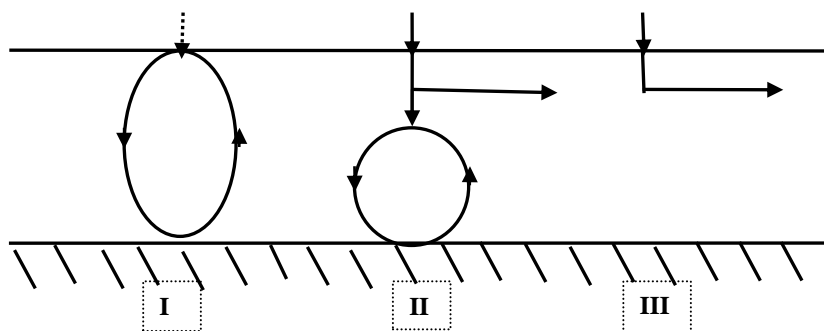


Рис. 3 – Пространственная миграция компонентов в водах Северного резервуара: I – слабоподвижные компоненты, находятся в твердой и растворенной формах, передвижение “вниз – вверх” в пределах резервуара, связываются и накапливаются в донных отложениях и в водах. участвуют в химических круговоротах; II – умеренно подвижные, находятся в твердой и растворенной формах, частично выносятся со стоком озерных вод из резервуара (частичная горизонтальная миграция), остальная часть связывается и накапливается в донных отложениях и в водах, участвует в химических круговоротах (передвижение “вниз – вверх”); III – легкоподвижные, в резервуаре находятся в растворенной форме, выносятся со стоком озерных вод из резервуара, горизонтальная миграция

Установлен круг компонентов, участвующих в биогеохимическом круговороте (циклическое комплексобразование) для каждого резервуара оз. Байкал. Общими компонентами для всех резервуаров являются:  $Mg^{2+}$ , Al, Si,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe_{общ}$ ,  $NO_3^-$ ,  $PO_4^{3-}$ , As, Cr, Cu, Cd, Pb, Co, U, V, Rb, Ti,  $P_{орг}$ ; кроме того, еще: в Южном резервуаре Zn, в Среднем:  $K^+$ ,  $Na^+$ , B, Br,  $C_{орг}$ ,  $N_{орг}$ ,  $S_{орг}$ , в Ушканьеостровском:  $K^+$ ,  $Na^+$ , Mo,  $N_{орг}$ ; в Северном:  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ , B, Br,  $C_{орг}$ ,  $N_{орг}$ ,  $S_{орг}$ ,  $P_{орг}$ . Эти компоненты находятся в водах резервуаров в растворенных и взвешенных формах: в виде взвеси уходят с потоками в донные отложения и в растворенных формах приходят с потоком из донных отложений. В Селенгинском резервуаре в химическом круговороте частично участвуют:  $K^+$ ,  $Mn^{2+}$ , As, Cd, Co, U, V, Mo, Rb, Ti,  $PO_4^{3-}$ ,  $Fe_{общ}$ ,  $P_{орг}$ .



Таблица 2 – Группировка компонентов по скорости, направлению водной миграции и местам аккумуляции в резервуарах оз. Байкал

Группа элементов		Южный резервуар	Селенгинский	Средний	Ушканье-островский	Северный
I	Слабоподвижные связываются:					
	Миграция вертикальная – “вниз-вверх”, накапливаются в водах и донных отложениях резервуара;	Al, Si, Mn <sup>2+</sup> , Fe <sub>общ</sub> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , As, Cr, Cu, Pb, Co, V, Rb, P <sub>орг</sub> , Ti		Al, Si, Mn <sup>2+</sup> , Fe <sub>общ</sub> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , As, Cr, Cu, Cd, Co, U, V, Rb, Ti	Al, Si, Mn <sup>2+</sup> , Fe <sub>общ</sub> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , As, Cr, Cu, Pb, Co, V, Rb, Ti, P <sub>орг</sub>	K <sup>+</sup> , Al, Si, Mn <sup>2+</sup> , Fe <sub>общ</sub> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , As, Cr, Cu, Cd, Pb, Zn, Co, U, V, Br, Rb, P <sub>орг</sub> , Ti
	миграция в донные отложения резервуара и захоронение и вертикальная миграция внутри резервуара;		Fe <sub>общ</sub> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , Mn <sup>2+</sup> , As, Co, V, Rb, Ti			
	миграция в донные отложения резервуара и захоронение		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Al, Si, Cr			
II	Умеренноподвижные, частично выносятся из резервуара, частично связываются:					
	миграция горизонтальная из резервуара и вертикальная в резервуаре, накапливаются в водах и донных отложениях;	Mg <sup>2+</sup> , Cd, Br, Zn, U, N <sub>орг</sub>	K <sup>+</sup> , Cd, U, Mo, P <sub>орг</sub> , B	K <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , B, Br, C <sub>орг</sub> , N <sub>орг</sub> , S <sub>орг</sub>	K <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Cd, Zn, U, Br, Mo, N <sub>орг</sub>	Na <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , B, Mo, C <sub>орг</sub> , N <sub>орг</sub> , S <sub>орг</sub>
	миграция на дно и захоронение и горизонтальная миграция из резервуара	K <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , C <sub>орг</sub> , S <sub>орг</sub>	Na <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Br, Pb, C <sub>орг</sub> , N <sub>орг</sub> , S <sub>орг</sub>	Ca <sup>2+</sup> , Mo	C <sub>орг</sub> , S <sub>орг</sub>	
III	Легкоподвижные, выносятся со стоком озерных вод					
	горизонтальная миграция из резервуара	Ca <sup>2+</sup> , HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Cl <sup>-</sup> , B, Hg, Sr, Mo	Ca <sup>2+</sup> , HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Cl <sup>-</sup> , Cu, Hg, Sr, Zn	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Cl <sup>-</sup> , Hg, Sr, Zn	Ca <sup>2+</sup> , HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Cl <sup>-</sup> , B, Hg, Sr	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Cl <sup>-</sup> , Hg, Sr

Таблица 3 – Группировка компонентов по химической активности – способности к комплексообразованию в водах резервуаров оз. Байкал

Группа элементов		Южный резервуар	Селенгинский	Средний резервуар	Ушканье-островский	оз. Байкал
I	активные	Al, Si, Mn <sup>2+</sup> , Fe <sub>общ</sub> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , As, Cr, Cu, Pb, Co, V, Rb, P <sub>орг</sub> , Ti	K <sup>+</sup> , Fe <sub>общ</sub> , Mn <sup>2+</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , As, Cr, Co, V, Rb, Ti, Al, Si, Cd, U, Mo, P <sub>орг</sub>	Al, Si, Mn <sup>2+</sup> , Fe <sub>общ</sub> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , As, Cr, Cu, Pb, Cd, Co, U, V, Rb, P <sub>орг</sub> , Ti	Al, Si, Mn <sup>2+</sup> , Fe <sub>общ</sub> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , As, Cr, Cu, Pb, Co, V, Rb, Ti, P <sub>орг</sub>	K <sup>+</sup> , Al, Si, Mn <sup>2+</sup> , Fe <sub>общ</sub> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , As, Cr, Cu, Cd, Pb, Zn, Co, U, V, Br, Rb, P <sub>орг</sub> , Ti
II	умеренно активные	Mg <sup>2+</sup> , Cd, Br, Zn, U, K <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , C <sub>орг</sub> , N <sub>орг</sub> , S <sub>орг</sub>	Na <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Br, Pb, C <sub>орг</sub> , N <sub>орг</sub> , S <sub>орг</sub>	K <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , B, Br, C <sub>орг</sub> , N <sub>орг</sub> , S <sub>орг</sub> , Mo	K <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Cd, Zn, U, Br, Mo, C <sub>орг</sub> , N <sub>орг</sub> , S <sub>орг</sub>	Na <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , B, Mo, C <sub>орг</sub> , N <sub>орг</sub> , S <sub>орг</sub>
III	инертные	Ca <sup>2+</sup> , HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Cl <sup>-</sup> , B, Hg, Sr, Mo	Ca <sup>2+</sup> , HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Cl <sup>-</sup> , Zn, Cu, B, Hg, Sr	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Cl <sup>-</sup> , Hg, Sr, Zn	Ca <sup>2+</sup> , HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Cl <sup>-</sup> , B, Hg, Sr	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Cl <sup>-</sup> , Hg, Sr

Все компоненты по скорости водной миграции в резервуаре и из резервуара (от минимальной к максимальной) образуют следующий ряд: Южный резервуар: (Al, Si,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe_{общ}$ ,  $NO_3^-$ ,  $PO_4^{3-}$ , As, Cr, Cu, Pb, Co, V, Rb,  $P_{орг}$ , Ti)  $\rightarrow$  ( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $C_{орг}$ ,  $S_{орг}$ )  $\rightarrow$  ( $Mg^{2+}$ , Cd, Br, Zn, U,  $N_{орг}$ )  $\rightarrow$  ( $Ca^{2+}$ ,  $HCO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$ , B, Hg, Sr, Mo); Селенгинский: ( $Mn^{2+}$ ,  $Fe_{общ}$ ,  $PO_4^{3-}$ , As, Co, V, Rb, Ti)  $\rightarrow$  ( $NO_3^-$ , Al, Si, Cr)  $\rightarrow$  ( $K^+$ , Cd, U, Mo,  $P_{орг}$ , B)  $\rightarrow$  ( $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ , Br, Pb,  $C_{орг}$ ,  $N_{орг}$ ,  $S_{орг}$ )  $\rightarrow$  ( $Ca^{2+}$ ,  $HCO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$ , Zn, Cu, Hg, Sr); Средний: (Al, Si,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe_{общ}$ ,  $PO_4^{3-}$ , Co, Rb, Ti,  $NO_3^-$ , As, Cr, Cu, Cd, Pb, V,  $P_{орг}$ , U)  $\rightarrow$  ( $K^+$ , Br,  $N_{орг}$ ,  $C_{орг}$ ,  $S_{орг}$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ , B)  $\rightarrow$  (Mo,  $Ca^{2+}$ )  $\rightarrow$  (Sr,  $SO_4^{2-}$ , Hg, Zn,  $Cl^-$ ,  $HCO_3^-$ ); Ушканьеостровский: (Al, Si,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe_{общ}$ ,  $PO_4^{3-}$ , Co, Ti, Cr, Pb, Cu,  $NO_3^-$ , As, V, Rb,  $P_{орг}$ )  $\rightarrow$  (Zn, Br, Mo,  $K^+$ , Cd, U,  $N_{орг}$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ )  $\rightarrow$  ( $S_{орг}$ ,  $C_{орг}$ )  $\rightarrow$  (B,  $Ca^{2+}$ , Hg, Sr,  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $HCO_3^-$ ); Северный резервуар: (Al, Si,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe_{общ}$ ,  $PO_4^{3-}$ , Ti, Co,  $NO_3^-$ , As, Cr, Cu, V, Rb, Pb, Br,  $P_{орг}$ , K, Zn, U, Cd,)  $\rightarrow$  (B,  $Na^+$ ,  $N_{орг}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $C_{орг}$ ,  $S_{орг}$ , Mo,  $Ca^{2+}$ )  $\rightarrow$  (Hg,  $SO_4^{2-}$ , Sr,  $Cl^-$ ,  $HCO_3^-$ ).

Установлена геохимическая устойчивость экосистем каждого резервуара при попадании химических элементов и органического вещества в оз. Байкал с техногенным стоком (табл. 4).

Таблица 4 – Классы экологической опасности компонентов и прогноз их поведения в резервуарах в случае воздействия антропогенной нагрузки на оз. Байкал

Компоненты	Южный резервуар	Селенгинский	Средний	Ушканьеостровский	Северный
$K^+$	У Д III	У ВД II	У ВД II	У ВД II	С ВД I
$Na^+$	У Д III	У Д III	У ВД II	У ВД II	У ВД II
$Ca^{2+}$	Л IV	Л IV	У Д III	Л IV	У ВД II
$Mg^{2+}$	У ВД II	У Д III	У ВД II	У ВД II	У ВД II
Al	С ВД I	С Д III	С ВД I	С ВД I	С ВД I
Si	С ВД I	С Д III	С ВД I	С ВД I	С ВД I
$Mn^{2+}$	С В I	У ВД II	С ВД I	С ВД I	С ВД I
$Fe_{общ}$	С ВД I	У ВД II	С ВД I	С ВД I	С ВД I
$SO_4^{2-}$	Л IV	Л IV	Л IV	Л IV	Л IV
$HCO_3^-$	Л IV	Л IV	Л IV	Л IV	Л IV
$Cl^-$	Л IV	Л IV	Л IV	Л IV	Л IV
$NO_3^-$	С ВД I	У Д III	С ВД I	С ВД I	С ВД I
$PO_4^{3-}$	С ВД I	У ВД II	С ВД I	С ВД I	С ВД I
As	С ВД I	У ВД II	С ВД I	С ВД I	С ВД I
B	Л IV	Л IV	У ВД II	Л IV	У В II
Cr	С ВД I	С Д III	С ВД I	С ВД I	С ВД I
Cu	С ВД I	Л IV	С ВД I	С ВД I	С ВД I
Cd	У ВД II	У ВД II	С ВД I	У ВД II	С ВД I
Hg	Л IV	Л IV	Л IV	Л IV	Л IV
Pb	С ВД I	У Д III	У В II	С ВД I	С ВД I
Sr	Л IV	Л IV	Л IV	Л IV	Л IV
Zn	У ВД II	Л IV	Л IV	У ВД II	С ВД I
Co	С ВД I	У ВД II	С ВД I	С ВД I	С ВД I
U	У ВД II	У ВД II	С ВД I	У ВД II	С ВД I
V	С ВД I	У ВД II	С ВД I	С ВД I	С ВД I
Br	У ВД II	У Д III	У ВД II	У ВД II	С ВД I
Rb	С ВД I	У ВД II	С ВД I	С ВД I	С ВД I
Mo	Л IV	У ВД II	У Д III	У ВД II	У ВД II
$C_{орг}$	У Д III	У Д III	У ВД II	У Д III	У ВД II
$N_{орг}$	У ВД II	У Д III	У ВД II	У ВД II	У ВД II
$P_{орг}$	С ВД I	У ВД II	С ВД I	С ВД I	С ВД I
$S_{орг}$	У Д III	У Д III	У ВД II	У Д III	У ВД II
Ti	С ВД I	У ВД II	С ВД I	С ВД I	С ВД I

Примечание. С – слабоподвижные накапливаются; У – умеренноподвижные, частично выносятся, частично накапливаются; Л – легкоподвижные выносятся; В – накапливаются в водах; Д – накапливаются в донных отложениях; ВД – накапливаются в донных отложениях и водах, I, II, III, IV – классы экологической опасности

**Литература**

1. Астраханцева О.Ю., Чудненко К.В., Глазунов О.М. Химический баланс Южного резервуара оз. Байкал // Вестник ИрГТУ. – 2011. – № 8 (55). – С. 16-28.
2. Астраханцева О.Ю., Чудненко К.В., Глазунов О.М. Химический баланс Селенгинского резервуара оз. Байкал // Вестник ИрГТУ. – 2012. – № 1 (60). – С. 20-32.
3. Астраханцева О.Ю., Чудненко К.В., Глазунов О.М. Химический баланс Среднего резервуара оз. Байкал // Вестник ИрГТУ. – 2012. – № 3 (62). – С. 28-42.
4. Астраханцева О.Ю., Чудненко К.В., Глазунов О.М. Химический баланс Ушканьеостровского резервуара оз. Байкал // Вестник ИрГТУ. – 2012. – № 5 (64). – С. 36-50.
5. Астраханцева О.Ю., Чудненко К.В., Глазунов О.М. Химический баланс Северного резервуара оз. Байкал // Вестник ИрГТУ. – 2013. – № 3 (74). – С. 35-47.

## ВЛИЯНИЕ БОЛОТ НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ ВОДЫ

Березин А.Е., Паршина Н.В.

*Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, Россия*

*e-mail: aber@res.tsu.ru*

**Аннотация.** В работе рассматривается влияние болот на поверхностные водные объекты. Авторы описывают закономерности сезонного изменения объема болотного стока и концентрации органики в болотной воде.

**Ключевые слова:** болотные ландшафты, качество воды, сток.

## IMPACT OF MIRES ON THE SURFACE WATER

Berezin A.E., Parshina N.W.

*Scientific Research Institute of Biology and Biophysics, Tomsk State University, Tomsk, Russia*

*e-mail: aber@res.tsu.ru, nature@res.tsu.ru*

**Abstract.** The paper considers the influence of mires on the surface water bodies. The authors describe the regularities of seasonal changes in the volume of the mires water runoff and the concentration of organic matter in the mires water.

**Keywords:** mires landscapes, water quality, runoff

Влияние болот на поверхностные водные объекты выражается в изменении объема речного стока и качества воды. Весеннее снеготаяние на верховых болотах осуществляется раньше, чем на прилегающих лесных пространствах. Талая вода, скатываясь по замерзшей болотной поверхности объединяется с лесной, и может значительно влиять на пики половодья.

Летом, при высоких температурах процессы испарения более активны, интенсивность разложения органики повышается, в результате возрастает скорость ее накопления, увеличивается концентрация в болотной воде. В условиях медленного горизонтального и почти полного отсутствия вертикального движения воды в торфяной залежи общий сток с болот уменьшается.

Осенью испарение снижается, с поступлением осадков сток становится регулярным и сопровождается значительным выносом накопленной органики, что заметно ухудшает качество поверхностных вод.

Таким образом, можно говорить о сезонной динамике органического загрязнения поверхностных вод.

**Цели и методы исследования.** Средообразующая роль болот широко освещается в научной литературе [2, 3]. Распространено мнение о том, что болота являются резерватами пресной воды, участвуют в формировании речной сети, регулируют сток и т.д. Насколько это соответствует действительности? Мы проанализировали многолетние данные о влиянии болот на поверхностные водные объекты, в том числе материалы экологического мониторинга качества поверхностных вод (использовались как космосъемка, так и результаты наземных методов обследования). При рассмотрении строения и гидрологических особенностей болотных ландшафтов, привлекались методы фитоиндикации [7, 8].

**Обсуждение и результаты.** Говоря о том, что в болотах сосредоточено огромное количество пресной воды забывают отметить, что по показателям качества болотная вода не пригодна для хозяйственно-бытовых, а тем более, питьевых целей. Болотные воды характеризуются кислой реакцией и обилием продуктов разложения органики. В качестве примера рассмотрим значение ХПК (химическое потребление кислорода). Для рек, имеющих рыбохозяйственное значение, ПДК этого показателя составляет – 15 мгО<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup>. При этом может определяться ХПК для растворенного органического вещества (пробы фильтруются) и общее органическое вещество (пробы не фильтруются). Для пересчета ХПК в содержание углерода в воде используется коэффициент равный 0,375 [3]. В воде верховых болот значения ХПК (бихроматная) по материалам наших исследований может

достигать 250-290 мгО<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup> в отстоянных, но не фильтрованных пробах. По данным О.Г. Савичева [8] средние значения ХПК для верховых болот меняются, в зависимости от типа микроландшафта, от 64 до 214 мгО<sub>2</sub>/дм. Болотная вода характеризуется превышением нормативов ПДК по следующим показателям: прозрачность, растворенный кислород, рН, железо, нефтепродукты, а также показателям, связанным с избытком продуктов разложения органики.

Водорегулирующая функция сильно зависит от типа болот. Наибольшую площадь в Западной Сибири занимают верховые и переходные болота междуречных равнин и крупных надпойменных террас. Рассмотрим их воздействие на поверхностный сток. В весеннее время снег на болотах начинает таять значительно раньше, чем на прилегающих лесных участках. Снеговая вода, скатываясь по замерзшей поверхности болота, практически не содержит болотной органики, и вынос ее на периферию отсутствует. Подтопляя прилегающие лесные ландшафты, она способствует ускорению таяния снега. Эта вода частично уходит в подземный сток, а частично устремляется в речную сеть. Наличие крупных массивов верховых болот на междуречных равнинах уменьшает общий объем стока в период половодья [1], но ускоряет "добегание" талых вод с центральной части междуречья до главной реки региона. Таким образом, верховые болота не только не замедляют (регулируют) поверхностный сток с территории, а наоборот, ускоряя попадание талой воды в реки, могут увеличивать пик весеннего паводка.

В летнее время дождевые осадки на болотах в значительной степени используются растениями и тратятся на испарение. Малые углы наклона поверхности и высокие сорбционные свойства торфа и моховой дернины резко замедляют поверхностный сток, особенно с верховых болот (табл. 1). Строение ложа торфяника таково, что в границах болота почти полностью отсутствует вертикальное перемещение воды [5] и перевод дождевых осадков в грунтовый сток осуществляется только за пределами болота в сравнительно узкой полосе на границе болота. В этой периферийной полосе формируются своеобразные почвенные катены, с образованием водоупорных слоев [4], которые также замедляют вертикальное движение воды и увеличивают объем весеннего поверхностного стока.

Таблица 1 – Значение величины проточности болот Западной Сибири (по Иванов, 1975)

№ п/п	Типы болот	Средняя многолетняя величина проточности, л/(с*км)	Средний многолетний модуль проточности, см <sup>2</sup> /с
1	Верховые грядово-мочажинно-озерковые комплексы	0,69–2,24	1,59–5,76
2	Верховые и переходные сосновые кустарничково-сфагновые и сфагново-осоковые	0,98–1,71	1,42–10,88
3	Переходные сфагново-разнотравные (топь)	1,75	12,0
4	Низинные древесные кустарничково-мохово-травяные	7,0	180,0

Обводненность и уровень поверхности воды на всех типах болот резко возрастают с середины - конца апреля. Затем происходит их снижение, при этом на верховых и переходных болотах уже к середине мая оно значительно, а к началу июня иногда достигает значений близких межени. На низинных болотах происходит плавное снижение с локальным минимумом в конце июля - начале августа и вторым, меньшим, чем весной, пиком осенью.

Низинные болота пойм и долин рек могут задерживать и перераспределять во времени талые воды, так как, в отличие от верховых болот, изменение уровня воды характеризуется большей амплитудой. Весной на этих территориях восполняются

меженные потери воды. А в период межени сток с этих болот подпитывает поверхностные водотоки.

Таким образом, болотные ландшафты долин рек обладают определенной водорегулирующей емкостью, в отличие от верховых и переходных болот водораздельных равнин. В целом водораздельные верховые и переходные болота уменьшают общий модуль годового стока с территории за счет потери на испарение. Переходные и низинные болота в долинах рек несколько сглаживают пики половодья, и снижают общий объем годового стока. Мнение о роли болот в сглаживании пиков половодья сформировалось в условиях территории Европы, где нет обширных пространств, занятых верховыми болотами, и все повышенные участки равнин давно распаханы или застроены. Так, в Белоруссии, вода, стекающая с полей, аккумулируется в неосушенных болотах, способствуя растягиванию стока на 2-4 недели [2].

Воздействие болот на качество поверхностных вод определяется количеством воды, поступающей с болот, и концентрацией органического вещества в болотных водах. Очевидно, что оба эти параметра сильно меняются как по сезонам года, так и по годам.

Рассмотрим предварительный сценарий хода изменения влияния болот на поверхностные воды по сезонам года (теоретическая модель). *Зимняя межень* (январь-март): питание рек в основном грунтовое, за исключением некоторых рек, протекающих по болотам в торфяных берегах. Влияние болотного стока минимальное, только через изменения химического состава подземных вод. В этот период количество органического углерода в воде не зависит от степени заболоченности водосбора. *Влияние осадков и температур*: практически отсутствует на химический состав, от температуры зависит время окончания периода.

*Весеннее половодье*, две фазы: 1- фаза от начала подъема воды до пика, 2 – фаза от пика до летней межени. Оттаивание торфяной залежи происходит очень медленно, полное исчезновение мерзлого слоя на верховом болоте происходит только в мае-июне [4]. Вода по замерзшей поверхности болота стекает на периферию, подтопля значительную площадь залесенных участков, где часть ее уходит в подземный сток, а часть попадет в речную сеть. Эта вода, по-видимому, способствует ускорению таяния снега на прилегающих лесных территориях. На площади самого болота снеговая вода не задерживается и не переходит в подземный сток. Наличие крупных массивов верховых болот на междуречных равнинах ускоряет "добегание" талых вод с центральных частей междуречья до главной реки региона. Болота уменьшают общий объем стока в период половодья [1], но при определенных условиях могут приводить к увеличению пика половодья за счет объединения сброса воды с болота и стока талых вод с лесных территорий. Таким образом, в *1 фазу наводка* снеговая вода скатывается с болот по замерзшей поверхности, которая предотвращает извлечение органики из торфяной залежи. Поэтому количество органического углерода в воде скорее не зависит от степени заболоченности водосбора, или может быть несколько сниженным в результате разбавления талой снеговой водой, стекающей с замерших болот. *Влияние осадков и температур*: практически отсутствует влияние на химический состав, от температуры и осадков зависит время начала и окончания периода.

*Вторая фаза наводка*. Происходит оттаивание верхнего слоя торфа и лесной подстилки заболоченных лесов. Вынос органики с болот возрастает. В этот период количество органического углерода в воде зависит от степени заболоченности водосбора. *Влияние осадков и температур*: практически отсутствует на химический состав, но от осадков и температуры зависит время окончания периода. Хотя, на данном этапе, высокие температуры на фоне обильных осадков могут увеличить вынос органики.

*Летняя межень*. Поверхностный сток с болот практически прекращается. Ситуация схожа с зимней меженью, однако при продолжительных ливневых дождях возможен сброс болотной воды в речную систему. На этом этапе заметная зависимость количества органического углерода в воде от степени заболоченности водосбора

отсутствует. *Влияние осадков и температур*: практически отсутствует влияние на химический состав, за исключением кратковременных сбросов воды при обильных осадках, от температуры и количества осадков зависит окончание периода.

*Осень*. Осенний "паводок" в значительной степени определяется летней меженью и по срокам наступления, и по масштабам. В любом случае в этот период влияние болот на химический состав поверхностных вод максимален, так как за лето накопился достаточный материал разложившейся органики. В этот период года количество органического углерода в воде максимально, и зависит от степени заболоченности водосбора. *Влияние осадков и температур*: чем больше осадков в этот период и выше летние температуры, тем сильнее влияние болот на химический состав поверхностных вод.

**Выводы.** Повышение уровней болотных вод начинается с середины или со второй половины апреля. Таяние снега начинается на открытых участках болота. В начальный период снеготаяния вода расходуется на подъем уровня болотных вод на склонах верхового болотного массива и его периферии. Существенный сток начинает формироваться после подъема уровня болотных вод выше средней поверхности микрорельефа и происходит по замерзшей поверхности болота. Вследствие более позднего начала таяния снега в полосе заболоченных лесов, талая вода с открытого болота частично расходуется на насыщение снега и верхнего почвенного горизонта в заболоченном лесу, остальная начинает поступать в русловую сеть вместе с лесной талой водой. Наивысший уровень воды на верховых болотах наблюдается в начале мая, на низинных - в конце мая - начале июня.

Наличие на водораздельной равнине верховых болот приводит к уменьшению годового объема стока с территории и может частично увеличивать пик половодья на дренирующих территорию реках. Низинные болота сглаживают пик половодья, то так же несколько снижают суммарный объем годового стока.

Прослеживается закономерность в изменении количества органического вещества поступающего с болотными водами в речную сеть. Органическое "загрязнение" максимально в период осеннего подъема воды, и минимально в зимнюю межень. В летний период года возможны разовые краткосрочные "сбросы" болотной органики в период обильных ливневых дождей. Межгодовая изменчивость этих параметров сильно зависит от погодных условий весеннего и летнего периодов года для текущего года и от осеннего запаса влаги и снегозапаса, для последующего года.

### Литература

1. Бовина Л.Г., Цветанова Т.А. Анализ влияния заболоченности территории на максимальный сток весеннего половодья// Тр. ГГИ. вып. 3. – 1983 г.
2. Войтехов М.Я. Восстановление осушенных лесо-болотных угодий. Проблема. Практика. Теория. – М: АПКИППРО, 2012. – 200с.
3. Гусева Т.В. (под. ред.) Гидрохимические показатели состояния окружающей среды. – Москва: Эколайн, 2000. – 148с.
4. Дюкарев А.Г., Пологова Н.Н. Почвы Васюганской равнины со сложным органопрофилем // Почвоведение. – 2011. – № 5. – С. 525-538.
5. Иванов К.Е. Водообмен в болотных ландшафтах. – Л.: Гидрометеиздат, 1975. – 280 с.
6. Ландшафты болот Томской области /под. ред. Н.С.Евсеевой. – Томск: Изд-во НТТЛ, 2012. – 400с.
7. Berezin A.E., Bazanov V.A., Skugarev A.A., Rybina T.A, Parshina N.V. Great Vasyugan Mire: landscape structure and peat deposit structure features // International Journal of Environmental Studies. – 2014. – V. 71. – Is. 5. – P. 618-623.
8. Rybina T.A., Bazanov V.A., Savichev O.G., Skugarev A.A., Berezin A.E. & Sechenov V.A. Investigation of upper oligotrophic mires in the middle Ob basin (West Siberia) // International Journal of Environmental Studies. – 2015. – V. 72. – Is. 3. – P. 434-440.

## БИОСФЕРНЫЙ ЦИКЛ УГЛЕРОДА НА ПРИМЕРЕ ИЗВЕСТКОВИСТЫХ САПРОПЕЛЕЙ ЮГА ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

Бобров В.А., Мальцев А.Е.

*Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск.*

*e-mail: bobr@igm.nsc.ru*

**Аннотация.** известковистые сапропели, содержащие в своем составе большое количество  $\text{CaCO}_3$ , являются наиболее подходящим объектом для изучения биосферного цикла углерода в водных системах, который включает в себя круговорот органического ( $\text{C}_{\text{орг}}$ ) и карбонатного ( $\text{C}_{\text{карб}}$ ) углерода. Основным поставщиком  $\text{C}_{\text{орг}}$  в озерах юга Западной Сибири является, преимущественно, высшая водная растительность, а смещение карбонатного равновесия поверхностных вод в летний период дает большое количество седиментационного  $\text{CaCO}_3$ , являющегося поставщиком  $\text{C}_{\text{карб}}$ .

**Ключевые слова:** биосферные циклы, органическое вещество, углерод, биогеохимия, диагенез, сапропели

## BIOSPHERE CYCLE OF CARBON IN LAKES OF WESTERN SIBERIA

Bobrov V.A., Maltsev A.E.

*V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, Novosibirsk, Russia*

*e-mail: bobr@igm.nsc.ru*

**Abstract.** The sapropels containing a large number of carbonates in their composition are an excellent object for studying the biosphere cycle of carbon in aqueous systems. The main supplier of organic carbon in the lakes of the south of Western Siberia is water vegetation. The carbonate equilibrium of surface waters provides a mass of sedimentation  $\text{CaCO}_3$ , which is the supplier of carbonate carbon.

**Keywords:** biosphere cycle, organic matter, carbon, biogeochemistry, diagenesis, sapropel

На Земле только фотосинтез в зеленых листьях растений создает органическое вещество из углекислого газа и воды с помощью солнечной энергии с выделением кислорода [3, 4]. Углерод присутствует в двух главных формах – в составе органического вещества  $\text{C}_{\text{орг}}$  и в составе карбонатов  $\text{C}_{\text{карб}}$ . Связующим звеном между карбонатами и органическими соединениями служит  $\text{CO}_2$ . Карбонатообразование и фотосинтез – два генеральных процесса в глобальной деятельности живого вещества. Таким образом, основными «хранителями» углерода является живая биомасса, гумус, карбонатные осадочные породы и горючие полезные ископаемые [7, 12].

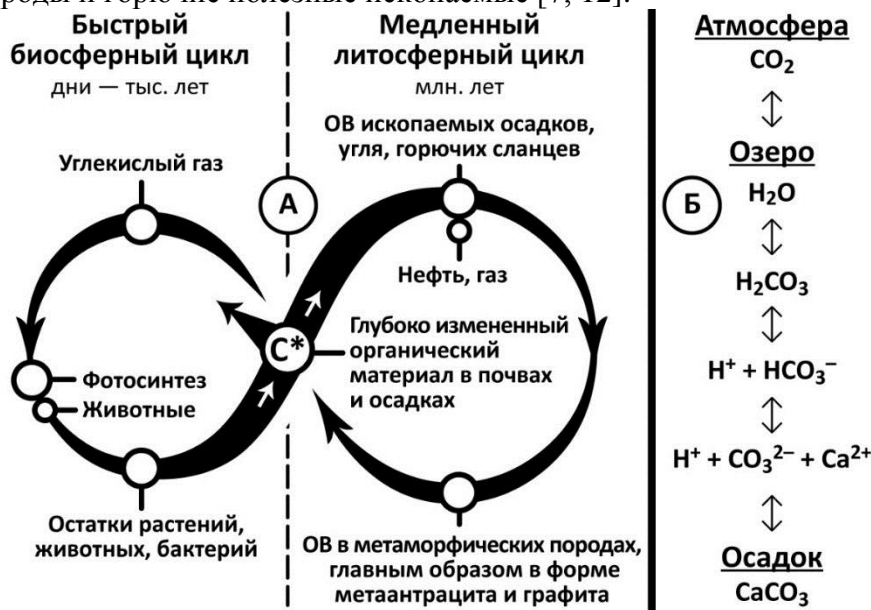


Рис. 1 – А. Глобальный цикл органического углерода  $\text{C}_{\text{орг}}$  по [1, 13] с авторскими изменениями. С\* – количество  $\text{C}_{\text{орг}}$ , выпадающего из биосферного цикла и уходящего в осадки (0,05%), при этом до 99,95%  $\text{C}_{\text{орг}}$  возвращается обратно в биосферу. Б. Механизм связывания углерода  $\text{C}_{\text{карб}}$  в составе автохтонных карбонатов, образующихся в водоеме



Для полного понимания данной работы стоит рассмотреть биосферные циклы углерода на Земле. На основе работ [1, 13] нами была составлена общая схема глобальных циклов  $C_{орг}$  и  $C_{карб}$  (рис. 1). На рис. 1А представлена схема эволюции органического вещества (ОВ) как круговорот органического углерода  $C_{орг}$  от момента его возникновения в живом веществе, захоронения и преобразования в диагенезе и катагенезе. Углерод на земле накапливается в двух принципиально различных резервуарах – в живом веществе (ЖВ) и в осадках, включаясь в два принципиально разных цикла. Быстрый (биосферный или биотический) глобальный цикл углерода имеет продолжительность от нескольких суток до нескольких тысяч лет и происходит в биосфере при участии живых организмов: растений, животных, микробов. Этот цикл является поставщиком углерода для медленного (литосферного) глобального цикла продолжительностью многие миллионы лет, неотъемлемым элементом которого является нефте- и газообразование. Суть биосферного круговорота заключается в образовании живого вещества (ЖВ) из неорганических соединений в процессе фотосинтеза, которое после своей смерти разлагается микроорганизмами и отдает почти все свои элементы обратно в атмосферу и гидросферу в виде газов и растворимых солей. Однако биосферный цикл углерода не замкнут – малая часть  $C_{орг}$  (0,046%) выходит из данного цикла и на длительное время переходит в медленный литосферный цикл в виде торфа, сапропелей, гумуса. В водных системах огромное количество углерода фиксируется в виде карбонатов – это резервуар карбонатного углерода  $C_{карб}$  (рис. 1Б). Таким образом, литосферный цикл углерода состоит из окисленного  $C_{карб}$  и восстановленного  $C_{орг}$ , соотношение которых в современных условиях осадконакопления составляет 1:5 по [2, 5, 11, 12, 14].

В качестве объектов исследования биосферного цикла углерода (органического и карбонатного) были выбраны 3 типовых водоема юга Западной Сибири (Новосибирская область) – это озера Большие Тороки, Минзелинское и Иткуль. Осадки первых двух озер представлены известковистым сапропелем макрофитного генезиса (продуценты ОВ – высшая водная растительность), а в качестве сравнения приводятся минеральные осадки оз. Иткуль, представленные мергелистыми глинами, в составе которых депонируется только  $C_{карб}$ . Ненарушенные голоценовые керны озерных отложений имеют мощность 1,8–5,0 м и возраст от 5740 до 7829 тыс. лет. Керны были получены с понтонной установки методом ударного бурения из центральной части водоемов с помощью модифицированного пробоотборника Ливингстона под руководством д.г.-м.н. С.К. Кривоногова.

Определение зольности сапропелей проводилось путем сжигания сухого образца при температуре 450°C в течение 5 часов. Элементный анализ органического вещества сапропеля (C, H, N, S) выполнен на автоматическом CHNS-анализаторе в лаборатории микроанализа Института органической химии СО РАН (аналитик к.х.н. В.Д. Тихова). Определение органического углерода  $C_{орг}$  проведено в Институте почвоведения и агрохимии СО РАН (аналитик Л.Д. Черепяхина). Содержание карбонатов определялось путем растворения озоленной части осадка в 10% HCl по стандартной методике. Определение карбонатного углерода  $C_{карб}$  определялось расчетным путем исходя из процентного содержания карбонатов в осадке. Минеральный состав осадка исследован рентгеноструктурным анализом в лаборатории геологии кайнозоя, палеоклиматологии и минералогических индикаторов климата ИГМ СО РАН (аналитик Л.В. Мирошниченко). Возраст кернов определен методом радиоуглеродного датирования в лаборатории геохронологии кайнозоя ЦКП СО РАН (аналитик Л.А. Орлова).

Для установления современных источников поставки органического вещества в донные осадки озер исследовались современные озерные биоценозы и в них выделялись доминирующие виды-сапропелеобразователи, продуцирующие наибольшую биомассу. Нашей коллегой из Барнаула к.б.н. Е.Ю. Зарубиной было показано, что основными продуцентами ОВ сапропелей являются макрофиты (высшие водные растения), представленные растениями различных эколого-биоморфологических групп –

погруженные и полупогруженные растения (табл. 1). При этом по величине первичной продукции доминируют полупогруженные растения (тростник, рогоз, осоки).

Величина ОВ, создаваемого полупогруженными макрофитами оз. Большие Тороки по данным [6] составляет  $1519,1 \text{ г/м}^2$  в год, погруженными макрофитами от  $32,6$  до  $391 \text{ г/м}^2$  в год. В оз. Минзелинском по величине образуемого ОВ ( $1185,5$ – $1280,6 \text{ г/м}^2$  в год) доминируют полупогруженные макрофиты, а погруженные макрофиты имеют более низкую величину первичной продукции, однако с учетом занимаемой ими площади, их вклад в продуцирование органического вещества также весьма значителен [6]. В оз. Иткуль заросли высшей водной растительности занимают не более 10% общей акватории водоема. Здесь установлены наименьшие величины первичной продукции макрофитов – продукция тростника в год не превышает  $794,9 \text{ г/м}^2$  (ОВ), а рдестов составляет от  $16,3$  до  $24,5 \text{ г/м}^2$  [6]. Поэтому сапропели в этом озере не образуются, а осадки представляют собой минерально-органические отложения ( $C_{\text{орг}}$  3–9%).

Определен вещественный состав донных отложений и накопление  $C_{\text{орг}}$  и  $C_{\text{карб}}$  в осадках исследуемых озер за весь период их формирования в голоцене (табл. 2), а также потоки вещества (рис. 2, 3, 4А). Осадки озер Большие Тороки и Минзелинское представляют собой известковистые сапропели ( $C_{\text{орг}}$  до 22%, СаО до 35%), а осадки оз. Иткуль – мергелистые глины ( $C_{\text{орг}}$  3,6–9,3%, СаО до 20%). Так, в 1,4-метровом разрезе (диаметром 7 см) сапропеля оз. Большие Тороки накопление органического углерода за 5740 лет составило  $670 \text{ г/м}^2$  (табл. 2). Средняя скорость депонирования углерода составила  $2,7 \text{ г/м}^2$  в год. Исходя из запасов сапропеля в озере по [10], составляющих 4,4 млн. тонн, значений  $C_{\text{орг}}$  и зольности рассчитано, что во всем озере (площадь  $9,5 \text{ км}^2$ ) накопилось примерно 400 тыс. тонн  $C_{\text{орг}}$ . Накопление органического углерода за 5905 лет в 4,6-метровом разрезе (диаметром 7 см) сапропеля оз. Минзелинское составило  $1700 \text{ г/м}^2$  (табл. 2). Средняя скорость депонирования углерода равнялась  $7,3 \text{ г/м}^2$  в год. Исходя из запасов сапропеля, оцениваемых в 8,2 млн. тонн по [10], значений  $C_{\text{орг}}$  и зольности получено, что во всем озере (средняя площадь  $12,5 \text{ км}^2$ ) накопилось примерно 950 тыс. тонн  $C_{\text{орг}}$ . Накопление в 1,6-метровом разрезе (диаметром 7 см) осадка оз. Иткуль органического углерода за 7829 лет составило  $2 \text{ г/м}^2$ . Средняя скорость депонирования углерода за этот период составила  $0,4 \text{ г/м}^2$  в год (табл. 2).

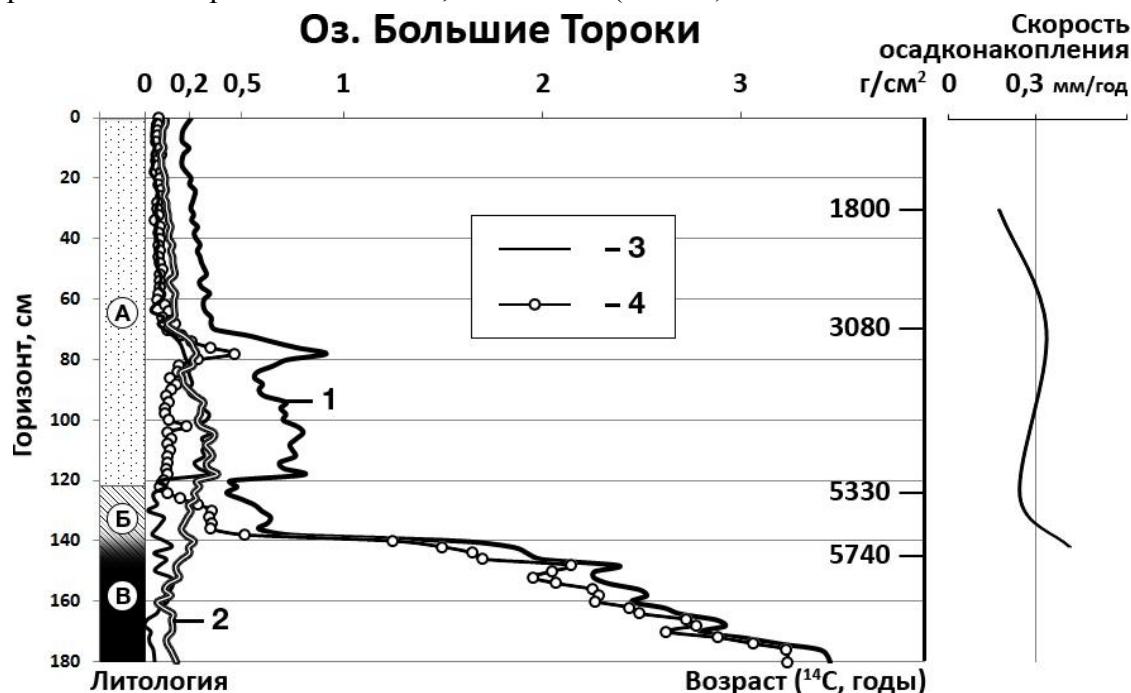


Рис. 2 – Потоки компонентов осадка и скорости осадконакопления голоценового разреза сапропеля оз. Большие Тороки: 1 – суммарный поток; 2 – ОВ; 3 – карбонаты; 4 – терригенная компонента. Литостратиграфия: А – макрофитогенный сапропель, Б – торфянистый сапропель, В – глина

В целом, в верхнем 10-сантиметровом горизонте сапропелевых осадков озер Большие Тороки и Минзелинское было депонировано соответственно 10 и 30 г/м<sup>2</sup> год органического углерода (табл. 2), что составляет примерно от 5,1 до 5,5% от общей первичной продукции в этих озерах (табл. 1).

Все исследованные озера мелководны, хорошо прогреваются в летний период (t воды 25–30°C), стратификация водной толщи отсутствует, а вода имеет щелочные значения pH (до 9,5) и высокие концентрации Ca<sup>2+</sup> (15,2–24,0 мг/л). В озерах Большие Тороки и Минзелинское, густо заросших водной растительностью, в условиях интенсивного фотосинтеза происходит снижение концентраций углекислого газа, и карбонатное равновесие водной системы смещается в сторону образования CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> из HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. В результате увеличения содержания в воде CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> и высоких концентраций Ca<sup>2+</sup> при незначительной величине произведения растворимости CaCO<sub>3</sub> создаются благоприятные условия для выпадения карбонатов. В оз. Иткуль в условиях мелководности, хорошей прогреваемости водной толщи и концентраций Ca<sup>2+</sup> на уровне 24 мг/л (самые высокие содержания среди исследуемых озер) также создаются условия для осаждения карбонатов. По данным рентгеноструктурного анализа и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) такие автохтонные (образованные в озере) карбонаты (рис. 4Б) представлены низкомагнезиальным кальцитом с примесью Mg (1–2,5 масс. %) и Sr [8, 9].

В сапропелях озер Большие Тороки и Минзелинское в составе автохтонных карбонатов за весь период существования водоемов (голоцен) депонирование С<sub>карб</sub> составило соответственно 1,0 и 11,2 г/см<sup>2</sup>. В минеральном осадке оз. Иткуль в составе автохтонных карбонатов за 7829 лет депонирование С<sub>карб</sub> составило 1,7 г/см<sup>2</sup>. (табл. 2).

Данные по потокам компонентов осадка (с шагом 2–5 см) сапропелевых озер показывают, что основную часть (от 30 до 80%) донных отложений составляют карбонаты (рис. 2, 3). На долю ОВ приходится до 40%, а на терригенную компоненту от 5 до 20%. Для оз. Иткуль (рис. 4А) с минеральным (терригенным) типом осадконакопления на долю карбонатов приходится менее 40%. Максимально высокие потоки вещества установлены в нижних интервалах осадка, что хорошо совпадает с распределениями скоростей осадконакопления.

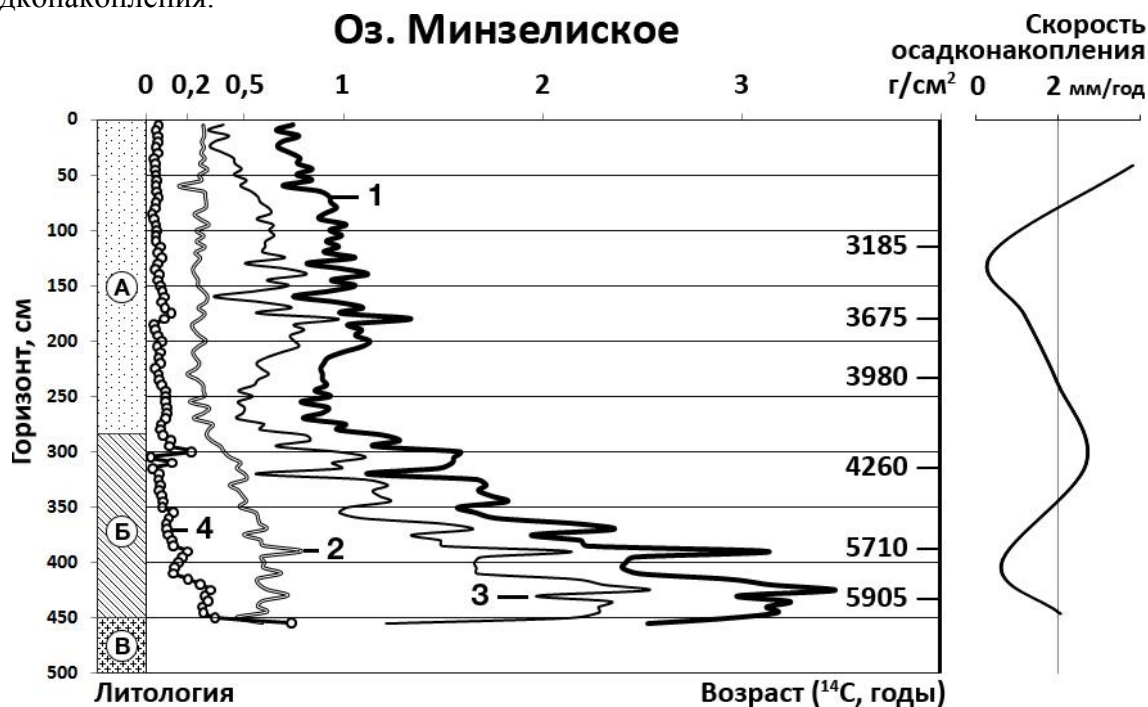


Рис. 3 – Потоки компонентов осадка и скорости осадконакопления голоценового разреза сапропеля оз. Минзелинское: 1 – суммарный поток; 2 – ОВ; 3 – карбонаты; 4 – терригенная компонента. Литостратиграфия: А – макрофитогенный сапропель, Б – торфянистый сапропель, В – песок

Дополнительным источником поступления карбонатов в донные осадки озер является отмирающая водная растительность. По данным СЭМ в водном растении уруть (*Myriophyllum sibiricum*) установлена межклеточная кальцификация [9]. Это особый случай внеклеточной кальцификации, когда  $\text{CaCO}_3$  откладывается между клетками растения. Так, между клеточных стенок урути (рис. 4Б) закономерно, по определенным направлениям, отлагаются агрегаты кальцита в виде одноразмерных (10 мкм) сферолитов, содержащих незначительную примесь Mg (~ 1 масс. %) и Sr (0,6 масс. %). Форма и размеры агрегатов свидетельствуют об их одновременном зарождении и быстром росте. Известно, что биохимическая реакция отложения  $\text{CaCO}_3$  в растениях тесно связана с процессами фотосинтеза и представляет собой сложный многоступенчатый процесс.

Пока не совсем ясно количественное участие растений в процессах аккумуляции карбонатного вещества в составе сапропелей, однако, учитывая количественные показатели первичной продукции в оз. Большие Тороки, составляющей до  $1651 \text{ г/м}^2$  в год (табл. 1), их роль может быть довольно весомой. Поэтому, источником карбонатов в сапропелях малых озер юга Западной Сибири на стадии седиментогенеза является как хемогенное осаждение  $\text{CaCO}_3$  из воды в летний период, так и образование биогенного карбоната в растениях-сапропелеобразователях, которые отмирая, вносят свой вклад в депонирование  $\text{C}_{\text{карб}}$ .

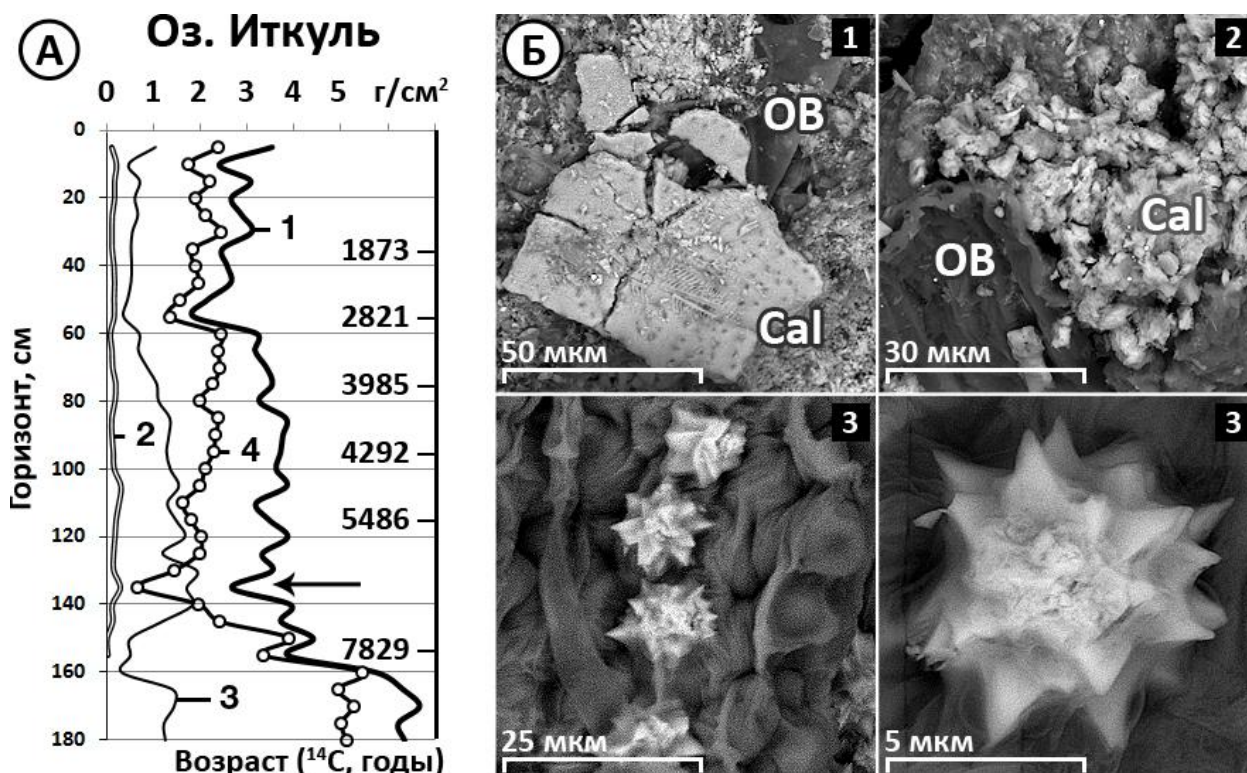


Рис. 4 – А. Потоки компонентов осадка и скорости осадконакопления голоценового разреза минерального осадка оз. Иткуль: 1 – суммарный поток; 2 – ОВ; 3 – карбонаты; 4 – терригенная компонента. Стрелкой показан интервал (136–138 см) с большим скоплением раковин моллюсков. Б. Снимки сканирующего электронного микроскопа: 1 – сапропель оз. Большие Тороки; 2 – сапропель оз. Минзелинское; 3 – кристаллы кальцита, расположенные между клеточных стенок урути сибирской (*Myriophyllum sibiricum*) из оз. Большие Тороки. Cal – кальцит, ОВ – органическое вещество.

Таким образом, можно сделать заключение, что в озерах Большие Тороки и Минзелинское в составе известковистых сапропелей, а в оз. Иткуль в составе мергелистых глин, углерод фиксируется в составе ОВ ( $\text{C}_{\text{орг}}$ ) и карбонатов ( $\text{C}_{\text{карб}}$ ), при этом в составе органогенных осадков депонируется больше органического углерода, а в минеральных, наоборот, больше карбонатного углерода. Озерные сапропели являются резервуаром для

депонирования больших масс  $C_{орг}$ , который составляет за период голоцена в среднем до 950 тыс. тонн  $C_{орг}$ . Поэтому часть  $C_{орг}$  выходит из биосферного цикла углерода и переходит в медленный литосферный цикл в составе сапропелей макрофитного генезиса. В исследованных озерах юга Западной Сибири основным продуцентом ОВ сапропелей является высшая водная растительность, представленная погруженными и полупогруженными макрофитами. Часть углерода в озерных осадках фиксируется в виде карбонатов, которые являются резервуаром карбонатного углерода  $C_{карб}$ . Погруженные макрофиты являются дополнительным источником  $C_{карб}$ , представленного биогенным карбонатом, который откладывается между клеточных стенок растений.

Таблица 1 – Видовой состав и первичная продукция макрофитов в исследуемых озерах Новосибирской области в августе 2012 г, по данным [6]

Укос	Доминирующие виды	ПП, г/м <sup>2</sup> в год	ОВ, г/м <sup>2</sup> в год	$C_{орг}$ , г/м <sup>2</sup> в год
Оз. Большие Тороки				
12	<i>Myriophyllum sibiricum</i>	460,8	391,7	181,7
	<i>Cladophora glomerata</i>			
	<i>Najas marina</i>			
13	<i>Phragmites australis</i>	1651,2	1519,1	704,7
	<i>Typha latifolia</i>			
	<i>Carex rostrata</i>			
Оз. Минзелинское				
1	<i>Phragmites australis</i>	1392,0	1280,6	594,2
	<i>Carex rostrata</i>			
2	<i>Typha latifolia</i>	1286,4	1185,5	550,1
	<i>Carex rostrata</i>			
	<i>Carex pseudocyperus</i>			
4	<i>Stratiotes aloides</i>	556,8	512,3	237,7
	<i>Thelypteris palustris</i>			
	<i>Hydrocharis morsus-ranae</i>			
Оз. Иткуль				
7	<i>Potamogeton pectinatus</i>	28,8	24,5	11,4
10	<i>Phragmites australis</i>	864,0	794,9	368,8

Примечание: укос – пробы растений с площади 0,25 м<sup>2</sup>; ПП – первичная продукция, ОВ – органическое вещество

*Работа выполнена при финансовой поддержке Междисциплинарного Интеграционного проекта СО РАН № 125 «Условия формирования, закономерности размещения и рациональное природопользование сапропелей Сибири».*

#### Литература

1. Баженова О.К., Бурлин Ю.К., Соколов Б.А., Хаин В.Е. Геология и геохимия нефти и газа. – М.: изд-во МГУ, 2004. – 416 с.
2. Безуглова О.С., Орлов Д.С. Биогеохимия. – Ростов-на-Дону: «Феникс», 2000. – 320 с.
3. Биккулова А.Т., Ишмуратова Г.М. Биоэлементология s-, p-, d-элементов. – СПб.: Наука, 1999. – 256 с.
4. Вернадский В.И. Живое вещество. – М.: Наука, 1978. – 358 с.
5. Добровольский В.В. Основы биогеохимии. – М.: Высшая школа, 1998. – 413 с.
6. Зарубина Е.Ю. Первичная продукция макрофитов трех разнотипных сапропелевых озер юга Западной Сибири (в пределах Новосибирской области) в 2012 году // Мир науки, культуры и образования. – 2013. – №5 (42). – С. 441-444.
7. Ковда В.А. Биогеохимия почвенного покрова. – М.: Наука, 1985. – 263 с.

8. Леонова Г.А., Бобров В.А., Богуш А.А., Мальцев А.Е. Сапропели: богатства со дна озер // Наука в России. – 2014. – №1. – С. 28-35.
9. Мальцев А.Е., Леонова Г.А., Бобров В.А., Меленевский В.Н., Лазарева Е.В., Кривоногов С.К. Диагенетическое преобразование органо-минеральных сапропелей озера Большие Тороки (Западная Сибирь) // Геология и минерально-сырьевые ресурсы Сибири. – 2014. – №3 (19). – С. 65-76.
10. Органо-минеральное сырье сельскохозяйственного назначения Новосибирской области. – Новосибирск: Изд-во СНИИГГиМС, 1990. – 169 с.
11. Ронов А.Б. Вулканизм, карбонатакопление, жизнь (закономерности глобальной геохимии углерода) // Геохимия. – 1976. – №8. – С. 1252-1277.
12. Тетельмин В.В., Язев В.А. Геоэкология углеводородов. – Долгопрудный: издательский дом «Интеллект», 2009. – 304 с.
13. Юдович Я.Э. Эти черные–нечерные сланцы // Природа. – 1994. – №1. – С. 16-27.
14. Юдович Я.Э. Геохимия осадочных пород (избранные главы). Учебное пособие. – Сыктывкар, 2007. – 257 с.

Таблица 2 – Элементный состав сапропелей и накопление  $C_{орг}$  и  $C_{карб}$  в расчете на сухую навеску

Горизонт, см	Возраст, лет	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Зольность, %	Карбонаты, %	$C_{орг}$ , %	$C_{карб}$ , %	Накопление, г/м <sup>2</sup> год	
							$C_{орг}$	$C_{карб}$
Оз. Большие Тороки								
0–2	–	0,12	54,9	29,5	14,4	3,5	10	5
30–32	1880±60	0,16	52,6	28,7	17,2	3,4	80	10
70–72	3080±45	0,26	62,5	29,6	13,1	3,6	210	30
122–125	5330±80	0,23	40,3	39,0	15,8	3,1	570	80
140–142	5740±95	0,93	88,1	7,6	14,9	0,9	670	100
Оз. Минзелинское								
0–10	–	0,15	61,2	52,6	23,3	6,3	30	10
118–122	3185±65	0,18	72,3	65,6	12,3	7,9	340	150
175–180	3675±50	0,20	76,0	67,1	12,7	8,1	500	270
235–240	3980±70	0,18	71,0	63,5	11,5	7,6	640	370
310–315	4260±45	0,31	69,2	60,8	11,2	7,3	910	510
400–405	5710±95	0,48	75,4	69,4	11,1	8,3	1370	830
440–445	5905±85	0,64	82,0	73,0	9,3	8,8	1700	1120
Оз. Иткуль								
0–2	–	0,59	91,2	30,1	9,3	3,6	2	10
40–42	2000±153	0,51	94,3	26,0	5,7	3,1	7	20
60–62	2820±136	0,64	97,7	26,4	5,6	3,2	9	40
80–82	3985±132	0,65	94,8	41,8	5,1	5,0	12	60
100–102	4292±140	0,72	95,8	45,4	4,6	5,4	15	90
120–122	5486±171	0,77	95,6	51,9	4,3	6,2	19	120
140–142	7001±170	0,78	97,2	55,7	3,8	6,7	23	150
160–162	7829±315	1,15	98,7	33,2	1,8	4,0	23	170

Примечание: прочерк – возраст не определялся

## ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ ВОД МИНЕРАЛЬНЫХ ОЗЕР ВОСТОЧНОГО ЗАБАЙКАЛЬЯ

Борзенко С.В.

*Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, г. Чита, Россия  
Томский филиал Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука,  
г. Томск, Россия*

*e-mail: svb\_64@mail.ru*

**Аннотация.** Проанализирован изотопный состав воды минеральных озер Восточного Забайкалья. Показано, что испарительное концентрирование вод приводит к обогащению их дейтерием и 18-кислородом. Взаимодействие воды с вмещающими породами способствует в большей степени накоплению в водах 18-кислорода. Испарительный процесс более выражен для хлоридных и сульфатных озер, а для содовых процесс взаимодействия воды с горной породой.

**Ключевые слова:** Минеральные озера, изотопный состав воды

## ISOTOPE COMPOSITION OF WATER OF MINERAL LAKES IN EASTERN TRANSBAIKALIA

S.V. Borzenko

*Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology SB RAS, Chita, Russia  
Tomsk Department of the Trofimuk Institute of Petroleum-Gas Geology and Geophysics SB RAS,  
Tomsk, Russia*

*e-mail: svb\_64@mail.ru*

**Abstract.** The isotopic composition of water in the mineral lakes of the Eastern Transbaikalia is studied. It is shown that evaporative water concentration leads to their enrichment with deuterium and 18-oxygen. The interaction of water with host rocks contributes to a greater degree of accumulation in the waters of 18-oxygen. The evaporation process is more pronounced for chloride and sulfate lakes, and for soda the process of interaction of water with rock.

**Keywords:** mineral lakes, isotopic composition of water

**Введение.** Изучение изотопного состава вод представляет исключительный интерес для понимания генезиса вод и их эволюции [Klorpmann et al., 2002; Seal et al., 1998; Плюснин и др., 2010 и др.]. Огромное влияние в разделении изотопов в гидрологическом цикле гидросферы оказывают испарительные процессы и процессы взаимодействия в системе вода – горная порода-газ [Ферронский, Поляков; 2009; Чудаев, 2003 и др.]. Различие изотопных плотностей в растворяемой породе и воде приводит зачастую к обогащению вод преимущественно 18-кислородом. Этот эффект описан для подземных вод и называется кислородным сдвигом [Замана, 2012 и др.]. Между тем, формирование состава озерных вод принципиально не отличается от таких же процессов, протекающих на территории водосбора. Разница лишь в том, что испарение в озерах больше, поэтому масштабы эволюции озерных вод всегда выше, чем подземных, что выражается в более высокой их солености, содержаниях подвижных элементов, количестве образованных солей, вторичных минералов и т.д. [Шварцев и др.; 2014]. Между тем, в близких климатических и ландшафтно-геоморфологических условиях формируются различные геохимические типы озер: содовые, сульфатные и хлоридные. Следовательно, степень влияния этих процессов должна быть отличной для каждого типа озера. Для доказательства разной степени влияния испарения и процесса взаимодействия воды с горной породой был проанализирован изотопный состав озерных вод разных геохимических типов на территории Восточного Забайкалья.

**Объекты и методы исследований.** Соленые озера Восточного Забайкалья расположены в регионе с выраженным резко континентальным климатом. С запада и востока территория ограничена координатами 115-116° в.д., с севера – широтой 50°, с юга - государственной границей с широко проявленными процессами континентального засоления по днищам котловин. В геологическом строении котловин участвуют

разновозрастные породы, чаще с поверхности они представлены осадочными отложениями мощностью до 1700 м (Читино-Ингодинская, Ононская). В обрамлениях впадин наибольшим распространением пользуются граниты и гнейсы, в районе Торейских озер на дневную поверхность выходят базальты, по левобережью р. Борзя возвышается выступ терригенно-карбонатных пород девона, к северу от р. Онон распространены магматические породы мезозоя и метаморфические толщи палеозоя [Геологическая..., 1998]. Наиболее крупные, соединяющиеся между собой в многоводные периоды озера Барун- и Зун-Торей имеют общую площадь водного зеркала до 850 км<sup>2</sup>. Остальные озера отличаются малыми размерами. При этом глубина их редко превышает первые метры от зеркала воды. В большинстве своем в годы засухи они пересыхают до дна, а в увлажненные периоды вновь наполняются водой. Все озера бессточные, имеют небольшие водосборы, водное питание основной массы их атмосферное непосредственно на акватории и подземное, при ливнях и частых дождях – поверхностным стоком.

Отбор проб на озерах был осуществлен в 2013-2016 г.г. Всего исследовано 90 озер и проанализировано такое же количество проб озерной воды. Химический анализ макрокомпонентного состава вод проведен стандартными методами. Концентрации Са и Mg определялись методом атомной абсорбции в закисно-ацетиленовом пламени на спектрофотометре SOLAAR 6M. Для определения Na и K использован пламенно-эмиссионный метод. Потенциометрически с применением ионселективных электродов находились O<sub>2</sub>, F, pH, Eh, Cl. Титрование применялось для определения содержания CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> и HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Сульфат-ион анализировался турбидиметрическим методом в виде сернокислого бария.

Изотопные исследования проведены в Аналитическом центре Дальневосточного геологического института ДВО РАН на масс-спектрометре Finnigan-MAT 252 (Германия). Рабочий внутрिलाбораторный стандарт калибровался по международным стандартам VSMOW, SLAP и GISP. Изотопный состав рассчитан по стандарту океанической воды (SMOW). Погрешность анализа 1σ по кислороду ±0.15 ‰ и по водороду ±1.2 ‰. При изучении генезиса вод учитывалось положение локальной линии метеорных вод, которая была построена по изотопным данным атмосферных осадков, собранных в районе исследований, а также основываясь на расчётах приведенных [Dansgaard, 1964] (рис. 1).

За основные показатели, определяющие геохимическую специфику озер, приняты pH и превалирующий компонент анионного состава вод [Шварцев и др., 2014]. К содовым озерам отнесены водоемы с pH > 9, которые в свою очередь разделены на три подгруппы: к I отнесены озера с превалированием в анионном составе карбонатной составляющей, ко II сульфат- и к III хлорид-ионов. Собственно хлоридным и сульфатным причислены озера с pH < 9 и доминированием соответствующего аниона в водах.

**Результаты и их обсуждение.** Минеральные озера представлены в основном содовым типом, хлоридный и сульфатные встречаются гораздо реже. Соленость рапы озер достигает 343 г/л (оз. Борзинское). По средним оценкам в содовых озерах карбонаты доминируют преимущественно при солености до 15 г/л, до 19 г/л превалируют сульфаты, в более соленых озерах хлор становится основным анионом. В катионном составе вод преобладает натрий, при солености более 5 г/л он является единственным значащим для определения химического типа катионом. Величина pH воды достигает 10.7 (оз. Куджертай), при среднем значении для содовых озер 9.5, а для хлоридных 8.4. Окислительно-восстановительный потенциал вод Eh содовых озер изменялся от -380 до 380.7 мВ, хлоридных – от -36.3 до 97.7 мВ, отрицательные значения Eh обусловлены развитием преимущественно сульфатредукции.

Широкое варьирование химического состава и минерализации озерных вод предполагает существенные вариации их изотопного состава. Наиболее легкий изотопный состав воды относится к содовому I подтипа оз. Хара-Торум (D -94, <sup>18</sup>O -12.5 ‰), самыми тяжелыми были воды по кислороду содового III подтипа оз. Уту-Нуур (<sup>18</sup>O 2.1), сульфатного Барун-Шивертуй (<sup>18</sup>O 2) и хлоридного оз. Горбунка, в последнем



зафиксировано максимальное обогащение вод и дейтерием (D 23.4,  $^{18}\text{O}$  2). По средним оценкам наиболее низкие содержания тяжелых изотопов воды для обоих элементов приходятся на содовые озера I и III подтипов. Дейтерий в больших масштабах накапливается в хлоридных озерах, а тяжелый кислород в сульфатных и содовых II подтипа (таблица).

Таблица – Статистические данные изотопного состава минеральных озер Восточного Забайкалья по выделенным типам и подтипам

Показатели	Содовый тип						Сульфатный тип		Хлоридный тип	
	I подтип		II подтип		III подтип		$\delta^{18}\text{O}$	$\delta\text{D}$	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta\text{D}$
	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta\text{D}$	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta\text{D}$	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta\text{D}$				
Среднее	-3.8	-48.0	-1.4	-47.3	-3.4	-48.3	-1.4	-47.4	-2.7	-41.3
Минимум	-12.5	-94.0	-5.4	-57.4	-11.3	-81.0	-4.8	-57.6	-5.2	-53.6
Максимум	-0.6	-26.4	0.5	-38.4	2.1	-29.9	2.0	-37.1	2.0	-23.4

В поверхностных водоемах в результате процессов испарения содержания D и  $^{18}\text{O}$  всегда превышает их концентрации в атмосферных осадках. Считается, что угловой коэффициент зависимости  $\delta\text{D}$  и  $\delta^{18}\text{O}$  в водах, подвергшихся испарению, уменьшается до величины, меньшей 7, по сравнению с угловым коэффициентом локальной линии регрессии изотопного состава атмосферных осадков, инфильтрующихся в грунтовые воды. Согласно распределению  $\delta\text{D}$  и  $\delta^{18}\text{O}$  в озерах относительно этой линии испарительному процессу подвергнуты все типы, но в меньшей степени это касается содовых озер I подтипа, имеющих минимальную по средним оценкам минерализацию вод (рис. 1).

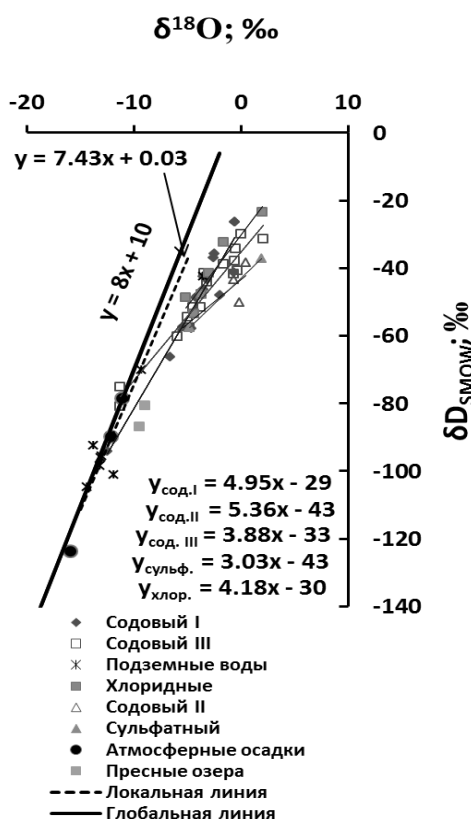


Рис. 1 – Распределение содержаний  $\delta\text{D}$  и  $^{18}\text{O}$  в подземных водах и озерах по выделенным типам (величина достоверности аппроксимации для всех типов вод  $R^2 > 0,9$ )

По мере роста содержаний хлора в водах при симбатном утяжелении обоих изотопов прямая зависимость ( $R^2 > 0,9$ ) между этими компонентами отмечается

исключительно для хлоридных и сульфатных озер (рис. 2), что характерно для простого концентрирования воды при ее испарении. Отсутствие аналогичных зависимостей для содовых озер свидетельствует об ином механизме формирования изотопного состава их вод.

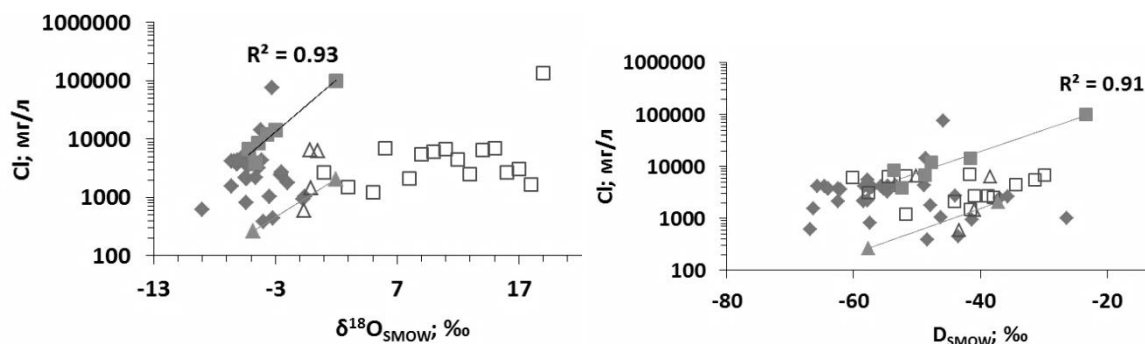


Рис. 2 – Зависимость D и  $^{18}\text{O}$  от минерализации воды

Появление кремния в водах является показателем протекания их взаимодействия с вмещающими породами, отсюда близкое к симметричному распределению концентраций Si и  $\delta^{18}\text{O}$  в подземных водах и менее минерализованных содовых озерах I и II подтипов указывает на более значимую роль такого взаимодействия в накоплении этих компонентов (рис. 3). Слабее выражена зависимость в распределении содержания D от Si, поскольку масштаб изменений изотопной плотности для кислорода больше, чем для водорода вследствие того, что в породах содержание кислорода достигает 40-48 %, а водорода лишь 0.1-0.3 % [Шварцев, 1978]. В хлоридных и содовых озерах III подтипа симметричность не проявляется, в сульфатных она скорее обратная.

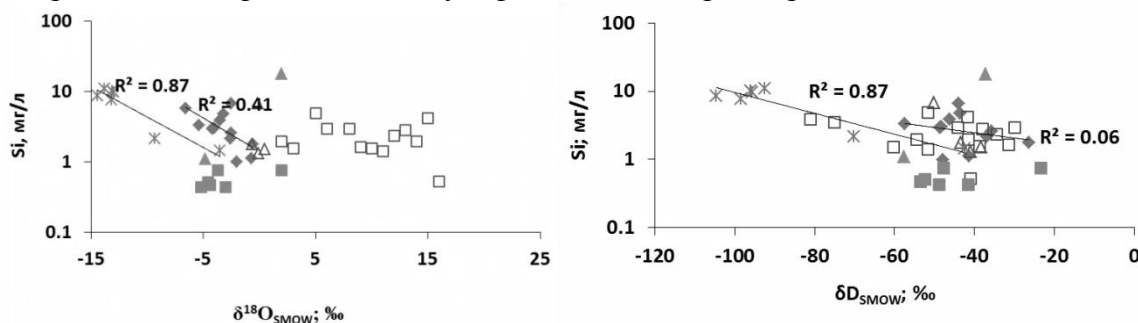


Рис. 3 – Зависимость  $\delta^{18}\text{O}$  и  $\delta\text{D}$  от содержаний в водах кремния в выделенных типах и подтипах озер

На возможность изменения изотопных отношений при взаимодействии воды с горной породой в содовых озерах указывает большой кислородный сдвиг. Так, по ряду озер при относительно равных содержаниях дейтерия в водах содовые озера чаще в большей степени обогащены 18-кислородом, чем хлоридные. Наглядным примером являются озера: хлоридное Хилгонта ( $D = -41.6$ ,  $^{18}\text{O} = -3.0$ ) и два содовых Шварцевское ( $D = -41.7$ ,  $^{18}\text{O} = -0.7$ ) и Баин-Цаган ( $D = -41.3$ ,  $^{18}\text{O} = -0.7$ ), хлоридное оз. Горбунка ( $D = -47.7$ ,  $^{18}\text{O} = -3.7$ ) и содовое оз. Цаган-Нур ( $D = -47.9$ ,  $^{18}\text{O} = -2.0$ ) и др., с разницей по 18-кислороду от 1.7 до 2.3 ‰.

Возможное участие подземных вод, обогащенных 18-кислородом, в питании озер свидетельствуют изотопные данные воды ( $D = -101.1$ ,  $^{18}\text{O} = -11.9$ ), отобранной на анализ из скважины, расположенной на водосборе содового II подтипа оз. Жилино ( $D = -43.4$ ,  $^{18}\text{O} = -0.7$ ). При относительно низком здесь содержании дейтерия воды в большей степени обогащены 18-кислородом (дейтериевый эксцесс  $d_{\text{exc}} = -13$ ). Что касается озер, то относительно высокие величины  $d_{\text{exc}}$  приходятся на сульфатные ( $d_{\text{exc}} = -43$ ) и содовые ( $d_{\text{exc}} = -34$ ), минимальное значение приходится на хлоридные озера ( $d_{\text{exc}} = -29$ ).

Как видно из приведенных данных, изотопный состав водорода и кислорода воды исследованных водоемов изменяется в широких пределах и определяется изотопными

характеристиками исходной воды, питающей озера, непосредственно взаимодействием озерной воды с подстилающими породами и долей испарения в их водном балансе. Наиболее минерализованные хлоридные озера в большей степени обогащены дейтерием, а менее соленые содовые и сульфатные чаще тяжелым кислородом.

*Исследования выполнены при финансовой поддержке проекта РНФ № 17-17-01158 «Механизмы взаимодействия, состояние равновесия и направленность эволюции системы соленые воды и рассолы - основные и ультраосновные породы (на примере регионов Сибирской платформы)».*

### **Литература**

1. Геологическая карта Читинской области масштаба 1:500000 / под ред. В.В. Старченко, И.Г. Рутштейн. – М.: Мингео России, 1998.
2. Замана Л.В. Изотопный состав водорода и кислорода азотных гидротерм Байкальской рифтовой зоны с позиций взаимодействия в системе вода–порода // Докл. АН. – 2012. – Т. 442. – № 1. – С. 102-106.
3. Плюснин А.М., Чернявский М.К., Перязева Е.Г., Звонцов И.В. Ресурсы, химический и изотопный состав азотных термальных вод Байкальского рифта // Материалы симпозиума, посвященного памяти Н.А. Логачева "Кайнозойский континентальный рифтогенез". – Иркутск, 2010. – Т. 2. – С. 32-36.
4. Ферронский В.И., Поляков В.А. Изотопы гидросферы Земли. – М.: Научный мир, 2009. – 632 с.
5. Чудаев О.В. Состав и условия образования современных гидротермальных систем Дальнего Востока России. – Владивосток: Дальнаука, 2003. – 216 с.
6. Шварцев С.Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. – М.: Недра, 1978. – 287 с.
7. Шварцев С.Л., Колпакова М.Н., Исупов В.П. и др. Геохимия и формирование состава соленых озер Западной Монголии // Геохимия. – 2014. – № 5. – С. 432-449.
8. Dansgaard W. // Tellus. – 1964. – V. 16 (4). – P. 436-468.
9. Kloppmann W., Girard J.-P., Negrel P. Exotic isotope compositions of saline waters and brines from the crystalline basement // Chemical Geology. – 2002. – Vol. 184. – Issue 1-2. – P. 49-70.
10. Seal R.R., Shanks W.C. Oxygen and hydrogen isotope systematics of Lake Baikal, Siberia: Implications for paleoclimate studies // Lirnnol. Oceanogr. – 1998. –V. 43(6). – P. 1251-1261.

## БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЦИКЛА УГЛЕРОДА ВО ВНУТРЕННИХ ВОДОЕМАХ АРХАНГЕЛЬСКОЙ ОБЛАСТИ

Воробьева Т.Я.<sup>1</sup>, Чупаков А.В.<sup>1</sup>, Широкова Л.С.<sup>1</sup>, Покровский О.С.<sup>1,2</sup>, Чупакова А.А.<sup>1</sup>,  
Морева О.Ю.<sup>1</sup>, Климов С.И.<sup>1</sup>, Неверова Н.В.<sup>1</sup>, Забелина С.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Институт экологических проблем Севера ФИЦКИА РАН, Архангельск, Россия*

<sup>2</sup> *Лаборатория природных ресурсов и окружающей среды, Тулуза, Франция*

*e-mail: vtais@yandex.ru*

**Аннотация.** Обобщены результаты исследований основных гидролого-гидрохимических показателей водной толщи, концентраций растворенного органического углерода (РОУ) и растворенного неорганического углерода (РНУ) выполненных на разнотипных по своим морфологическим и гидрохимическим показателям лимнических экосистемах бореальной зоны. На примере сезонно-стратифицированных и меромиктических субарктических озер рассмотрена важность аллохтонных процессов по сравнению с автохтонными, контролирующими динамику углерода. Результаты проведенных исследований свидетельствуют, что трофический статус водоемов, его газообмен определяется концентрацией автохтонного и аллохтонного РОУ.

**Ключевые слова:** растворенный органический и неорганический углерод, аллохтонное и автохтонное органические вещества, субарктические озера

## BIOGEOCHEMICAL STUDIES OF CARBON CYCLE IN INLAND WATERS OF ARKHANGELSK REGION

Vorobyeva T.Ya.<sup>1</sup>, Chupakov A.V.<sup>1</sup>, Shirokova L.S.<sup>1</sup>, Pokrovsky O.S.<sup>1,2</sup>, Chupakova  
A.A.<sup>1</sup>, Moreva O.Yu.<sup>1</sup>, Klimov S.I.<sup>1</sup>, Neverova N.V.<sup>1</sup>, Zabelina S.A.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Institute of Ecological Problems of the North N. Laverov Federal Center for Integrated Arctic  
Research, Arkhangelsk, Russia*

<sup>2</sup> *UPS, CNRS, Observ Midi Pyrenees, LMTG, Expt Aqueous Geochem Grp, Toulouse, France*

*e-mail: vtais@yandex.ru*

**Abstract.** The study results of the main hydrological and hydrochemical parameters of the water column, concentrations of dissolved organic carbon (DOC) and dissolved inorganic carbon (DIC), performed in the limnic ecosystems of boreal zone, which are diverse in their morphological and hydrochemical characteristics, are summarized. The importance of allochthonous processes as compared to the autochthonous ones, controlling the carbon dynamics, is considered by the example of subarctic seasonally stratified and meromictic lakes. The results of these studies show that the trophic status of the water body and its gas exchange are determined by the concentration of autochthonous and allochthonous DOC.

**Keywords:** dissolved organic and inorganic carbon, allochthonous and autochthonous organic matters, subarctic lakes

В последние годы приоритетным направлением становятся комплексные фундаментальные исследования экосистем северных озер. Возрастает интерес к исследованиям цикла углерода, вызванный, в первую очередь, климатическими изменениями. Сравнение процессов биогеохимического цикла углерода в различных пресноводных лимнических экосистемах дает возможность проследить его протекание в естественной среде при различных условиях поступления аллохтонного органического вещества (ОВ), продукции автохтонного ОВ, минерализации растворенного и взвешенного ОВ гетеротрофным бактериальным звеном, Red/Ox условий и времени пребывания в системе (время водообмена озера). В качестве основных показателей протекания подобных процессов нами использовалась концентрация растворенного органического углерода (РОУ), концентрация растворенного неорганического углерода (РНУ) и их соотношение. В качестве характеристики происхождения РОУ использовалось соотношение РОУ и органического азота.

Для характеристики биогеохимических процессов цикла углерода выполнены исследования двух меромиктических озер Светлое и Темное и сезонно-стратифицированных озер Святое и Лекшмозеро. Изучение проводилось во все гидрологические сезоны года (летняя и зимняя межени, весенняя и осенняя гомотермия) и

охватывает период с 2007 по 2014 гг. Объекты исследования представляют собой контрастные по своим морфологическим и гидрохимическим показателям лимнические экосистемы. Все озера располагаются на водосборной площади Белого моря: озеро Светлое (водосборный бассейн реки Кулой), озеро Темное (водосборный бассейн реки Северной Двины), озера Святое и Лекшмозеро (водосборный бассейн реки Онега).

Отбор проб воды осуществлялся с применением горизонтального батометра Aquatic Research. Горизонты отбора определялись по данным предварительного зондирования водной толщи с применением гидрологических зондов Seaguard RCM, Hydrolab MS5 и зонда-оксиметра Oxi 147i или Oxi 330i с армированным датчиком DugOx 325. Отбор проб воды осуществлялся в посуду специализированно подготовленную для того или иного вида анализа. Растворенная фракция (<0,45 мкм) озерных вод отделялась фильтрованием через фильтрующие насадки (материал мембраны полиэфирсульфон или ацетат целлюлозы). Фракционирование для получения данных о содержанию истинно-растворенных форм веществ (<1кДа) проводилось методом диализа при постановке натуральных экспериментов in-situ [1]. Для определения значений pH использовался портативный pH-метр WTW3100. В фильтрах и диализатах проводились измерения концентраций РОУ методом сжигания на платиновом катализаторе при 900°C с инфракрасным детектором CO<sub>2</sub> Shimadzu TOC 6000. Определение РНУ (щелочности) проводилось с использованием автоматического титратора методом потенциометрического титрования с определением точки эквивалентности по Грану [2]. Определение содержания различных форм азота проводили стандартными фотометрическими методами [3].

Меромиктические озера Светлое и Темное наряду со сходством в по наличию постоянной стратификации, имеют сходные морфометрические характеристики, но контрастные гидрохимические условия, связанные с особенностями водосбора и, в первую очередь, с его заболоченностью. Заболоченность водосбора для озера Светлого составляет 0,4 %, для озера Темное 31 %. Различный вклад болотных вод в питание озёр приводит к различному количеству поступления аллохтонного органического вещества, которое и формирует основные гидрохимические черты водоемов. Водосборная площадь озера Светлого составляет 1,45 км<sup>2</sup>, площадь акватории (без острова) 0,146 км<sup>2</sup>, максимальная глубина 39 м, средняя глубина 12 м. Водосборная площадь озера Темного составляет 3,41 км<sup>2</sup>, площадь акватории 0,0939 км<sup>2</sup>, максимальная глубина 37 м, средняя глубина 13 м. Для обоих озёр характерно наличие постоянной химической и Red/Ox стратификации, начиная с глубин около 20 м в озере Светлом и с 25 в озере Темном. Видимого стока в озера и из них (реки ручьи) не обнаружено [4]. Сезонно стратифицированные озера Святое и Лекшмозеро расположены в южной части Архангельской области. Водосборная площадь озера Святое составляет 125 км<sup>2</sup>, площадь акватории 2,1 км<sup>2</sup>, максимальная глубина 16 м, средняя глубина 3,6 м. В озеро впадают три небольшие реки (Черная, Шумка, Кривая) и ручей Тиглицы, которые берут свое начало на заболоченных участках тайги, вытекает одна небольшая река. Заболоченность водосбора оз. Святое в целом составляет около 20 %. Водосборная площадь озера Лекшмозеро составляет 158,5 км<sup>2</sup>, площадь акватории 53,5 км<sup>2</sup>, максимальная глубина 29 м, средняя глубина 8 м. В Лекшмозеро впадает 10 мелких притоков, которые на формирование гидрологического режима озера большого влияния не оказывают, вытекает одна река – Лекшма. Проточность озера достаточно низкая, коэффициент условного водообмена равен 0.11, то есть обмен воды происходит один раз в 9,2 года. Озеро Святое в периоды межени демонстрирует классические картины прямой и обратной стратификации с наличием анаэробной зоны в придонных горизонтах (12–14 м). Лекшмозеро имеет более динамичную массу вод, связанную с гидрологическими особенностями, стратификация наблюдается в зимнюю межень и летом в продолжительные безветренные периоды [5].

Концентрации РОУ в озере Светлое были в интервале от 1,50 до 4,29 мг/л (среднее – 2,05). В вертикальном распределении наблюдался вогнутый характер глубинного

профиля концентраций РОУ с минимумом на горизонтах 15–20 м и с максимумами в поверхностных горизонтах 1–3 м и в горизонтах ниже 25 м. В течение периода наблюдений максимальные концентрации РОУ наблюдались в конце зимы в гипolimнионе, а минимальные осенью, во время конвективного перемешивания вод. Весной и летом концентрация РОУ в поверхностных горизонтах увеличивалась по сравнению с зимним периодом.

Концентрации РОУ в озере Темное были в интервале от 15,42 до 30,00 мг/л (среднее – 21,37). Концентрации РОУ в глубоком, богатом органическим веществом озере Темное, продемонстрировали значительную устойчивость с глубиной от 15,42–21,14 мг/л в эпилимнионе до 20,86–30,00 мг/л в гипolimнионе. Это распределение было чрезвычайно стабильно. Относительные изменения РОУ в сезонном аспекте не превышали 20 и 15 % в эпилимнионе и гипolimнионе соответственно.

Средние концентрации РОУ в воде озер Лекшмозеро и Святое составили 5,58 и 16,35 мг/л, соответственно. Вертикальное распределение РОУ подвержено существенным вариациям в сезонно стратифицированных биотопах водных экосистем. Озеро Святое демонстрирует систематическое уменьшение РОУ от поверхностного к придонному горизонтам в период летней и зимней стагнаций. Озеро Лекшмозеро, в силу гидрологических особенностей [5], характеризуется относительно равномерным распределением РОУ с проявленной тенденцией уменьшения концентраций с глубиной, что может быть обусловлено процессами фотосинтетической активности фитопланктонного комплекса и деструкционной активностью бактериопланктона. В периоды весенней и осенней гомотермии в озерах Святое и Лекшмозеро вариации концентраций РОУ по водному столбу несколько выравниваются вследствие перемешивания водных масс.

По средним концентрациям РОУ за период исследований (2007–2014 гг.) изученные озера Архангельской области образуют следующий ряд: Светлое (2,05 мг/л) ≤ Лекшмозеро (5,58) ≤ Святое (16,35) ≤ Темное (21,37).



Рис. 1 – Сезонная динамика РОУ и РНУ в озере Святом

Усредненные значения концентрации РНУ по сезонам в озере Светлое составило 29,3–49,1 мг/л, в оз. Темном – 0,67–1,37, т.е. увеличивались в 2–3 раза в гипolimнионе относительно эпилимниона. Для озер Святого (рис. 1) и Лекшмозеро (рис. 2) вертикальное распределение растворенного неорганического углерода демонстрирует доминирование и незначительное увеличение РНУ с глубиной в зимний период, что в свою очередь свидетельствует о преобладающих процессах минерализации растворенного и взвешенного органического вещества в условиях подледного режима. В весенний период, с поступлением дополнительного органического вещества в экосистемы озер (на примере озера Лекшмозеро), наблюдалось увеличение концентрации неорганического углерода, что можно объяснить ускорением деструкционных процессов, в соответствии с прямыми

натурными наблюдениями [6].

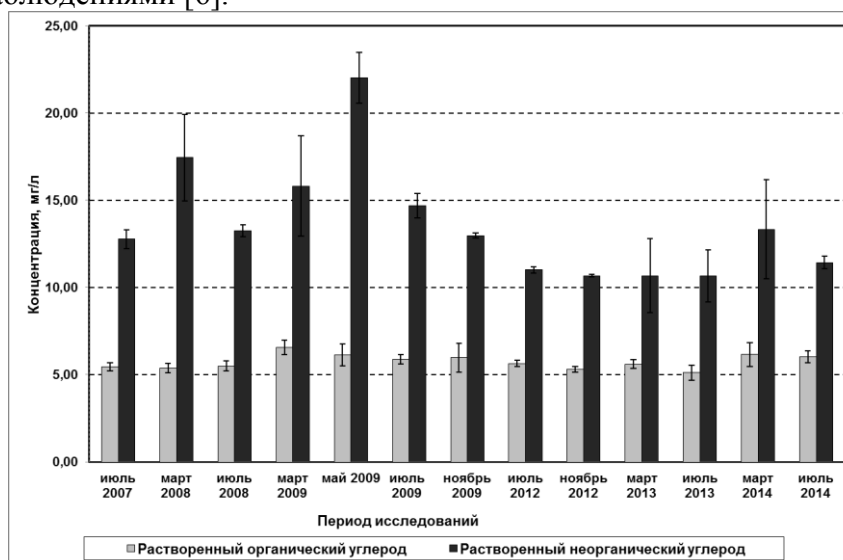


Рис. 2 – Сезонная динамика РОУ и РНУ в озере Лекшмозеро

Соотношение РОУ и РНУ (РОУ/РНУ) позволило количественно определить баланс углерода. Это отношение оставалось достаточно постоянным по глубине для исследованных озер. Различия с глубиной были меньше, чем различия по сезонам. Обычно соотношение РОУ/РНУ было самым высоким в мае и самым низким в октябре для меромиктических озер. Данное соотношение в 500 раз было выше в озере Темное (среднее – 23,8) по сравнению с не гумифицированным озером Светлое (среднее – 0,05). Анализ соотношения усредненных по сезонам значений органического и неорганического растворенного углерода (РОУ/РНУ) в озерах Святое и Лекшмозеро выявил преобладающую неорганическую составляющую в общем балансе растворенного углерода в озерах Святое (среднее – 0,67) и Лекшмозеро (среднее – 0,43). Отношение органического и неорганического углерода в свою очередь подтверждает данные интенсивности продукционно-деструкционных процессов в их сезонном аспекте и, в целом, указывают на гетеротрофный статус экосистем Святое и Лекшмозеро [6]. Принимая во внимание отсутствие четко выраженной сезонной динамики растворенного органического углерода в озерах Святое и Лекшмозеро, можно подтвердить наличие интенсивной бактериальной деструкции аллохтонного органического вещества.

Соотношение  $C_{org}/N_{org}$  для озер Светлое и Лекшмозеро было в основном в интервале 1,60-27,4 (среднее – 10,38) и 5,75-41,27 (среднее – 25,20), соответственно. Данные значения характерны для водного фитопланктона, макрофитов и продуктов их гумификации (~20 [4]). Во время периодов стратификации происходит уменьшение соотношения C/N в гипolimнионе. Вероятной причиной этого уменьшения является минерализация седиментационного материала и освобождение  $N_{org}$  в придонных горизонтах. В гумифицированных озерах Святое и Темное данное соотношение составило – 17,31-70,25 (среднее – 32,87) и 50,90-99,90 (среднее – 74,35), соответственно, что указывает, в основном, на преобладание аллохтонного органического вещества в воде. Этот диапазон характерен для почв бореальной тайги (40-80 [7]). В меромиктическом гуминовом озере Темное это увеличение проявляется незначительно, предполагая, что минерализация седиментационного материала и высвобождение  $N_{org}$  происходит в меньшем масштабе. В меромиктическом озере Светлое молярное соотношение РОУ/ $N_{org}$  уменьшались почти на порядок от эпилимниона к гипolimниону. В летнее время соотношение РОУ/ $N_{org}$  в эпилимнионе было в 3 раза выше, чем во все остальные сезоны в богатых органическим веществом озерах. Обычно самые высокие значения соотношения наблюдались в образцах с самым высоким содержанием РОУ. Другая интересная особенность поведения соотношения C/N проявляется в увеличении его в летний период, которое может быть связано с выделением  $N_{org}$  фитопланктоном и перифитомом,

происходящем, как в гуминовых, так и в бедных РОУ озерах. Намного большее накопление  $N_{org}$  в придонных горизонтах в озере Светлое происходит из-за большей интенсивности первичной продукции (большая фотическая зона и выход питательных веществ из горных пород) [4].

Доминирование низкомолекулярной фракции  $<1$  кДа для озера Светлого с меньшим содержанием органического вещества (от 40 до 90 %) противопоставляется озерам Темное, где истинно-растворенная фракция составляет от 20 до 30 %, а, следовательно, от 70 до 80 % РОУ находится в коллоидном состоянии. В озерах Святое и Лекшмозеро низкомолекулярные формы РОУ (менее 1 кДа или 1 нм) составляют 20–30 % от общей растворенной концентрации в марте и в мае, в то время как роль взвешенных форм и крупных субколлоидных частиц (0,025  $\mu$ m – 20  $\mu$ m) незначительна. Относительное количество органических коллоидов (1 кДа – 0.45  $\mu$ m) снижается в 2–3 раза в течение летнего периода (июль) в то время как низкомолекулярная фракция ( $< 1$  кДа) составляет до 80 % всего РОУ в водной толще. Высокая доля коллоидов характерна для поверхностных вод Северо-запада Росси, и отражает доминирующий вклад углерода в форме коллоидов с высокой молекулярной массой болотных вод и опада растений на питание озера [1, 6].

Таким образом, полученные результаты показывают значительные систематические изменения основных химических параметров, таких как концентрация РОУ, отношение C/N, а также соотношение коллоидной и истинно-растворенной фракций растворенного органического вещества, между гумифицированными и негумифицированными водоемами бореальной зоны. Эти существенные различия основных характеристик РОВ отражают специфику водосборной площади, литологии и ландшафта, а также интенсивности внутриводоемных автохтонных процессов. Результаты проведенных исследований свидетельствуют, что трофический статус водоемов, его газообмен определяется концентрацией автохтонного и аллохтонного РОУ.

*Работа выполнена при поддержке Программы УрО РАН №15-2-5-37.*

#### **Литература**

- 1 Pokrovsky O.S., Shirokova L.S., Zabelina S.A. et al. Size fractionation of trace elements in a seasonally stratified boreal lakes: Control of organic matter and iron colloids // *Aquatic Geochemistry*. – 2012. – supp. 2(18). – P. 115-139.
- 2 Хромов В.М., Семин В.А. Методы определения первичной продукции в водоемах. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1975. – 123 с.
- 3 Руководство по химическому анализу морских и пресных вод при экологическом мониторинге рыбохозяйственных водоемов и перспективных для промысла районов Мирового океана. – М.: Изд-во ВНИРО, 2003. – 202 с.
- 4 Chupakov A.V., Chupakova A.A., Moreva O.Yu. et al. Allochthonous and autochthonous carbon in deep, organic-rich and organic-poor lakes of the European Russian subarctic // *Boreal Environment Research*. – 2017. – Vol.22. – P. 213-230.
- 5 Воробьева Т.Я., Морева О.Ю., Собко Е.И. и др. Оценка экологического состояния озер Кенозерского национального парка (Архангельская область) // *Известия Самарского научного центра Российской академии наук*. – 2013. – Т. 15. – № 3-2. – С. 825-831.
- 6 Shirokova L.S., Vorobieva T.Y., Zabelina S.A. et al. (2016) Small boreal lake ecosystem evolution under the influence of natural and anthropogenic factors: results of a multidisciplinary long-term study // *Water*. – 2016. – V. 8. – № 8. – P. 316; – doi: 10.3390/w8080316.
- 7 Dymov A.A., Dzhangurov E.V., Startsev V.V. Soils of the northern part of Polar Ural: morphology, physic-chemical properties, stocks of nitrogen and carbon // *Pochvovedenie (Russ. Soil. Science)*. – 2003. – № 5. – P. 507-516.



## ОСОБЕННОСТИ ПРОДУКЦИОННО-ДЕСТРУКЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В МОЖАЙСКОМ ВОДОХРАНИЛИЩЕ

Гречушникова М.Г.<sup>1,2</sup>, Гончаров А.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия*

<sup>2</sup> *Институт водных проблем РАН, Москва, Россия*

*e-mail: allavis@mail.ru*

**Аннотация.** в работе представлены результаты оценки масштабов синоптической изменчивости продукционно-деструкционных процессов в Можайском водохранилище. Измерения выполнены авторским устройством для автоматизированного определения продукции и деструкции органического вещества в водоеме скляночным кислородным методом. Полученная в ходе эксперимента величина валовой первичной продукции соответствует ранее проведенным оценкам трофического статуса водоема. Устройство может быть использовано для изучения функциональных характеристик водных экосистем в условиях изменения различных факторов – температуры, освещенности, содержания биогенных элементов.

**Ключевые слова:** продукция, деструкция, оксиметр, фитопланктон.

## PECULIARITIES OF PRIMARY PRODUCTION AND DESTRUCTION PROCESSES IN MOZHAISK RESERVOIR

Grechushnikova M.G.<sup>1,2</sup>, Goncharov A.V.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*

<sup>2</sup> *Institute of Water Problems RAS, Moscow, Russia*

*e-mail: allavis@mail.ru*

**Abstract.** The paper presents the results of estimation of synoptical change of primary production and destruction processes in the Mozhaisk reservoir. The measurements are carried out with an invention for automatical measurement by glass oxygen method. Net production in the experiment corresponds with estimation of trophical status of the reservoir made earlier. This new invention may be used for investigation of water system characteristics in terms of change of different factors: temperature, light, nutrients.

**Keywords:** primary production, destruction, oxygen meter, phytoplankton.

**Введение.** Изучение характерных масштабов продукции (П) и деструкции (Д) в водных экосистемах позволяют выявить особенности их функционирования и оценить возможность использования водных объектов для водоснабжения, рыболовства, рекреации. Соотношение П/Д принято использовать при оценке устойчивости (стабильности) водных экосистем, например, в [1].

Определение П и Д возможно различными методами [2, 5, 6, 7], однако наиболее широкое распространение получил скляночный кислородный метод [3]. Преимуществом метода является его простота, однако для учащенных детальны́х наблюдений он достаточно трудоемкий. Автоматизация метода, предложенная в работе [8], широкого применения не получила. Авторами предложена модификация метода, позволяющая проводить исследование суточных и сезонных изменений П и Д в зависимости от различных факторов. В работе приведено описание способа автоматизации известного метода и представлены результаты наблюдений для вегетационного сезона 2016 г.

**Цель работы.** Избыточное развитие фитопланктона в водохранилищах питьевого назначения приводит к повышению нагрузки массой органического вещества на систему очистных сооружений водопроводных станций. Большая пространственно-временная изменчивость признаков цветения в водоемах в течение вегетационного периода недостаточно полно характеризуется мониторинговыми наблюдениями за состоянием качества воды. Задача работы – изучение синоптических и внутрисуточных масштабов изменения продукционно-деструкционных процессов в Можайском водохранилище, входящем в систему водоснабжения г. Москвы.

**Материалы и методы.** Предлагаемая авторами продукционная установка состоит из двух сосудов каплевидной формы (объемом 1 л) со стеклянными патрубками сверху и снизу. Один из сосудов покрашен непрозрачной синей краской. Верхние патрубки

открыты, нижние соединены трубками с водяным насосом, включающимся с помощью реле времени. В течение минуты производится прокачка около 6 л воды в сосудах, затем на протяжении 2 час 59 мин происходит экспозиция сосудов, заполненных водой, в начале экспозиции. В течение экспозиции каждые 15 минут в сосудах измеряется концентрация растворенного кислорода регистраторами с оптическими датчиками. В течение вегетационного периода 2016 г. сосуды экспонировались в средней части Красновидовского плёса Можайского водохранилища, расположенного в верховьях р. Москвы и входящем в систему водоснабжения столицы. Основной проблемой долгосрочного использования предложенной установки является обрастание сосудов, в т.ч. изнутри, поэтому их нужно промывать или производить замену на чистые (частота промывки зависит от интенсивности развития фитопланктона, в среднем 1 раз в неделю).

**Полученные результаты.** В качестве примера приведем вначале некоторые результаты измерений содержания растворенного кислорода. На рис. 1 наглядно видно пилообразное изменение содержания кислорода с периодом 3 часа в темном сосуде, соответствующее периодичности работы насоса. В начале каждого цикла в светлое время суток наблюдается наибольшее за цикл содержание кислорода в темном сосуде, когда в него поступает порция воды из водоёма, обогащенная кислородом в результате фотосинтеза. В течение экспозиции содержание кислорода в темном сосуде снижается из-за деструкции органического вещества. Минимальное за цикл значение обычно фиксируется перед очередной прокачкой. В темное время суток и в темном сосуде и в водоеме кислород только потребляется, и его концентрация снижается, что хорошо видно в циклах прокачки 8-10 и 15-17, подписанных вверху рисунка. По этой причине в это время не наблюдается увеличения кислорода в темном сосуде после прокачки через него нового объема воды.

В светлое время суток содержание кислорода в светлом сосуде увеличивается (циклы экспозиции 3, 4, 5, 11, 12, 13). Это свидетельствует о наличии чистой первичной продукции, которая равна разности между конечным и начальным содержанием кислорода в светлом сосуде. Утром (5:35-8:35) и вечером (17:35-20:35) содержание кислорода почти не изменяется, в темное время суток (циклы экспозиции 1, 7, 8, 9, 15, 16, 17) содержание кислорода в светлом сосуде снижается, примерно, так же, как и в темном, так как происходит только деструкция органического вещества в воде. Заметим, что в ряде случаев в конце 3-х часовой экспозиции содержание кислорода в светлом сосуде оказывается больше, чем в воде водоема, которая закачивается в конце цикла (периоды 4, 5, 13). Это связано с тем, что в водоеме имеют место и эвазия и перенос кислорода в более глубокие слои при вертикальном перемешивании.

Полученные данные об изменении содержания растворенного кислорода использованы для определения чистой продукции и деструкции как разности между начальным и конечным содержанием кислорода в светлом и темном сосудах за каждые 3 часа. Валовая первичная продукция определена сложением деструкции и чистой продукции. Рис. 2 иллюстрирует изменчивость среднесуточных значений П и Д в течение вегетационного периода, охваченного наблюдениями. В июне-июле значительного развития фитопланктона не наблюдалось, несмотря на благоприятные термические условия (в течение двух периодов антициклонической погоды температуры воды достигала 25°C и более. Наибольшие среднесуточные значения валовой продукции выявлены в середине августа. Очевидно, это связано с перемешиванием части стратифицированной водной толщи в период циклонической погоды 11-18 августа и поступлением в поверхностный горизонт биогенных веществ, накопившихся за период с аноксидными условиями в придонном слое, а также с притоком биогенов с водосбора с паводками (рис. 3). Так, 24 июня содержание минерального фосфора на горизонтах 0,5 и 14 м составляло 0,023 и 0,037 мг/л, а 19 августа – 0,016 и 0,585 мг/л. К сожалению, содержание фосфора определялось редко, поэтому в планах последующих работ следует отметить учащенный отбор проб воды для определения биогенов.

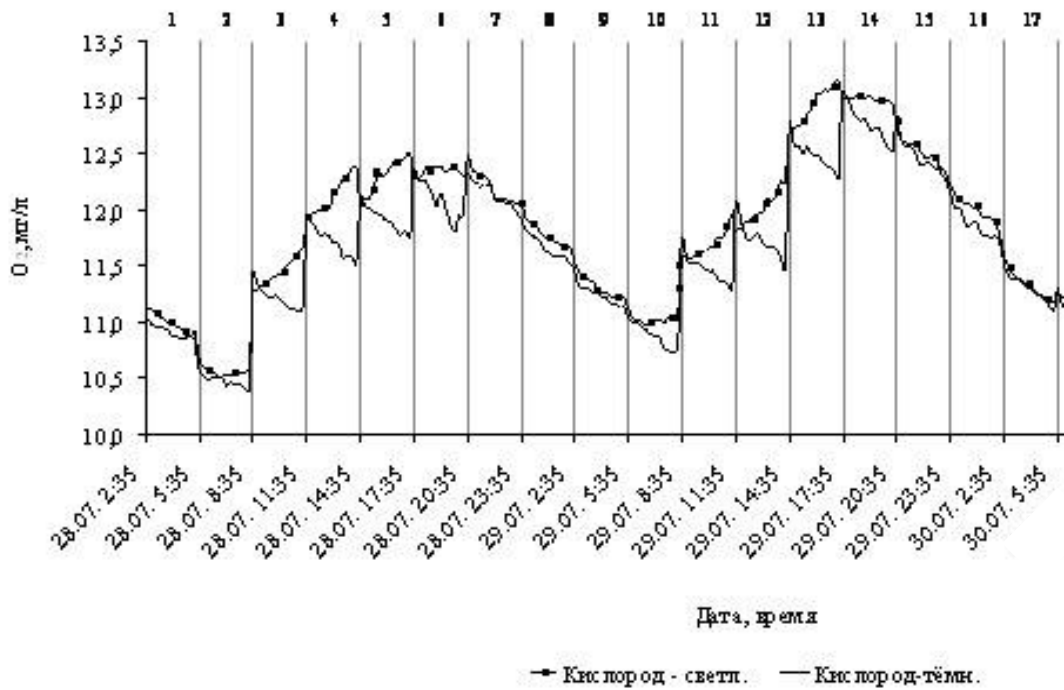


Рис. 1 – Изменение содержания растворённого кислорода в светлом и темном сосудах продукционной установки

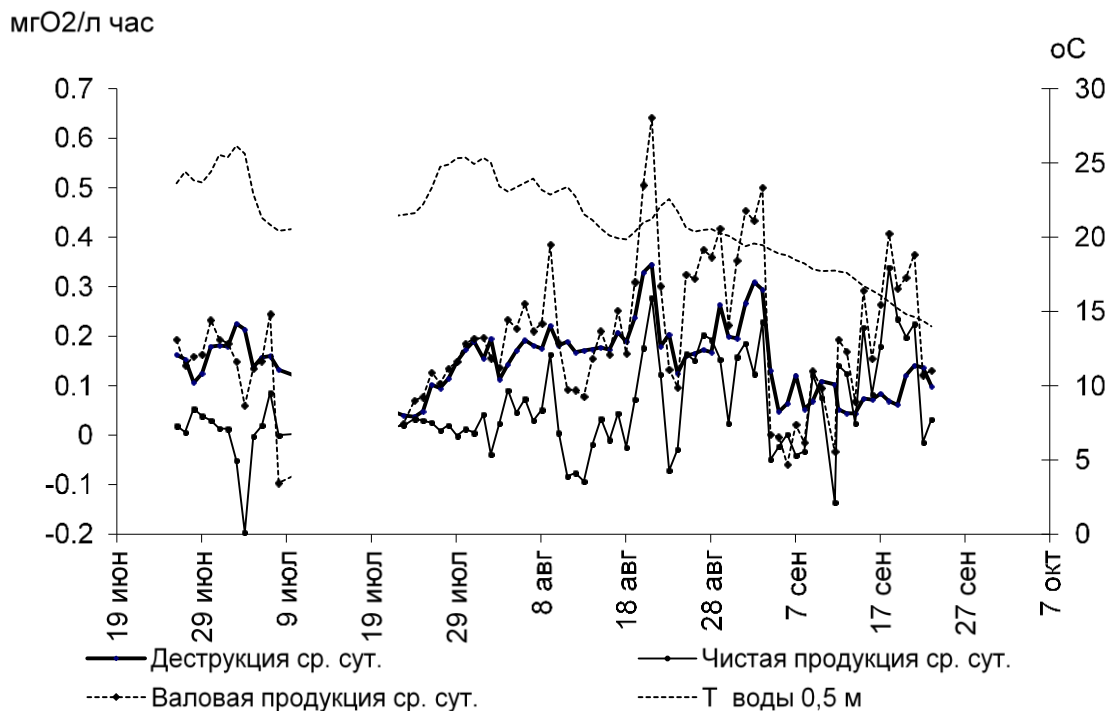


Рис. 2 – Изменение среднесуточных значений валовой, чистой продукции, деструкции и температуры воды за период экспериментальных измерений

На рис. 4 представлено внутрисуточное изменение величин продукции и деструкции, рассчитанных по трехчасовым интервалам. Хорошо видно, что внутрисуточная изменчивость величин П увеличивается к концу лета-началу осени. Для более детального анализа рассмотрим внутрисуточные изменения характеристик за некоторые характерные даты. 2 июля и 20 августа наблюдалась антициклоническая погода с кучевой облачностью и слабым (0-2 м/с) ветром. В первый день температура воздуха изменялась в пределах 15-26,7 °С, во второй 16-24,3 °С). 13 августа приходится на период похолодания с ветром до 4 м/с, облачностью до 9 б-10 баллов и осадками. 18 сентября было ветрено (3-5 м/с), облачно (10 баллов) и прохладно (6-11 °С).

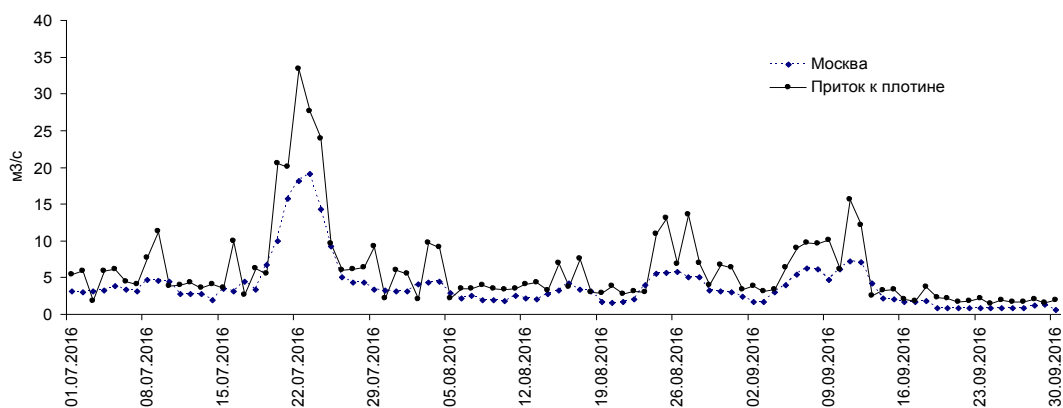


Рис. 3 – Приток воды по р. Москва и суммарный приток к водохранилищу

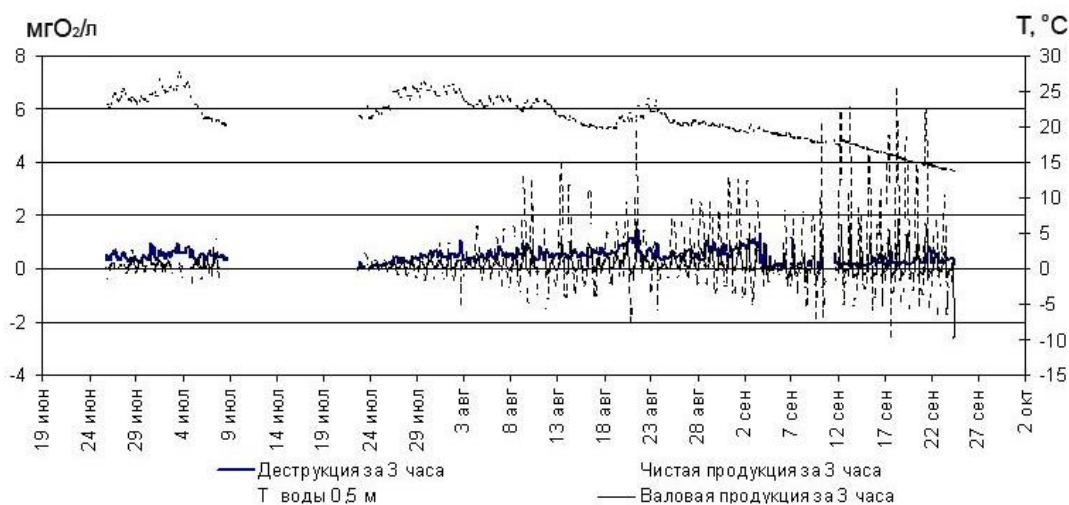


Рис. 4 – Изменение валовой, чистой продукции, деструкции за трехчасовой период и температуры воды за период экспериментальных измерений

2 июля продукционные процессы шли менее интенсивно, чем 20 августа несмотря на благоприятные погодные условия, что видимо связано с дефицитом биогенов для водорослей. В середине августа водная толща уже перемешана до 10 м (до уровня затопленной поймы), что в совокупности с большим объемом паводочных вод в конце июля (рис. 3) способствовало интенсификации продукционных процессов. Однако, наибольшая внутрисуточная неоднородность в изменении величин продукции отмечена в середине сентября, несмотря на прохладную облачную погоду. При более низких значениях деструкции чистая продукция превышает даже ее значения в августе, что связано как с поступлением биогенных веществ с водосбора во время паводков в первой декаде сентября, так и с полным перемешиванием до дна водной толщи при разрушении стратификации и поступлением в поверхностные горизонты биогенных веществ, накопленных в придонном горизонте за вегетационный период.

**Заключение.** Из результатов проведенного полевого эксперимента следует вывод, что предложенный метод автоматизации наблюдений для определения и расчета продукции и деструкции в водоеме адекватно описывает рассматриваемые процессы и может быть использован в дальнейшей работе. Метод перспективен для изучения факторов, влияющих на суточные и сезонные изменения биологической продуктивности водоемов. Полученные результаты согласуются с данными о внутрисуточной интенсивности продукционно-деструкционных процессов, полученными учащенным применением стандартного скляночного метода ранее в 2011–2015 гг. и параллельно в 2016 г. [4].

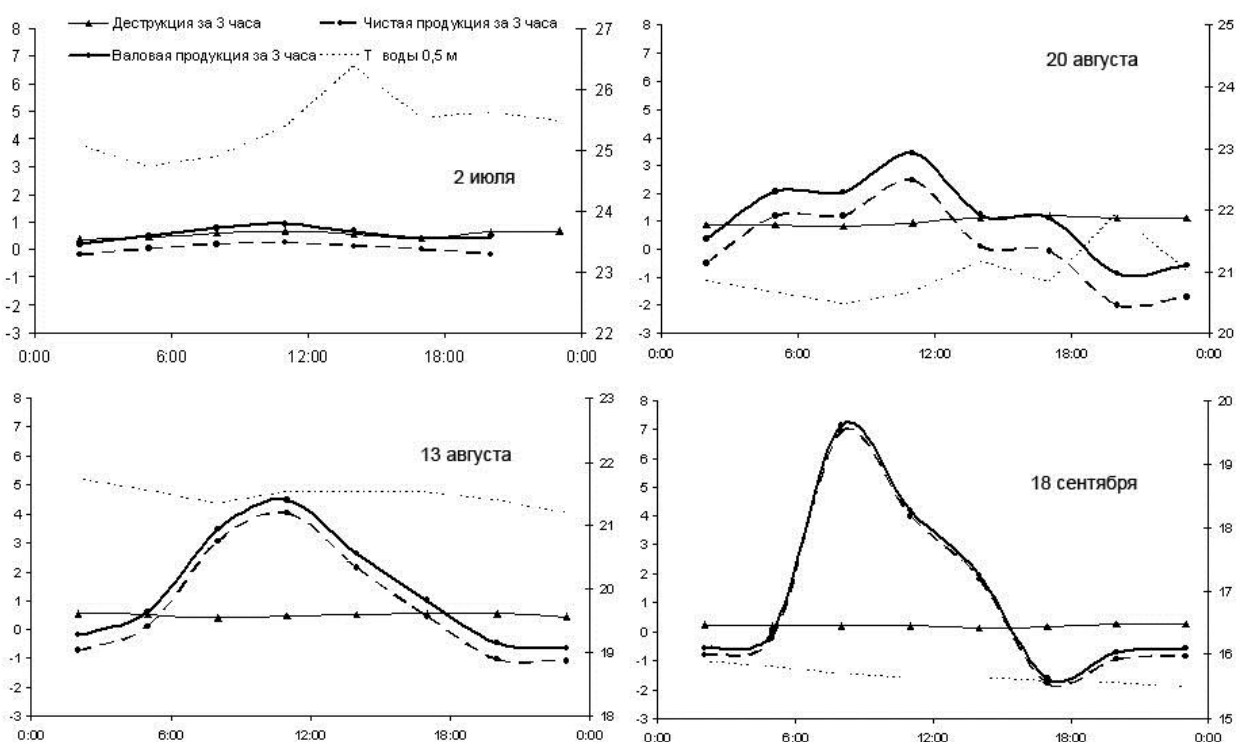


Рис. 5 – Изменение валовой, чистой продукции, деструкции за трехчасовой период и температуры воды за период экспериментальных измерений

*Работа выполнена при поддержке проекта РНФ № 14-17-00155.*

### Литература

1. Алимов А. Ф. Элементы теории функционирования водных экосистем. – СПб: Наука, 2001. – 147 с.
2. Бульон В.В. Закономерности первичной продукции в лимнических экосистемах // Тр. Зоолог, ин-та РАН. – Санкт-Петербург: Наука, 1994. – Т. 216. – 219 с.
3. Винберг Г. Г. Первичная продукция водоемов. – Минск: Изд-во АН БССР, 1960. – 329 с.
4. Гречушникова М. Г., Кременецкая Е. Р. Внутрисуточные изменения валовой первичной продукции фитопланктона Можайского водохранилища при разных погодных условиях // Вода и экология. – 2013. – № 3. – С. 65-79.
5. Кузнецов С.И., Романенко В.И. Микробиологическое изучение внутренних водоёмов. Лабораторное руководство. – М., Л.: Изд-во Академии наук СССР, 1963. – 129 с.
6. Методические вопросы изучения первичной продукции планктона внутренних водоёмов. Ответственный редактор: Л.И. Пырина. – С-Пб: Гидрометеиздат, 1993, – 168 с.
7. Минеева Н.М. Первичная продукция планктона в водохранилищах Волги / Н.М. Минеева. Отв. ред. А.И. Копылов. – Ярославль: Принтхаус, 2009. – 279 с. – ISBN 978-5-904234-09-6
8. Шинкар Г.Г., Хромов В.М., Семин В.А. Устройство для определения первичной продукции и деструкции органического вещества в водоемах и водотоках // Авторское свидетельство N1458758 от 19.01.1987.

## ОЦЕНКА ИЗМЕНЕНИЙ СОСТАВА ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ВОДОХРАНИЛИЩАХ ПО КОСВЕННЫМ ПОКАЗАТЕЛЯМ

Даценко Ю.С.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

*e-mail: yuri0548@mail.ru*

**Аннотация.** Анализируются данные многолетних наблюдений за показателями органического вещества в воде различных водных объектов Волжского источника водоснабжения г.Москвы. По соотношениям перманганатной окисляемости и цветности воды установлены закономерные изменения состава природного органического вещества, как в отдельных участках системы водоснабжения, так и по сезонам года.

**Ключевые слова.** Органическое вещество, окисляемость, цветность, водохранилища

## EVALUATION OF CHANGES IN ORGANIC MATTER COMPOSITION IN RESERVOIRS BY USING INDIRECT INDICATORS

Datsenko Y.S.

*Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*

*e-mail: yuri0548@mail.ru*

**Abstract.** The data of long-term observations of organic matter indicators in the water of various water bodies of the Volga part of Moscow water supply system were analyzed. Based on the relationship between the permanganate oxidation and the color of water, the regular variations in the composition of natural organic matter are estimated as for some parts of the supply system, as for the year seasons.

**Keywords:** organic matter, oxidation, color, reservoirs

Состав органических веществ (ОВ), содержащихся в природных водах, чрезвычайно разнообразен. В него входят высокомолекулярные соединения типа белков, полисахаридов и др.; простейшие вещества, такие как метан, формальдегид, низкомолекулярные кислоты, амины и т.п. В природных водах присутствуют также соединения с неизвестным строением и свойствами, химическая природа которых до сих пор полностью не выяснена: водный гумус, терригенные гуминовые вещества. ОВ обнаруживаются в природных водах в истинно растворенном, коллоидном или взвешенном состоянии. Однако до сих пор аналитическая химия не располагает прямым совершенным методом определения в природных водах общего содержания растворенного и взвешенного ОВ, а тем более методами отдельного определения всех его форм и соединений, поэтому для оценки содержания ОВ в воде широкое распространение получили косвенные методы [2, 4]. Эти методы до настоящего времени остаются основными при ведении мониторинга на сети государственного мониторинга и в практике водоснабжения, и поскольку просты по исполнению, не требуют большой затраты времени и расходов, что очень важно при регулярном мониторинге. К наиболее распространенным косвенным показателям содержания ОВ относятся: величина цветности воды, окисляемость перманганатная и бихроматная и величина биохимического потребления кислорода (БПК).

Анализ соотношений между величинами перечисленных выше косвенных показателей ОВ позволяет получить представление о природе ОВ, преобладании разных групп в его составе, а также направленности процесса трансформации органических соединений в природных водах.

**Материал и методика.** В настоящей работе анализируются изменения состава ОВ по результатам многолетних (более 40 лет) наблюдений за косвенными показателями ОВ (цветность воды, перманганатная и бихроматная окисляемость, БПК<sub>5</sub>) в различных водных объектах Волжской системы водоснабжения г.Москвы. Высокое содержание природного органического вещества, обусловленное физико-географическими особенностями водосбора головного в системе Ивановского водохранилища – главный недостаток качества воды этого источника водоснабжения [3].

Волжская система водоснабжения г.Москвы представляет собой комплекс различных водных объектов, включающих водосбор Иваньковского водохранилища, из которого через канал им.Москвы и водохранилища водораздельного бьефа канала вода перекачивается в Учинское водохранилище, питающее станции водоподготовки г.Москвы. Лабораториями Мосводоканала ведется регулярный мониторинг качества воды. Для анализа содержания органического вещества были использованы многолетние ряды косвенных показателей ОВ по наблюдениям с частотой 2 раза в месяц за период 1960-2004гг. в отдельных участках этой сложной водохозяйственной системы. Отдельно рассматривались следующие участки системы: Иваньковское водохранилище, канал им.Москвы и водохранилища водораздельного бьефа, Учинское водохранилище. Выделенные участки характеризуются различной интенсивностью водообмена, которая влияет на степень трансформации ОВ в них. [3].

**Результаты и их обсуждение.** Для характеристики состава ОВ наиболее важное значение имеет отношение цветности и перманганатной окисляемости (ПО), называемое коэффициентом цветности ( $K_{цв}$ ). Статистические характеристики  $K_{цв}$  в различных пунктах водоисточника приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Среднемноголетние характеристики коэффициента цветности для различных участков Волжской системы

Участок, створ	Среднемноголетнее значение	Коэффициент вариации
Иваньковское водохранилище	4.98	0.26
Канал им.Москвы	4.88	0.24
Водоохранилища водораздельного бьефа	4.68	0.23
Учинское водохранилище, ЛГЭС	4.13	0.18

Значения коэффициента цветности свидетельствуют о преобладании в Волжском водоисточнике стойких органических соединений гуминовой природы. Этот коэффициент закономерно снижается от верхних участков систем к водозаборам водопроводных станций. Заметное снижение вариации этого показателя наблюдается только в Учинском водохранилище, характеризующимся наименьшими значениями коэффициента водообмена. Таким образом, по мере перемещения волжских вод в системе источника водоснабжения изменяются не только абсолютные значения содержания ОВ в воде, но и его состав.

Гистограмма вероятностей распределения этого показателя, полученная по многолетним наблюдениям во входном створе Учинского водохранилища (пункт Пестово), представлена на рис. 1.

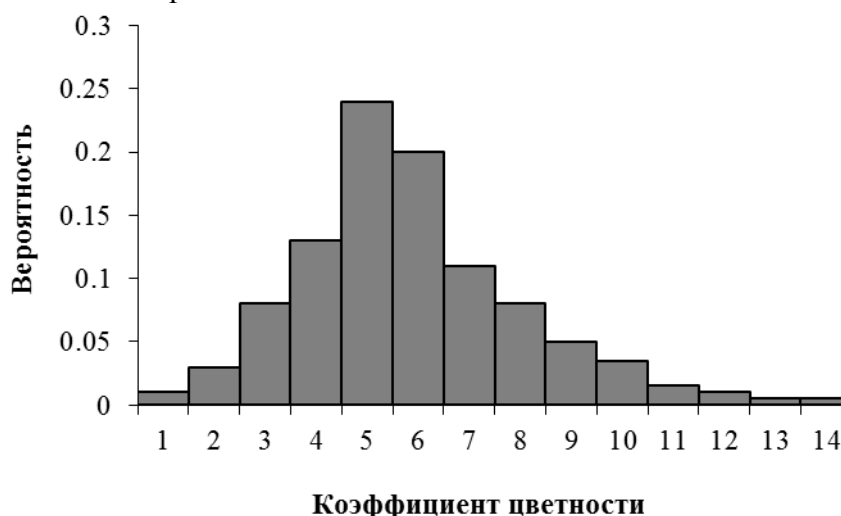


Рис. 1 – Гистограмма вероятностей распределения коэффициента цветности в Пестовском водохранилище

Линейные связи между величинами ПО и цветностью воды характеризуются различными углами наклона прямой и соответственно различаются типы уравнения регрессии между этими показателями [1]. Первый тип

$$Цв = (a \text{ ПО} + б),$$

где  $a$  – коэффициент наклона прямой регрессии;  $b$  – свободный член уравнения – цветность, обусловленная соединениями, не окисляющимися перманганатом калия, т.е. часть окрашенных ОВ, не связанная с ПО. (Вероятнее всего, это соединения железа и марганца.) Этот тип наблюдается при преобладании в воде гумусовых веществ.

Второй наблюдается при преобладании свежобразованного бесцветного ОВ, когда часть расходуемого при анализе перманганата не связана с окрашенными соединениями. Таким образом, вид этой зависимости характеризует изменение состава ОВ. В водохранилищах эти изменения обусловлены сезонными колебаниями доминирующих источников ОВ.

$$Цв = (a \text{ ПО} - б)$$

Изменения параметров, рассчитанных по данным многолетних наблюдений, в Пестово уравнений регрессии представлены на рис. 2. Как видно из графика (Рис. 2, а) теснота связи между цветностью и перманганатной окисляемостью заметно снижается от зимнего периода к летнему. В зимнюю межень питание рек в бассейне Иваньковского водохранилища происходит грунтовыми водами, содержащими небольшое количество ОВ. Повышение цветности в зимний период, обусловленное обычно позднесенними паводками, увеличивает разброс точек на графиках связей окисляемости и цветности. Весной и летом резко увеличивается количество источников органического вещества (цветение, продукты распада макрофитов, поступление загрязненных стоков с притоками, влияние рекреации и т.д.), действующих независимо друг от друга, поэтому теснота связи между этими параметрами снижается. В зимний период часть перманганата идет на окисление бесцветного ОВ, на что указывают отрицательные значения свободного члена уравнения регрессии. Летом, наоборот, часть окрашенного органического вещества остается неокисленной (Рис. 2, б). Внутриводоемные процессы в водохранилище в вегетационный период повышают содержание органического вещества в воде водохранилища. Наклон прямой регрессии зимой больше, чем летом, (Рис. 2, в) т.е. в зимний период на единицу окисляемости приходится больше окрашенных веществ, чем в летний. В целом коэффициент «а» в уравнениях регрессии цветности и окисляемости имеет высокие значения, так как окислению подвергаются легко окисляемые перманганатом калия соединения ОВ, образовавшиеся в результате глубокой трансформации почвенного гумуса.

В половодье при поступлении ОВ с поверхности водосбора изменяется его состав. На смену легкоокисляемым, в основном бесцветным соединениям приходят окрашенные продукты распада растительных остатков, накопившихся в верхних горизонтах почвы в осенне-зимний период. Это проявляется в увеличении значений ПО, коэффициента «б» и, наоборот, уменьшении интенсивности окисления. В летнюю межень происходит смешение вод половодья, заполнивших Иваньковское водохранилище, с меженной речной водой грунтового происхождения.

В водохранилищах водораздельного бьефа определенное значение весной может иметь влияние вод местного притока. В этот короткий период происходит смешение вод половодья, поступающих заливов, с зимней меженной водной массой, поступающей из канала.

Для характеристики качественного состава органического вещества в водоемах водоисточника использовались также среднемноголетние значения соотношений ПО, ХПК и БПК, результаты расчета которых представлены в таблице 2.



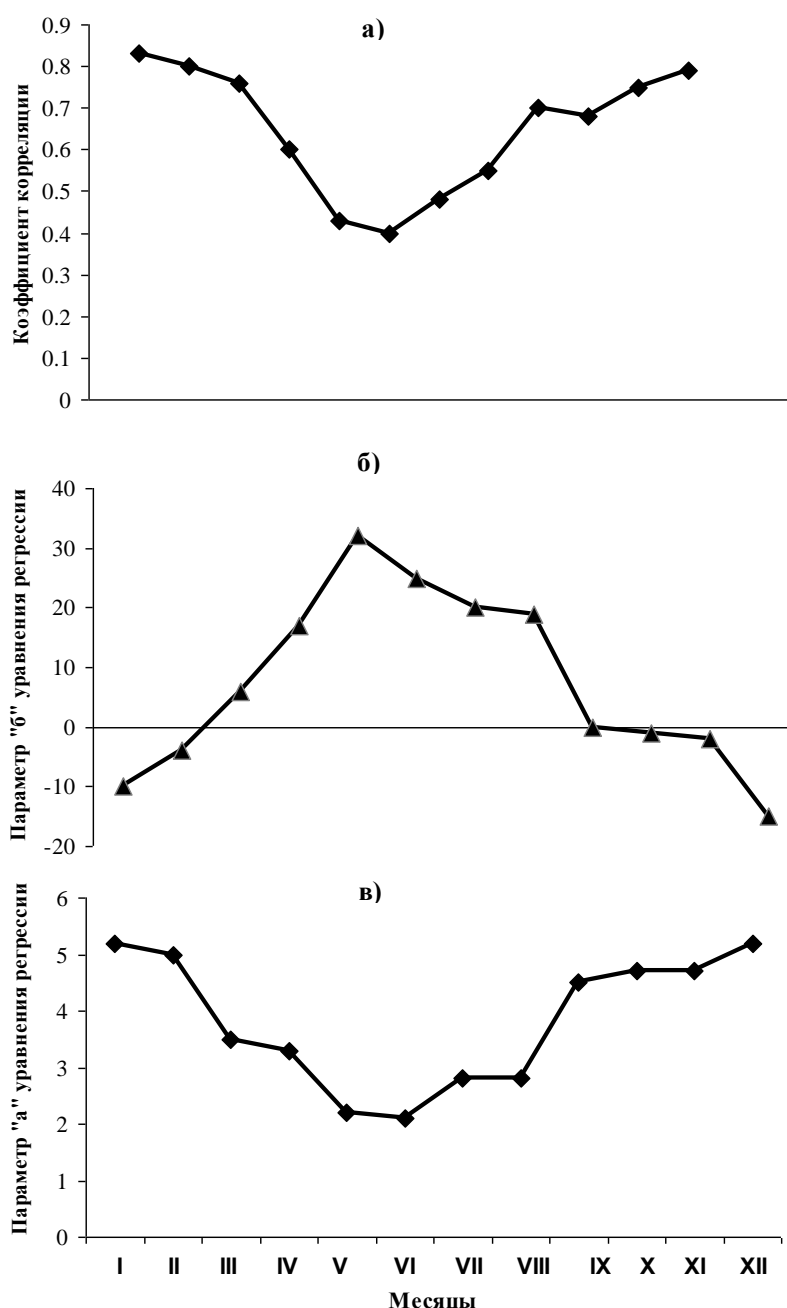


Рис. 2 – Внутригодовое распределение коэффицента корреляции (А) цветности и окисляемости, параметров «б» (б) и «а» (в) в уравнениях регрессии по данным многолетних наблюдений в Пестово

Таблица 2 – Среднемноголетние соотношения показателей ОВ в участках Волжской системы водоснабжения

№ п/п	Пункт наблюдений	ПО/БО (%)	БПК/БО (%)
1	Иваньковское в-ще – д.Городня	42,0	6,58
2	Канал им.Москвы – 1 п/п	43,0	6,45
3	Пестовское в-ще – Пестово	42,4	6,15
4	Учинское в-ще – водозабор Уча	40,9	6,22

Значения приведенных показателей, также как и коэффициент цветности, свидетельствуют о преобладании в Волжском источнике водоснабжения относительно стойких органических соединений гуминовой природы. Однако, соотношение перманганатной и бихроматной окисляемости все же недостаточно информативная

характеристика для изучения пространственных закономерностей трансформации ОВ, поскольку мало изменяется в различных пунктах водоисточника. Причиной этого служат, по-видимому, значительные и разнонаправленные изменения в содержании органических соединений не гумусового происхождения в различные периоды года, легко окисляемые бихроматом калия. Более информативен второй показатель – отношение БПК к БО. Это отношение закономерно снижается от Ивановского водохранилища к водозаборам Учинского водохранилища. Некоторое увеличение этого отношения в Учинском водохранилище связано с увеличением БПК в водохранилище в периоды цветения.

**Заключение.** Величины соотношений косвенных показателей органического вещества в воде водоемов и водотоков Волжской системы водоснабжения г.Москвы свидетельствуют о доминировании в воде водоисточника стойких органических веществ гумусовой природы. Изменение параметров уравнения регрессии линейной связи перманганатной окисляемости и цветности воды закономерно изменяются в течение года по сезонам в результате появления в водохранилищах в вегетационный период автохтонных источников органического вещества.

### **Литература**

1. Бердавцева Л.Б., Лебедев Ю.М., Мальцман Т. С. Трансформация органического вещества в Можайском водохранилище // В кн. Комплексные исследования водохранилищ. – М.: Изд-во МГУ, 1971 – вып. 1. – С.149-163.
2. Воронков П.П. Гидрохимия местного стока рек Европейской части СССР. – Л.: Гидрометеиздат, 1970. – 187с.
3. Даценко Ю.С. Прогнозирование и регулирование содержания природного органического вещества в воде Волжского источника водоснабжения г. Москвы // Водное хозяйство России (проблемы, технологии, управление) – 2016. – №3 – С. 48-57.
4. Скопинцев Б.А. Органическое вещество в природных водах [водный гумус] // Тр. Гос.океанограф, ин-та. – 1950. – Вып. 17(29). – 290с.

## АНАЛИЗ МНОГОЛЕТНЕЙ ИЗМЕНЧИВОСТИ МИНЕРАЛЬНОГО ФОСФОРА В ДОЛИННОМ ВОДОХРАНИЛИЩЕ В ВЕСЕННИЙ ПЕРИОД

Даценко Ю.С., Пуклаков В.В.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

*e-mail: yuri0548@mail.ru*

**Аннотация.** На основе результатов расчета 55-летних изменений минерального фосфора в Можайском водохранилище рассматриваются особенности его режима в период весеннего наполнения. Выделены фазы колебаний запаса фосфатов в водохранилище в этот период и проанализированы основные составляющие его баланса. Показано, что изменение запаса минерального фосфора в водохранилище контролируется последовательными изменениями его притока, седиментации и потребления фитопланктоном.

**Ключевые слова:** Водохранилище, весеннее наполнение, минеральный фосфор, седиментация, фитопланктон, моделирование

## ANALYSIS OF LONG-TERM VARIABILITY OF MINERAL PHOSPHORUS IN LOWLAND RESERVOIR DURING SPRING PERIOD

Datsenko Y.S., Puklakov V.V.

*Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*

*e-mail: yuri0548@mail.ru*

**Abstract.** Based on the results of the calculation of a 55-year phosphorus mineral change in the Mozhaik reservoir, the features of its regime during the spring filling are discussed. The main phase of the phosphates stores fluctuations in the reservoir during this period was specified, and the main components of phosphates balance were analyzed. It is shown that the change in the store of mineral phosphorus in the reservoir is controlled by sequential changes in the inflow, sedimentation and consumption by phytoplankton.

**Keywords:** Reservoir, spring filling of reservoir, mineral phosphorus, sedimentation, phytoplankton, modelling

**Введение.** Режим и общее содержание (запас) минеральных форм биогенных веществ относится к одному из основных факторов продукционных процессов в экосистеме водоемов. Роль этого фактора оценивается по суммарному годовому поступлению биогенных веществ в водоем из различных источников, которое называется биогенной нагрузкой. В приходной части как водного, так и вещественного баланса водохранилищ доминирует приток с питающими водохранилище реками. В водохранилищах умеренной зоны, осуществляющих многолетнее регулирование речного стока, структура внутригодового поступления биогенных веществ с реками характеризуется максимумом притока в периоды весеннего половодья: от 80–90% годового притока в маловодные годы, до 50–75% в многоводные [2].

В весенний период пространственно-временные особенности распределения биогенных веществ в водоеме определяются сложным сочетанием гидрологических условий развития половодья и режима работы гидроузла при наполнении водохранилища.

Типичным примером долинного водохранилища, осуществляющего многолетнее регулирование стока может служить Можайское водохранилище, которое расположено в верховьях р.Москвы и входит в систему водоснабжения Московского мегаполиса [3]. Это относительно глубоководный морфологически простой водоем (объем при НПУ – 0,24 км<sup>3</sup>, площадь – 31 км<sup>2</sup>, максимальная глубина – 22 м), имеющий вытянутую в плане акваторию и замедленный водообмен.

**Материал и методика.** Для анализа особенностей режима фосфора в весенний период и основных гидрологических факторов его определяющих использованы результаты модельного расчета ежедневных концентраций минерального фосфора в Можайском водохранилище за 55-летний период его эксплуатации.

Расчет проводился по модели ГМВ-МГУ, структура и верификация которой наиболее полно описаны в монографии [1]. Концентрации минерального фосфора в экологическом блоке этой модели рассчитывались по уравнению баланса массы, которое учитывает основные процессы круговорота фосфатов

$$\begin{aligned} \frac{d\Phi_P}{dt} = & \sum (K_{ag} - K_{ar}) \cdot \delta_P \cdot \Phi_a + K_{LOM} \cdot \delta_P \cdot \gamma_{OM} \cdot \Phi_{LOM} + \\ & K_{ROM} \cdot \delta_P \cdot \gamma_{OM} \cdot \Phi_{ROM} + K_{DET} \cdot \delta_P \cdot \gamma_{OM} \cdot \Phi_{DET} + \\ & SOD \cdot \gamma_{OM} \cdot \frac{A_{sed}}{V} - \frac{(\sum \bar{\omega}_{ISS} \cdot \Phi_{ISS} + \omega_{OS} \cdot \Phi_{OS}) \cdot P_P}{\Delta z} \cdot \Phi_P + \\ & \sum K_{zr} \cdot \delta_P \cdot \Phi_{zoo} + \sum K_F \cdot \delta_P \cdot \Phi_F \end{aligned}$$

где:  $\Delta z$  = толщина слоя, м;  $A_{sed}$  = площадь поверхности донных отложений, м<sup>2</sup>;  $P_P$  = коэффициент адсорбции, м<sup>3</sup>/г;  $\delta_P$  = стехиометрический фосфорный коэффициент;  $\gamma_{OM}$  = параметр температурной коррекции;  $\omega_{ISS}$  = скорость оседания неорганической взвеси, м/сек;  $\omega_{OS}$  = скорость оседания органической взвеси, м/сек;  $K_{ag}$  = скорость роста фитопланктона, сек<sup>-1</sup>;  $K_{ar}$  = параметр дыхания фитопланктона, сек<sup>-1</sup>;  $K_{zr}$  = параметр дыхания зоопланктона, сек<sup>-1</sup>;  $K_F$  = параметр дыхания рыб, сек<sup>-1</sup>;  $K_{ROM}$  = скорость разложения стойкого органического вещества (ОВ), сек<sup>-1</sup>;  $K_{LOM}$  = скорость разложения нестойкого ОВ, сек<sup>-1</sup>;  $K_{DET}$  = скорость разложения детрита, сек<sup>-1</sup>;  $SOD$  = скорость выноса фосфатов из донных отложений в анаэробных условиях, г/(м<sup>2</sup>сек);  $\Phi_P$  = концентрация минерального фосфора, г/м<sup>3</sup>;  $\Phi_{OS}$  = концентрация органической взвеси, г/м<sup>3</sup>;  $\Phi_{ISS}$  = концентрация неорганической взвеси, г/м<sup>3</sup>;  $\Phi_a$  = биомасса фитопланктона, г/м<sup>3</sup>;  $\Phi_{LOM}$  = концентрация нестойкого ОВ, г/м<sup>3</sup>;  $\Phi_{ROM}$  = концентрация стойкого ОВ, г/м<sup>3</sup>;  $\Phi_{DET}$  = концентрация детрита, г/м<sup>3</sup>;  $\Phi_{zoo}$  = биомасса зоопланктона, г/м<sup>3</sup>;  $\Phi_F$  = биомасса рыб г/м<sup>3</sup>.

В результате расчета были получены многолетние ряды режима запасов фосфат-иона в водохранилище и его приходно-расходных балансовых составляющих.

**Результаты и их обсуждение.** Анализ этих рядов показал, что для наиболее динамичного весеннего периода в режиме фосфатов можно выделить несколько фаз: 1 – фаза интенсивного роста запасов; 2 – фаза их интенсивного снижения и 3 – фаза весенней стабилизации запасов. На рис. 1 представлен график изменения запасов фосфатов в водохранилище за весенний период, полученный путем осреднения ежегодных графиков, нормированных по максимальному содержанию фосфатов и продолжительности весеннего периода, а в таблице 1 – структура баланса фосфатов за выделенные фазы их весенней изменчивости.

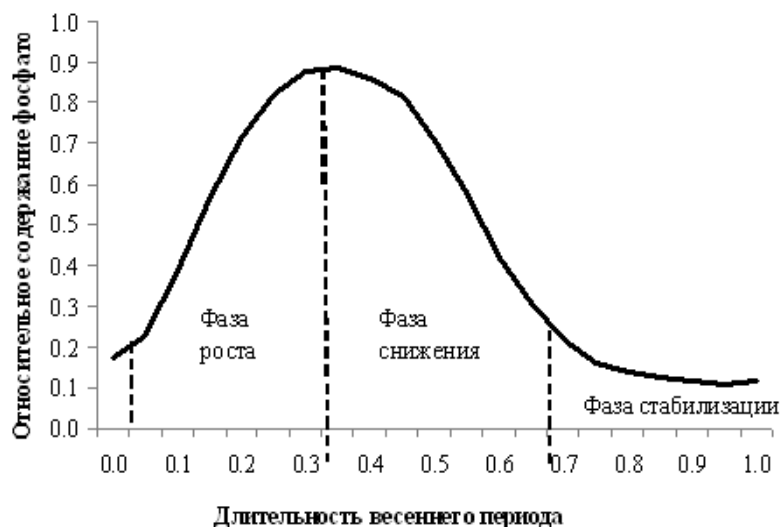


Рис. 1 – Нормированный график изменения запасов фосфатов за весенний период

Разнообразие режимов наполнения водохранилища и гидрометеорологических процессов приводят к большой изменчивости режима запасов фосфатов в весенний период. На рис. 2 представлены наиболее типичные графики изменения запасов фосфатов за отдельные годы.

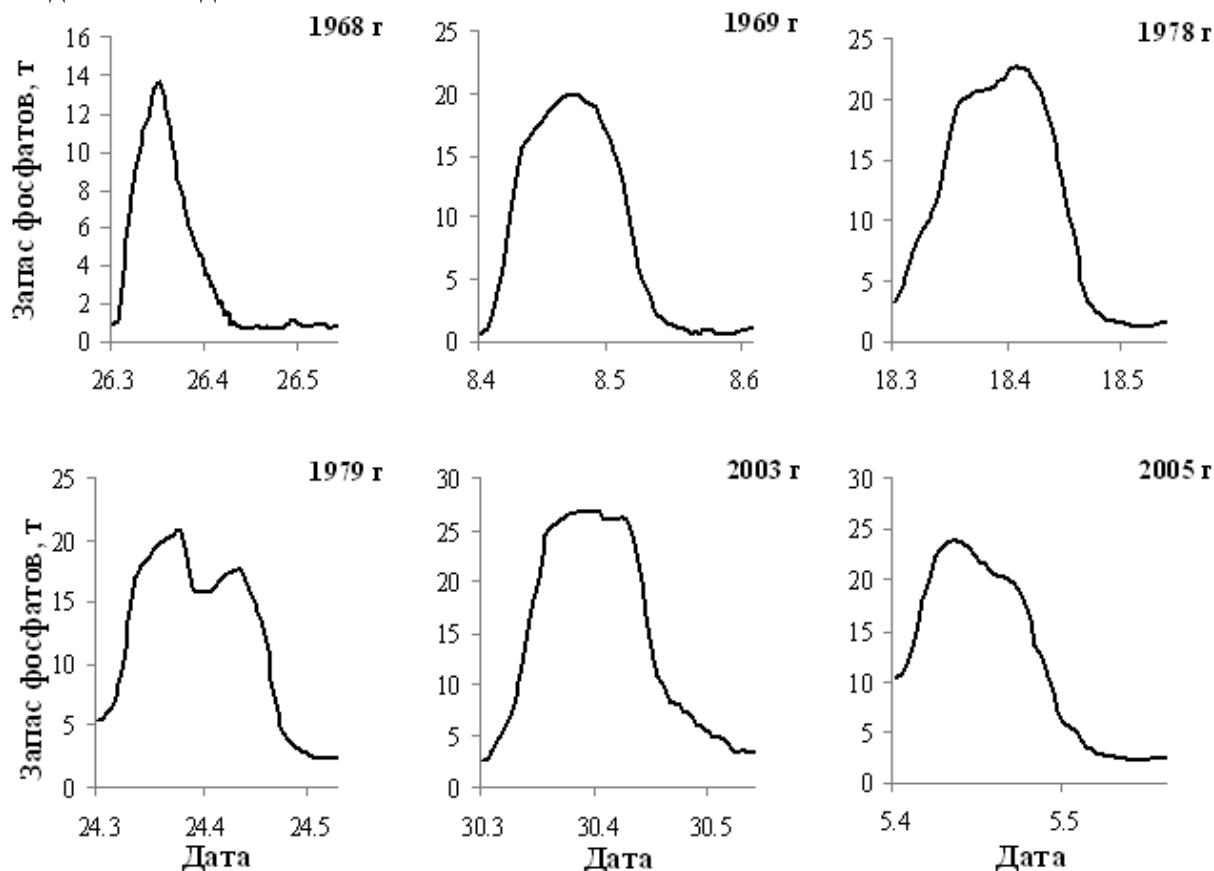


Рис. 2 - Графики изменения запасов фосфатов в водохранилище за весенний период

В результате зимней сработки водохранилище перед началом весеннего наполнения обычно имеет минимальные запасы воды и фосфатов. В целом за прошедшие 55 лет наблюдается хорошо выраженный положительный линейный тренд объема зимнего притока воды (рис. 3а), который показывает, что за это время зимний приток воды в водохранилище увеличился более, чем в 2 раза (в среднем с 33,7 до 75,6 млн.м<sup>3</sup>). Аналогичный тренд наблюдается и для содержания фосфатов перед началом весеннего наполнения водоема (рис. 3б), где наблюдается пятикратный рост содержания фосфатов (с 1,2 до 6,8 тонн). Количество фосфатов в водоеме в конце зимы тесно связано с объемом зимнего притока (коэффициент корреляции = 0,826). Чем больше зимний приток воды, тем выше запасы фосфат-иона в водохранилище перед началом его весеннего наполнения. Обычно это бывает связано с мягкой зимой – корреляционное отношение объема зимнего притока со средней температурой воздуха в зимний период  $r = 0,563$ . Имеет место также отрицательная корреляционная связь между длительностью зимы и запасами минерального фосфора в конце зимнего периода ( $r = -0,260$ ), т.е. чем больше длительность зимы, тем меньше конечный зимний запас фосфора в водоеме. В значительной степени это связано с большей сработкой водохранилища при длительной зиме (коэффициент корреляции длительности зимы с уровнем воды в водохранилище перед началом весеннего половодья  $r = -0,306$ , а с коэффициентом зимней сработки водохранилища  $r = 0,320$ ).

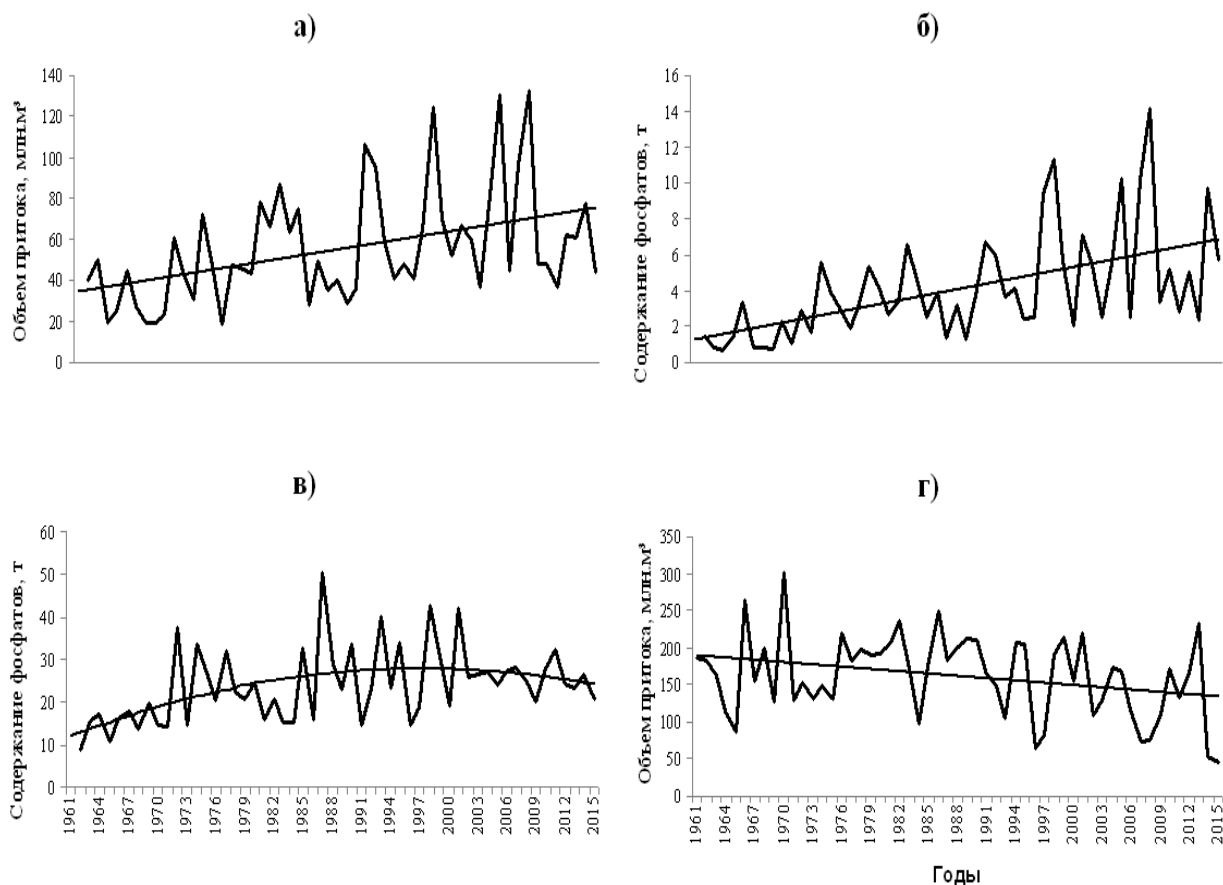


Рис. 3 – Многолетняя изменчивость притока воды за зиму (а), притока воды за весеннее половодье (г), содержания фосфатов в конце зимы (б) и их максимального содержания в весенний период (в)

С приходом речных вод половодья запасы фосфатов быстро пополняются (фаза 1 – интенсивный рост запасов), достигая своего максимума в среднем спустя неделю после прохождения пика половодья на реках водосборного бассейна. Однако, при длительном подъеме половодья (холодная весна) максимум фосфатов в водоеме может сформироваться и до достижения пика половодья. И, наоборот, быстрый подъем половодья при последующем его медленном спаде приводит к тому, что максимум запаса фосфатов в водоеме может наступить на 2-3 недели позже прохождения пика половодья на реках. Изменчивость отклонения даты наступления максимума запасов фосфора в водохранилище от даты пика половодья очень высокая ( $C_v = 0,86$ ).

Модельными расчетами получены составляющие баланса минерального фосфора в весенний период, которые позволяют выделить изменения доминирующих потоков при наполнении водохранилища. В приходной части баланса фосфатов в это время доминирует (98%) их поступление с речным притоком, в расходной части – седиментация фосфатов с минеральной взвесью (42%, табл. 1).

В среднем максимум содержания фосфат-иона в водохранилище приходится на 18 апреля. Диапазон изменения этой даты 22 марта – 9 мая. Величины максимальных запасов фосфатов колебались в пределах 8,3-54,9 тонн при среднем значении (50% обеспеченности) – 22,9 тонн и изменчивости ряда 38%. Линия тренда максимального содержания фосфатов весной с момента создания водохранилища по настоящее время имеет вид параболы ( $R^2=0,234$ ), максимум которой приходится на конец 90-х годов (рис. 3в). Корреляция максимального содержания фосфатов с уровнем воды в водохранилище невысокая ( $r = 0,284$ ), из чего следует, что наполненность водохранилища не является главным фактором весеннего накопления фосфатов в водоеме.

Таблица 1 - Структура баланса фосфатов Можайского водохранилища за отдельные фазы весны

Период	Ед. измерения	Приход							Расход			
		Аккумуляция	Приток с водосбора	Жизнедеятельность фитопланктона	Жизнедеятельность зоопланктона	Разложение органического	Разложение детрита	Поступление из грунтов дна	Аккумуляция в береговой зоне	Сброс в нижний бьеф	Седиментация	Продукция фитопланктона
Фаза 1	тонн	20,2	22,6	0,0	0,0	0,3	0,0	0,1	-0,9	-1,0	-1,2	0,0
	%		97,7	0,0	0,2	1,4	0,0	0,7	29,4	27,2	41,7	1,7
Фаза 2	тонн	-17,1	3,8	4,5	0,1	0,9	0,0	0,0	-0,2	-2,6	-3,0	-16,1
	%		35,8	53,0	0,9	9,9	0,1	0,2	0,9	10,7	14,7	73,6
Фаза 3	тонн	-4,8	1,9	6,7	1,2	2,1	0,1	0,0	0,0	-0,8	-2,5	-11,0
	%		13,4	55,7	10,0	19,9	0,5	0,5	0,1	5,4	19,1	75,5

Изменение объема весеннего половодья с момента создания водохранилища по настоящее время имеет слабо выраженный отрицательный линейный тренд (рис. 3г). Значимая корреляция объема половодья и максимальных запасов фосфора отсутствует ( $r = 0,031$ ), т.е. объем половодья практически не влияет на максимальную величину весенних запасов фосфатов в водохранилище. Однако, значимая корреляционная связь отмечена между максимальными запасами минерального фосфора и длительностью их накопления ( $r = 0,472$ ). Следовательно, чем выше температура воздуха в начале весны и чем интенсивнее подъем половодья на реках водосбора, тем меньше в водоем поступает фосфатов с его водосбора. Скорее всего, это связано с тем, что при интенсивном развитии весенних процессов в реки поступает в основном поверхностный склоновый сток, содержание фосфатов в котором существенно меньше, чем в почвенном стоке завершающей фазы весны.

Максимум содержания фосфатов в водохранилище наступает, как правило, раньше момента его максимального весеннего наполнения (в среднем на 13 суток) при уровне воды в среднем на 64 см ниже максимального, т.е. снижение запаса фосфатов начинает происходить еще при продолжающемся заполнении водохранилища. На первом этапе это снижение (фаза 2 – интенсивное снижение запасов) происходит, прежде всего, в результате того, что поступление фосфатов с притоком рек начинает уступать процессам седиментации минеральной взвеси с адсорбированными на ней фосфатами. В ряде случаев (16 из 55 лет) к этому приводит увеличение сбросов воды в нижний бьеф водохранилища при ожидании большого притока воды с водосбора. Но наиболее сильное влияние на интенсивность уменьшения запасов фосфора оказывают активно потребляющие их весенние виды диатомовых водорослей, развитие которых в это время в значительной степени контролируется температурным фактором. Пик весеннего развития фитопланктона приходится в среднем на 5 мая (т.е. на 17 дней позже пика содержания фосфатов в водоеме) при диапазоне изменения 12 апреля – 30 мая и коэффициенте вариации  $C_v = 8\%$ . Коэффициент корреляции весеннего максимума биомассы ФП с максимумом содержания фосфора в водоеме весной очень высок и составляет  $r = 0,799$ .

В структуре баланса фосфатов в этот период происходят существенные изменения (табл.1). В приходной части баланса практически в 3 раза снижается роль речного притока (с 98 до 36%), на порядок возрастает роль разложения органического вещества. Доминирующим фактором пополнения запасов фосфора в водоеме становятся процессы жизнедеятельности фитопланктона (53%). В то же время на рост биомассы фитопланктона

приходится 74% расходной части баланса фосфатов, а вклад седиментации и сработки водохранилища в снижение запасов фосфатов уменьшается почти в 3 раза.

После достижения максимума биомассы весеннего фитопланктона и начала его отмирания скорость снижения запасов фосфатов существенно замедляется (фаза 3 – стабилизация запасов). В гидрологическом режиме водохранилища этот период обычно характеризуется стабилизацией уровня воды на период нереста основных видов рыб водоема, поэтому в расходной части баланса фосфатов роль сбросов воды из водохранилища минимальна. Доминирует по-прежнему потребление фосфора на продукционные процессы (75%) и седиментация фосфора, адсорбированного на взвешенных частицах (19%). Роль речного притока, как и сбросов воды из водохранилища, в эту фазу минимальна, в приходной части баланса фосфора по-прежнему максимален вклад процессов жизнедеятельности фитопланктона (56%), в 2 раза, до 20%, возрастает вклад разложения органического вещества. Характерной особенностью этого периода является резкое возрастание в балансе фосфатов вклада процессов жизнедеятельности зоопланктона (с 1 до 10%).

Весенний период в гидрологическом режиме водоема заканчивается, по существу, с прохождением пика фазы «чистой воды», которая совпадает с минимумом весенней биомассы фитопланктона. В Можайском водохранилище этот пик приходится в среднем на 1 июня при диапазоне изменения этой даты 11 мая – 22 июня и коэффициенте вариации  $C_v = 7\%$ . При этом корреляционная зависимость весеннего минимума биомассы фитопланктона от максимального содержания фосфатов в водоеме невысока ( $r = 0.390$ ).

**Выводы и заключение.** Анализ полученных моделированием многолетних рядов запасов и составляющих баланса фосфатов в Можайском водохранилище позволил установить основные черты режима фосфатов в весенний период. Изменение запасов этого важнейшего биогенного элемента в период заполнения водохранилища водами половодья характеризуется наличием фазы подъема, в которой доминирующую роль играет поступление фосфатов в водохранилище с водами притока и фазы спада, и фазы спада. Главной причиной снижения запасов фосфатов в начальной стадии спада становится седиментация сорбированных на взвесах фосфатов, а затем начинает доминировать поглощение фосфатов диатомовыми водорослями. Начало интенсивного поглощения фосфатов фитопланктоном определяется температурным режимом водохранилища в период его наполнения.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ. Проект № 15-05-06108.*

### **Литература**

1. Гидрологический режим водохранилищ Подмосковья (наблюдения, диагноз, прогноз) / Под ред. К.К. Эдельштейна. – М.: Изд-во «Перо», 2015. – 286 с.
2. Заславская М.Б. Формирование качества речных вод под влиянием природных и антропогенных факторов // Геоэкологические исследования и охрана недр. – М.: Геоинформмарк, 1997. – Вып. 1. – С.13-19.
3. Комплексные исследования водохранилищ. Вып.3. Можайское водохранилище. Род ред. В.Д.Быкова, К.К.Эдельштейна. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1979. – 467 с.



## ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ ОДНОМЕРНОЙ МОДЕЛИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ПРОДУКЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ОЛИГОТРОФНОМ ОЗЕРЕ

Ерина О.Н., Вилимович Е.А.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

*e-mail: tamiblack@yandex.ru*

**Аннотация.** Приводятся результаты моделирования пространственно-временных изменений температуры, концентрации хлорофилла «а» и содержания фосфора в олиготрофном димиктическом озере Кристалл (Висконсин, США) при помощи одномерной гидроэкологической модели Mylake. Приводятся результаты калибровки и верификации модели, позволяющие судить о высоком качестве расчета характеристик экологического состояния озера. Показано, что используемые расчетные схемы позволяют воспроизводить металимниальный максимум хлорофилла, характерный для озера Кристалл.

**Ключевые слова:** Математическое моделирование, хлорофилл *a*, продукционные процессы, качество воды, эвтрофирование.

## APPLICATION OF A ONE-DIMENSIONAL MODEL FOR THE STUDY OF PHYTOPLANKTON DYNAMICS IN THE OLIGOTROPHIC LAKE

Erina O.N., Vilimovich E.A.

*Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*

*e-mail: tamiblack@yandex.ru*

**Abstract.** The results of modeling the spatiotemporal temperature changes, the concentration of chlorophyll and the phosphorus content in the oligotrophic dimictic Lake Crystal (Wisconsin, USA) using a one-dimensional Mylake model are presented. The results of calibration and verification of the model show the high quality of calculation of the characteristics. It is shown that the Mylake model can be used to reproduce the metal-maximal maximum of chlorophyll in Lake Crystal.

**Keywords:** water quality modeling, chlorophyll, phytoplankton dynamics, eutrophication, limnology

**Введение.** Гидроэкологическое моделирование является современным методом исследования качества воды в водоемах и дальнейшего прогноза изменения их состояния при возможных климатических изменениях или при изменениях внешней биогенной нагрузки. При этом не всегда требуются сложные модели с широким набором имитируемых процессов. Часто для качественного воспроизведения режима гидроэкологических характеристик достаточно учитывать лишь основные факторы.

В отличие от водохранилищ, обладающих высокой продольной неоднородностью в распределении гидроэкологических параметров, для моделирования экологического состояния озер малого и среднего размера представляется достаточным использование одномерных экологических моделей. Они просты в использовании и дают достаточное представление о внутригодовых и межгодовых изменениях качества воды.

**Целью настоящей работы** стала оценка возможностей применения простой одномерной гидроэкологической модели для исследования продукционных процессов в непроточном озере. Простота учета составляющих водного и вещественного баланса небольшого водоема при отсутствии русловых притоков существенно упрощает подготовку необходимой информации для проведения расчетов, а также позволяет обходиться без допущений, которые неизбежно возникают при задании ежесуточных данных о гидрологических и гидрохимических параметрах притоков.

**Материалы и методы.** В качестве инструмента исследования экологического состояния небольшого озера была использована одномерная термодинамическая модель Mylake, разработанная сотрудниками Норвежского института водных исследований (NIVA) в 2004 году [2]. За последние 13 лет модель нашла широкое применение, что нашло отклик в большом количестве публикаций с результатами исследований, проведенных на ее основе. Одномерная структура позволяет рассматривать внутригодовую трансформации ключевых параметров водной экосистемы с достаточной

точностью, расчетный шаг по времени составляет 1 сутки. Водоем параметризуется в виде совокупности слоев, толщина каждого из которых может изменяться от 0,5 до 3 м.

В качестве объекта исследования было выбрано озеро Кристалл, расположенное в США, штат Висконсин. Это озеро имеет достаточно простое морфометрическое строение: показатель формы чаши водоема составляет 1,44, что близко к параболоиду, максимальная глубина озера достигает 21 м. Водоем имеет очень маленькую площадь водосбора – около 2,23 км<sup>2</sup>, которая всего в 6 раз превышает площадь водного зеркала, поэтому доля поверхностного стока мала, и приток в основном осуществляется за счет грунтовых вод и атмосферных осадков. Общие черты термического и гидродинамического режима оз. Кристалл позволяют отнести его к димиктическому типу. Данные особенности озера обуславливают крайне низкое содержание в нем биогенных веществ, и как следствие, низкую интенсивность продукционных процессов. Трофическое состояние озера оценивается как олиготрофное.

Выбор объекта исследования во многом был обусловлен наличием открытых многолетних подробных данных наблюдений (за период более 30 лет), проводящимися сотрудниками лимнологической станции на оз. Траут [4].



Рис. 1 – Географическое положение оз.Кристалл

Информация, необходимая для запуска модели, включает в себя данные о морфометрии озера, начальное распределение исследуемых характеристик (вертикальное распределение температуры, минерального и валового фосфора и содержания хлорофилла *a*), а также ежесуточные метеорологические характеристики, включая температуру воздуха, скорость ветра, осадки, атмосферное давление, относительную влажность, общую облачность. В настоящей работе были использованы данные с сайта национального управления океанических и атмосферных исследований США. Данные по облачности, скорости ветра, давлению и относительной влажности были взяты с сайта национальной службы погоды США [5, 6].

Расчет проводился за период с 2011 по 2014 гг и был определен тем, что в этот промежуток времени на озере в безледный период устанавливалась буйковая станция с большим количеством датчиков, которыми несколько раз в сутки через каждый метр от поверхности до дна фиксировалось вертикальное распределение температуры воды, рН, содержания хлорофилла *a* и растворенного кислорода.

Как и любая гидроэкологическая модель, MyLake обладает определенным набором параметров, калибровка которых способна существенно улучшить качество расчета. Всего калибровочных параметров 13: 6 из них относятся к термике и оптике, 7 – к экологическому блоку.

Основываясь на результатах анализа чувствительности модели к изменению параметров, выполненного ее авторами [3], была выполнена серия калибровочных расчетов для безледного периода 2011 года, а верификация модели проводилась по данным 2014 года. В первую очередь производилась настройка термодинамического

блока модели, на основании которого калибровались параметры, входящие в уравнения, описывающие экологические процессы.

Для оценки качества расчетов модели MyLake использовались несколько критериев, которые широко применяются в мировой гидрологии, и в частности, в лимнологии: средняя абсолютная ошибка (MAE), среднеквадратическое отклонение (RMSE), а также критерий эффективности Нэша–Сатклиффа (NSE), который среди специалистов по математическому моделированию гидрологических процессов наиболее востребован. При  $E > 0,5$  модель достаточно хорошо воспроизводит динамику, при  $E = 1$  модельный расчет считается полностью адекватным. Для хлорофилла так же были рассчитаны значения индекса Тейла [1], широко применяемый в экологическом моделировании.

**Результаты.** В результате первичного расчета было обнаружено, что модель достаточно плохо воспроизводит положение слоя термоклина, а также заметно завышает температуру воды в гипolimнионе. Было сделано предположение о том, что данные ошибки возникают вследствие слишком высоких значений коэффициентов турбулентной диффузии и ветрового перемешивания. Для подтверждения данной гипотезы была проведена серия калибровочных расчетов. В результате оптимальная сходимость фактических и расчетных распределений температуры в оз. Кристалл в 2011 году была достигнута при значениях коэффициента турбулентной диффузии и ветрового перемешивания 0,005 и 0,45 соответственно. На рисунке 2 можно видеть, что при этом наблюдается практически полная сходимость вертикальных распределений. Моделью прекрасно воспроизводится слой температурного скачка, наблюдается полное соответствие фактической и расчетной температуры воды в гипolimнионе, что подтверждается и значениями статистических критериев (таблица 1).

После завершения калибровки коэффициентов термодинамического блока был проведен верификационный расчет по данным 2014 года (рис. 2), результаты которого позволяют судить о том, что модель адекватно воспроизводит термический режим оз. Кристалл, наблюдается высокая сходимость результатов моделирования с данными наблюдений. Основную погрешность при расчете вертикального профиля температуры вносит несоответствие глубины расположения термоклина. По результатам моделирования он располагается на 1 или 2 м выше по сравнению с натурными наблюдениями.

После температуры была произведена калибровка параметров, входящих в уравнения, описывающие динамику фитопланктона (по содержанию хлорофилла) – коэффициента полунасыщения светом [ $\text{моль}/\text{м}^2 \cdot \text{с}$ ], скорость оседания фитопланктона, [ $\text{м}^2/\text{мг}$ ], скорость убыли фитопланктона в результате совокупности процессов (выедание, смертность), [1/день], скорость роста фитопланктона, [1/день], концентрация полунасыщения фосфором, [ $\text{мг}/\text{м}^3$ ].

На рисунке 3 представлено вертикальное распределение хлорофилла по глубине в 2011 и 2014 гг. Калибровка перечисленных параметров помогла существенно улучшить качество воспроизведения динамики хлорофилла в озере. Особенно позитивным представляется тот факт, что моделью MyLake воспроизводится металимниальный максимум хлорофилла, что позволяет судить о возможности использования данного инструмента для широкого спектра озер.

Содержание хлорофилла в озере Кристалл очень низкое, в среднем около 4 мкг/л. Именно этот факт способствует относительно высоким расхождениям между смоделированными и наблюдаемыми величинами, тогда как абсолютная разница составляет около 3-4 мкг/л, что является хорошим результатом для столь изменчивой в пространстве характеристики как хлорофилл а.

Результаты верификационного расчета сезонной динамики хлорофилла а в 2014 году также обнаруживают достаточно высокую сходимость результатов моделирования с данными наблюдений (рис. 3). Основные погрешности связаны с ошибками в

воспроизведении температурного профиля. Так, ввиду того, что моделью слой скачка воспроизводится на 1-2 метра выше, чем по данным наблюдений, соответственно и максимум содержания хлорофилла а располагается также на 1-2 метра выше по сравнению с фактическим распределением.

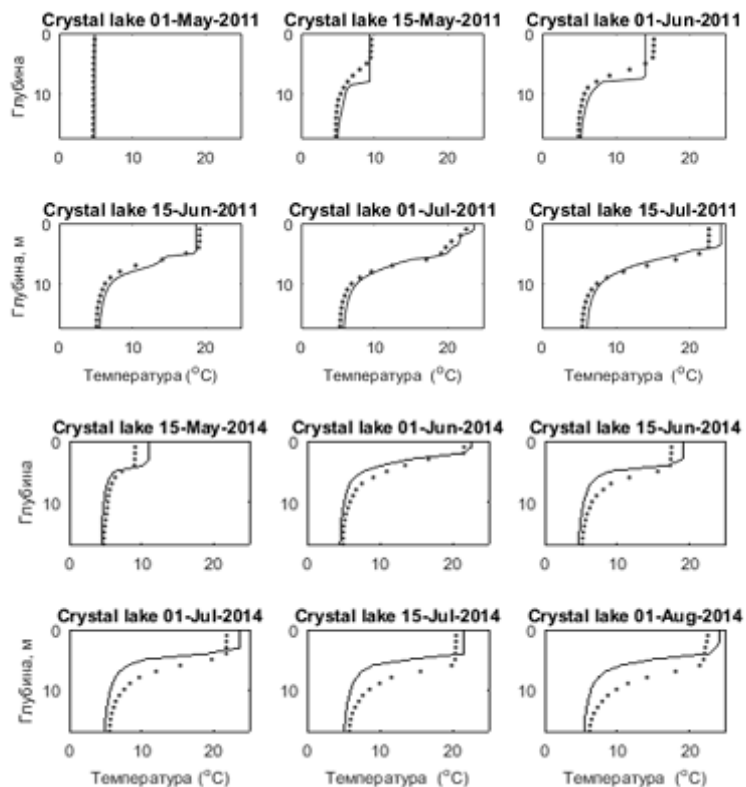


Рис. 2 – Смоделированное (линия) и наблюдаемое (точки) распределение температуры воды в оз.Кристалл в 2011 и 2014 гг.

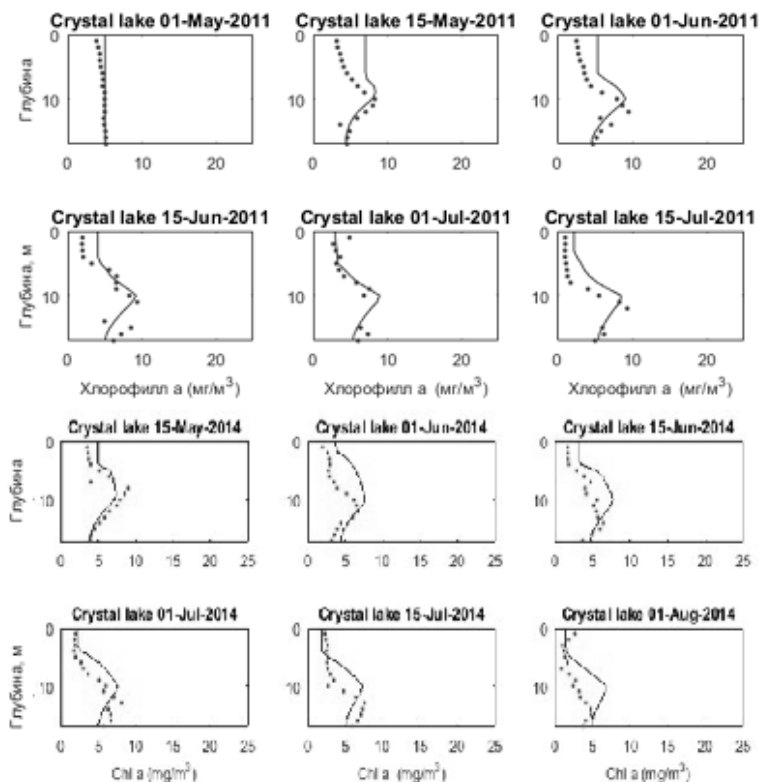


Рис. 3 – Смоделированное (линия) и наблюдаемое (точки) распределение хлорофилла а в оз. Кристалл в 2011 и 2014 гг.

Что примечательно, полученное для 2014 года значение индекса Тейла оказалось ниже, чем для 2011 года, на основе данных которого проводилась калибровка коэффициентов химико-биологического блока. Это позволяет судить о правильно подобранных значениях калибруемых параметров.

**Выводы.** В результате проделанной работы показано, что одномерная модель MyLake является эффективным инструментом для исследования внутригодовых и межгодовых изменений ключевых гидрологических, гидрохимических и гидробиологических характеристик озер. Проверка достоверности результатов моделирования при помощи статистических критериев показала, что модель MyLake качественно воспроизводит термический режим озера и хорошо воспроизводит сезонную изменчивость вертикального распределения хлорофилла а.

Полученные результаты свидетельствуют о возможности применения рассматриваемой модели для изучения продукционных процессов и в российских озерах.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-17-00155).*

### Литература

1. Гидрологический режим водохранилищ Подмосковья (наблюдения, диагноз, прогноз). Под редакцией К.К. Эдельштейна. – М.: Издательство "Перо", 2015. – 286 с.
2. Т.М. Saloranta, Т. Andersen. MyLake (v.1.1): Technical model documentation and user`s guide for version 1.1. // Norwegian Institute for Water Research, May 2004. – P. 44.
3. Т.М. Saloranta, Т. Andersen. MyLake - A multi-year lake simulation model code suitable for uncertainty and sensitivity analysis simulations // Ecological modeling. – Vol.207. – P. 45–60.
4. North Temperate lakes. Web-site: <https://www.lter.limnology.wisc.edu>.
5. National oceanic and atmospheric administration. <https://www.ncdc.noaa.gov>.

Таблица 1 – Статистические критерии качества модельного расчета температуры и хлорофилла в оз. Кристалл

Характеристика	Температура		Хлорофилл	
	2011	2014	2011	2014
MAE	-0,44	-2,35	0,88	0,74
RMSE	1,53	3,79	2,21	1,64
NSE	0,94	0,57	-	-
T	-	-	0,24	0,20
длина ряда n	3452	2895	3200	2912

## ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ АБИОТИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА ПРОДУКЦИЮ ЭКОСИСТЕМ МАЛЫХ ОЗЕР ЮГА ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

Ермолаева Н.И.<sup>1</sup>, Зарубина Е.Ю.<sup>1</sup>, Страховенко В.Д.<sup>2</sup>, Романов Р.Е.<sup>3</sup>,  
Пузанов А.В.<sup>1</sup>, Овдина Е.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Институт водных и экологических проблем СО РАН, г. Барнаул, Россия*

<sup>2</sup> *Институт геологии и минералогии СО РАН, г. Новосибирск, Россия*

<sup>3</sup> *Центральный сибирский ботанический сад СО РАН, г. Новосибирск, Россия*

*e-mail: hope@iwep.nsc.ru*

**Аннотация.** Определена степень воздействия ряда абиотических факторов на продуктивность различных составляющих водного биоценоза в малых озерах юга Западной Сибири в различных ландшафтных и климатических условиях. Руководящими факторами для формирования суммарной продукции водных экосистем в сухостепной зоне оказались рН и минерализация, объясняя в сумме 94% изменчивости. В степной зоне – так же рН и минерализация, но уже в меньшей степени (65% изменчивости). Севернее роль минерализации и активной реакции среды снижается и при этом возрастает определяющая роль суммы температур.

**Ключевые слова:** озера, продукция, факторы, Западная Сибирь

## ASSESSMENT OF INFLUENCE OF ABIOTIC FACTORS ON ECOSYSTEMS PRODUCTION IN SMALL LAKES OF THE SOUTH OF WESTERN SIBERIA

Yermolaeva N.I.<sup>1</sup>, Zarubina E.Yu.<sup>1</sup>, Strakhovenko V.D.<sup>2</sup>, Romanov R.E.<sup>3</sup>,  
Puzanov A.B.<sup>1</sup>, Ovdina E.A.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Institute for water and environmental problems SB RAS, Barnaul, Russia*

<sup>2</sup> *Institute of geology and mineralogy SB RAS, Novosibirsk, Russia*

<sup>3</sup> *Central Siberian botanical garden SB RAS, Novosibirsk, Russia*

*e-mail: hope@iwep.nsc.ru*

**Abstract.** The impact of a number of abiotic factors on efficiency of various components of water biocenosis in small lakes of the South of Western Siberia in various landscape and climatic conditions was defined. The leading factors for the formation of summary production of water ecosystems in arid steppe zone were pH and mineralization, explaining in the sum 94% of variability. In the steppe zone, these are also pH and mineralization, but already to a lesser extent (65% of variability). To the north, the role of mineralization and the fissile reaction of the environment decreases, and, at the same time, the crucial role of the sum of temperatures increases.

**Keywords:** lakes, production, factors, Western Siberia

В последние годы теоретические экологи уделяют значительное внимание роли биотических и абиотических факторов при формировании среды обитания различных сообществ гидробионтов. Закономерности размещения организмов в пространстве обуславливаются реакцией особей на воздействие внешних факторов и особенностями их собственных взаимоотношений.

Цель данной работы – определить степень воздействия ряда абиотических факторов на продуктивность различных составляющих водного биоценоза в малых озерах юга Западной Сибири в различных ландшафтных и климатических условиях.

**Материалы и методы.** В основу работы легли результаты натурных исследований химического состава воды, донных отложений и гидробиологических показателей более 40 малых озер юга Западной Сибири, проведенных в 2012-2016 гг. Озера расположены в сухостепной, степной, лесостепной и лесной зонах юга Западной Сибири (в пределах Алтайского края, Новосибирской, Томской и Омской областей). Озера различались по степени минерализации (от 0,01 до 24,3 и от 24 до 113 г/дм<sup>3</sup>), величине рН (от 6,3 до 9,96), содержанию растворенного в воде кислорода (4–13 мг/ дм<sup>3</sup>), концентрации органических веществ (по БПК<sub>5</sub> 0,81–7,44 мгО/дм<sup>3</sup>), гидрокарбонатов, сульфатов, нитратов и фосфатов.

Озера мелководные (средняя глубина 2–3 метра), не испытывают недостатка света, биогенных элементов и принадлежат к наиболее продуктивным системам с интенсивным

накоплением преимущественно сапропелевого органического вещества в донных осадках, протекающим в условиях дефицита кислорода [3, 6].

При проведении работ были отобраны пробы фито- и зоопланктона, исследована продукция макрофитов, проведены эксперименты по изучению первичной продукции фитопланктона и определению состава и обилия осаждающейся озерной взвеси. Одновременно с этим были измерены физико-химические и гидрологические показатели: глубина, прозрачность, цветность, температура воды, концентрация растворенного в воде кислорода (титриметрическим методом) и биохимическое потребление кислорода за пять суток (БПК<sub>5</sub>).

Пробы фитопланктона отбирали из поверхностного слоя воды, фиксировали 2-3% раствором формалина, концентрировали прямой фильтрацией через мембранные фильтры "Владипор" марки МФАС-МА № 6 с диаметром пор 0.3 мкм. Обилие фитопланктона определяли счетно-объемным методом [5]. Параллельно учитывали клетки и индивиды (колонии, ценобии, нити, трихомы и т.п.).

Пробы зоопланктона отбирали путем процеживания 100 л воды через сеть Апштейна с диаметром ячеек 64 мкм. Фиксация и камеральная обработка зоопланктонных проб проводились стандартными методами [5]. Расчет продукции проводился с учетом общепринятых методических рекомендаций [1] для каждой группы зоопланктона отдельно.

Определение первичной продукции планктона выполнялось скляночным методом в кислородной модификации [5].

Исследование продукции макрофитов проводилось стандартными методами [5] на пробных площадках, заложенных в доминирующих на исследуемых участках фитоценозах [4].

Сумма эффективных температур (SET) для статистического анализа определена для каждого озера на год исследования по данным ближайших метеопостов.

На основе статистической обработки полученных данных выявлены основные факторы, влияющие на продуктивность водных экосистем.

**Результаты.** По уровню развития фитопланктона наиболее продуктивны оказались озера лесной и лесостепной зон, величина валовой первичной продукции в которых составляла от 1,14 до 1,96 мгО<sub>2</sub>/ (л\*ч), наименее продуктивны озера сухостепной и степной зон (0,02 – 0,1 мгО<sub>2</sub>/ (л\*ч)). Продукция макрофитов была также выше в озерах лесной и лесостепной зон – 2083–4426 г/м<sup>2</sup>\*год, при этом в озерах лесной зоны была выше продукция погруженной растительности, в лесостепной – полупогруженной.

Дисперсионный анализ показал, что на образование первичной продукции планктона (ПП<sub>п</sub>) в исследованных озерах основное влияние оказывают такие факторы как сумма положительных температур за вегетационный период, концентрация растворенного кислорода и концентрация органических веществ по БПК<sub>5</sub> (таблица 1).

Продукция фитопланктона практически не зависит от суммарной минерализации, реагируя только на возрастание концентрации хлоридов (при возрастании концентраций хлоридов до 1 г/л наблюдается рост продукции фитопланктона).

Следует отметить, что расчетная продукция фитопланктона и измеренная скляночным методом первичная продукция не совпадают по зависимостям от факторов среды, поскольку в ПП<sub>п</sub> наблюдается значительный вклад бактериопланктона [7]. При расчете чистой продукции фитопланктона, исходя из его численности, данные по первичной продукции водоема оказываются значительно заниженными. Судя по полученным данным, с величиной БПК<sub>5</sub> и с прозрачностью связаны зависимостями именно микробные сообщества озер.

На процессы образования первичной продукции у погруженных растений (ПП<sub>рд</sub>) наиболее интенсивное влияние оказывает концентрация сульфат-ионов и растворенного в воде кислорода (64,3 и 59,3% соответственно) при уровне достоверности <0,05. Большое значение имеет также концентрация растворенного в воде кислорода (59,3%) и сумма

эффективных температур (SET) (58,8%) при уровне достоверности  $<0,05$ . В то же время величина годовой продукции полупогруженной растительности значительное влияние оказывала кислотность (pH) среды (69% при уровне достоверности  $<0,05$ ) (рис. 1). Проведен статистический анализ комплексного влияния активной реакции воды (pH), общей минерализации (TDS), суммы годовых эффективных температур (SET), концентрации растворенного кислорода, карбонатов, сульфатов, хлоридов, нитратов, фосфатов, БПК<sub>5</sub>, прозрачности на продукцию и число видов пелагического зоопланктона (n) озер.

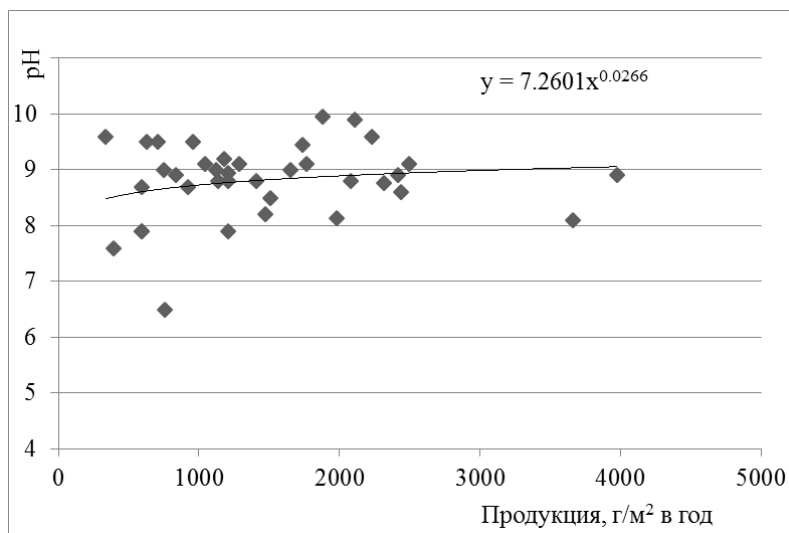


Рис. 1 – Связь pH и продукции полупогруженной растительности (по оси X – продукция в г/м<sup>2</sup>\* год, по оси Y – величина pH)

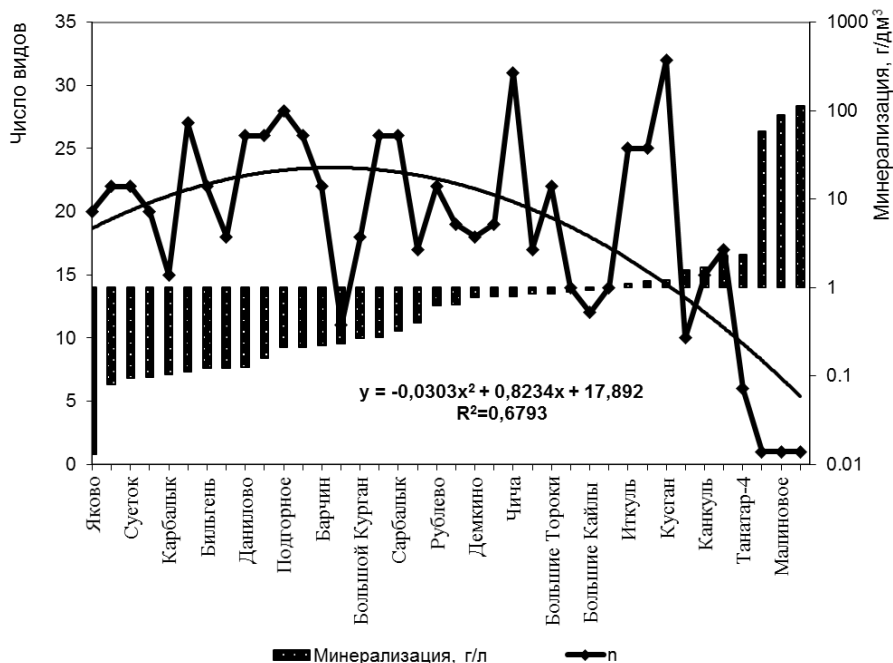


Рис. 2 – Зависимость числа видов зоопланктона (n) от минерализации воды в малых озерах юга Западной Сибири

Графический и дисперсионный анализы показали, что продукция зоопланктонного сообщества в целом в меньшей степени лимитирована абиотическими факторами среды обитания, чем продукция фитопланктона и макрофитов. С увеличением минерализации достоверно снижается только число видов (рис. 2). Сила влияния минерализации на видовое богатство сообщества зоопланктона составила 52%. Увеличение минерализации приводит к снижению видового богатства зоопланктона. При этом его продукционные



характеристики в отдельных озерах даже увеличиваются. Хотя трофическая структура упрощается.

При анализе продукционных показателей различных групп зоопланктона на указанных градиентах среды выявлено, что Cladocera, Rotifera, Copepoda различным образом реагируют на их изменение. Часто реакции являются разнонаправленными, что не позволяет их проследить при рассмотрении сообщества в целом. Продукция зоопланктона в основном определяется величиной продукции Cladocera и зависит от количества органических веществ в воде (прямая зависимость от БПК<sub>5</sub>). Тогда как продукция Rotifera и Copepoda возрастают при росте показателей рН и являются максимальными в диапазоне  $8.5 \leq \text{pH} \leq 9.5$

Экстремально высокие значения факторов рН и минерализации угнетающе действуют на зоопланктон озер. Если один из этих факторов имеет экстремальное значение, любое повышение второго благоприятно сказывается на состоянии угнетенного зоопланктона, и тогда именно этот второй фактор определяет величины продукции и видового разнообразия. Поскольку в условиях юга Западной Сибири оба этих фактора возрастают, как правило, параллельно, угнетение продукции зоопланктонного сообщества отмечается только при минерализации свыше 280 г/л.

Из биогенных элементов наиболее значимым для вторичных продуцентов (зоопланктона) оказалась концентрация фосфора, тогда как соединения азота не являются лимитирующими, в отличие от экосистем, расположенных в зоне тайги и тундры Западной Сибири [2]. Отметим, что суммарное количество соединений азота и фосфора влияет на видовое богатство зоопланктона: при снижении трофности водоема увеличивается конкуренция за пищевые ресурсы и число видов снижается.



Рис. 3 – Процентное влияние абиотических факторов на суммарную продуктивность водных экосистем малых озер юга Западной Сибири

Концентрация растворенного кислорода и прозрачность, вопреки ожиданиям, значимого влияния на продукцию зоопланктона в летний период не оказывали.

**Выводы.** На величину образования первичной продукции (совокупность фито- и бактериопланктона) в исследованных водоемах основное влияние оказывают следующие факторы: сумма эффективных температур, концентрация растворенного в воде кислорода, содержание растворенных органических веществ, а также хлоридов, карбонатов и сульфатов. Уровень минерализации воды в данных озерах не оказал существенного влияния на первичную продукцию водных экосистем.

Продукция фитопланктона определяется температурой воды и количеством органических веществ. При этом связь продукционных показателей фитопланктона с концентрацией соединений азота в воде объясняется доминированием в сообществе (практически во всех исследованных озерах) азотфиксирующих цианобактерий. Соответственно, и прозрачность в водоеме зависит от степени развития фитопланктона.

Максимальная продукция зоопланктонного сообщества в целом наблюдается в озерах лесостепной зоны, снижаясь как при возрастании, так и при снижении суммы положительных температур (т е в степной и в лесной зонах). Величина рН положительно влияет на продукцию Rotifera и Copepoda, снижая отрицательное воздействие общей минерализации. Продукция Cladocera зависит от количества органических веществ в воде и лимитируется в первую очередь содержанием соединений фосфора.

Определяющими факторами для формирования суммарной продукции водных экосистем в сухостепной зоне оказались рН и минерализация, объясняя в сумме 94% изменчивости. В степной зоне – так же рН и минерализация, но уже в меньшей степени (65% изменчивости). Севернее роль минерализации и активной реакции среды снижается, при этом возрастает определяющая роль суммы температур и других, пока неустановленных факторов (рис.3).

Таблица 1 – Результаты дисперсионного анализа (в системе ANOVA) по оценке влияния факторов внешней среды на продукционные показатели экосистемы озер.

Показатель	Фактор	F критерий Фишера	P-значение	Интенсивность влияния фактора, %
ПР <sub>гл</sub>	рН	2,5	0,0539	69,0
ПР <sub>гл</sub>	SET	2,6	0,0354	58,8
	O <sub>2</sub>	2,14	0,0694	59,3
	Ca	2,3	0,0533	57,6
	SO <sub>4</sub>	4,02	0,0102	64,3
ПР <sub>мф</sub>	SET	2,26	0,0613	62,1
	Ca	3,34	0,0098	48,4
ПР <sub>п вал</sub>	SET	4,61	0,0018	44,6
	O <sub>2</sub>	2,66	0,0289	53,9
ПП <sub>п чист</sub>	БПК <sub>5</sub>	2,52	0,0368	55,4

Таблица 2 – Критерий Фишера (F) и величина достоверности аппроксимации (P) для однофакторного дисперсионного анализа ANOVA

	SET	рН	Минерализация	БПК <sub>5</sub> , мгО <sub>2</sub> /л	Карбонаты	Хлориды	Сульфаты	Нитраты	PO <sub>4</sub>
Продукция зоопланктона	F=2,51 P=0,06	F=0,84 P=0,55	F=1,04 P=0,43	<b>F=2,45</b> <b>P=0,04</b>	F=0,41 P=0,87	F=0,49 P=0,85	F=1,15 P=0,36	F=0,98 P=0,46	F=0,56 P=0,76
Продукция Rotifera	F=1,31 P=0,29	<b>F=2,79</b> <b>P=0,03</b>	F=0,75 P=0,66	F=1,22 P=0,33	F=0,98 P=0,46	F=1,95 P=0,09	F=1,03 P=0,43	F=1,15 P=0,36	F=1,76 P=0,14
Продукция Cladocera	F=1,32 P=0,28	F=1,11 P=0,38	F=0,78 P=0,64	<b>F=2,47</b> <b>P=0,04</b>	F=0,35 P=0,91	F=0,29 P=0,96	F=1,22 P=0,32	F=1,33 P=0,27	<b>F=2,88</b> <b>P=0,02</b>
Продукция Copepoda	F=0,96 P=0,44	<b>F=3,80</b> <b>P=0,01</b>	F=1,39 P=0,24	F=0,38 P=0,88	F=1,74 P=0,14	F=1,17 P=0,35	F=1,24 P=0,31	F=1,14 P=0,37	<b>F=2,95</b> <b>P=0,02</b>
Число видов зоопланктона	F=2,03 P=0,11	F=0,85 P=0,54	<b>F=3,07</b> <b>P=0,01</b>	F=1,45 P=0,23	<b>F=4,67</b> <b>P=0,01</b>	<b>F=5,71</b> <b>P=0,00</b>	<b>F=12,60</b> <b>P=0,00</b>	<b>F=8,49</b> <b>P=0,00</b>	<b>F=2,86</b> <b>P=0,02</b>
Продукция фитопланктона*	<b>F=53,89</b> <b>P=0,00</b>	F=0,99 P=0,46	F=0,39 P=0,91	F=0,37 P=0,86	F=0,74 P=0,63	<b>F=25,74</b> <b>P=0,00</b>	F=0,79 P=0,59	<b>F=36,16</b> <b>P=0,00</b>	F=1,31 P=0,29
Концентрация хлорофилла "а"	<b>F=26,62</b> <b>P=0,00</b>	F=0,57 P=0,75	F=0,50 P=0,84	F=0,99 P=0,45	F=0,66 P=0,68	<b>F=15,63</b> <b>P=0,00</b>	F=0,83 P=0,56	<b>F=14,82</b> <b>P=0,00</b>	F=2,14 P=0,09

\* продукция фитопланктона расчетная суточная

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 16-05-00132 А и 17-05-00404 А.

### Литература

1. Винберг Г.Г. Зоопланктон и его продукция // Методические рекомендации по сбору и обработке материалов при гидробиологических исследованиях на пресноводных водоемах. – Л.: ЗИН АН СССР, 1984. – С. 1-34.
2. Гашкина Н.А., Моисеенко Т.И., Кремлева Т.А. Особенности распределения биогенных элементов и органического вещества в малых озерах и лимитирование их трофности на европейской территории России и Западной Сибири // Вестник Тюменского гос. ун-та. – 2012. – № 12. – С. 17-25.
3. Ермолаева Н.И., Зарубина Е.Ю., Романов Р.Е., Леонова Г.А., Пузанов А.В. Гидробиологические условия формирования сапропелей в озерах юга Западной Сибири // Водные ресурсы. – 2016. – Т. 43. – № 1. – С. 79-91.
4. Зарубина Е.Ю. Первичная продукция макрофитов трех разнотипных сапропелевых озер юга Западной Сибири (в пределах Новосибирской области) в 2012 году // Мир науки, культуры, и образования. – 2013. – № 5 (42). – С. 441-444.
5. Руководство по гидробиологическому мониторингу пресноводных экосистем. Под ред. Абакумова В.А. – СПб.: Гидрометеиздат, 1992. – 318 с.
6. Страховенко В.Д., Таран О.П., Ермолаева Н.И. Геохимическая характеристика сапропелевых отложений малых озер Обь-Иртышского междуречья // Геология и геофизика. – 2014. – Т. 55. – № 10. – С. 1466-1477.
7. Brinson M.M., Lugo A.E., Brown S. Primary productivity, decomposition and consumer activity in freshwater wetlands // Annual Review of Ecology and Systematics. – 1981. – №12. – P.123-161.

## ГИДРОХИМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ В ВОДАХ ЗАПОВЕДНИКА «КЕРЖЕНСКИЙ»: ОСОБЕННОСТИ И СЕЗОННАЯ ИЗМЕНЧИВОСТЬ

Ефимова Л.Е., Ерина О.Н., Ефимов В.А., Ломова Д.В., Соколов Д.И.

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия*

*e-mail: ef\_river@mail.ru*

**Аннотация.** Результаты многолетних лимнологических исследований на территории Керженского заповедника показали, что основные факторы формирования и сезонной изменчивости химического состава воды озер – морфометрические характеристики озер, их положение в пойменно-руслевом комплексе: удаленность от реки и степень гидравлической связи с ней, ландшафтные условия водосбора. Рассмотрены связи между гидрохимическими показателями, сделаны их статистические оценки.

**Ключевые слова:** пойменные озера, сезонная изменчивость, гидрологические особенности, биогенные элементы, донные отложения

## HYDROCHEMICAL INDICES IN WATERS OF KERZHENSKY RESERVE: FEATURES AND SEASONAL VARIABILITY

Efimova LE, Erina O, Efimov VA, Lomova DV, Sokolov DI

*Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*

*e-mail: ef\_river@mail.ru*

**Abstract.** The results of long-term limnological studies in the Kerzhensky Reserve show that the main factors of formation and seasonal variability of chemical composition of water are the morphometric characteristics of lakes, their relation to the river and the landscape conditions of the catchment area. The relationship between hydrochemical indicators are considered, and their statistical estimates are made.

**Keywords:** floodplain lakes, seasonal variability, hydrological features, nutrients, sediments.

**Введение.** Россия обладает высоким водным потенциалом. Однако в связи с продолжающимся антропогенным воздействием на природную среду качество вод ухудшается. Для адекватной оценки происходящих изменений чрезвычайно важно знание фоновых характеристик воды. Эта задача во многом решается благодаря существованию ООПТ, в пределах которых современное состояние водных объектов можно считать «условно фоновым», позволяющем охарактеризовать основные геохимические черты поверхностных вод соответствующей территории. Данные о природных особенностях изменения гидрологических и гидрохимических характеристик водных объектов, полученные в ходе их мониторинга, задают значения параметров, при которых обеспечивается безопасность и нормальное существование водных экосистем.

Особое положение среди водных объектов ООПТ занимают пойменные озера, экологическое значение которых для пойменных ландшафтов сложно переоценить. Озера входят в пойменные геосистемы и распространены практически во всех ландшафтно-климатических поясах, зонах и регионах. Пойменные озера на ЕТР распространены широко, но существует не так много литературы, посвященной этим водным объектам. Хорошо изучены пойменные озера в бассейнах Жиздры (НП Угра) и Хопра (Хоперский заповедник).

**Объекты.** В среднем течении бассейна реки Керженец, типичной реки южно-таежных ландшафтов, расположен природный биосферный заповедник «Керженский». Гидрографическая особенность долины – наличие малых озер, широко распространенных в пойме реки, доля которых в общем числе озер бассейна реки Керженец превышает 70 %. Они имеют ряд общих типологических черт, характерных для водоемов данного типа. При этом они обладают специфическими гидролого-гидрохимическими особенностями, обусловленными влиянием природных факторов, основные из которых – плоский низменный рельеф территории, сложенной песчаными и супесчаными хорошо промытыми почвами, значительная залесенность и заболоченность. Эти факторы способствуют выравниванию внутригодового стока и формированию вод малой минерализации.

Среди многочисленных пойменных озер для исследования нами были выбраны водные объекты, расположенные в разных частях аккумулятивного пойменно-руслового комплекса (ПРК) реки. Эти озера названы нами «мониторами» или «реперными» озерами. Они расположены на зрелой пойме: в прирусловой (озера Нижнее Рустайское, Верхнее Рустайское), центральной (озера Калачик, Круглое) и притеррасной (озеро Чернозерье) пойменных зонах. Эти зоны находятся на разном расстоянии от русла реки. Озеро Черное находится на значительном расстоянии от реки на водосборной территории. Объектами исследования были также сама река и ее притоки, болото и четыре колодца. Последние дают представление о химическом составе подземных вод территории.

**Материалы и методы.** Лимнологический мониторинг в Керженском заповеднике был начат в 1998 г. Он включал в себя наблюдения за уровнем, температурой, электропроводностью, рН и цветностью воды объектов, представляющих разные типы вод данной территории: речных, озерных, болотных, почвено-грунтовых и подземных. В 2012 г. сотрудниками и студентами географического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова были начаты и ведутся по настоящее время комплексные гидролого-гидрохимические исследования. За пятилетний период было проведено 11 гидролого-гидрохимических съемок. Работы выполнялись во все фазы водного режима: в зимнюю межень, весеннее половодье, летнюю межень и осенний период. Для соблюдения синхронности съемки проводились в максимально короткие сроки. Исследованные водные объекты – озера, реки, грунтовые и подземные воды (колодцы); были также отобраны пробы атмосферных осадков (снега и дождя) и пробы донных отложений из изученных озер.

При выполнении съемок измерялись температура, электропроводность, рН и щелочность воды, концентрация растворенного кислорода. В отобранных пробах оценивалось содержание главных ионов, микроэлементов, органических веществ и биогенных элементов. Анализ содержания главных ионов проводился методом капиллярного электрофореза [3]. Косвенные показатели содержания ОБ (ХПК, ПО и Цв воды), биогенные элементы (фосфор и кремний) определялись согласно [5]. Оценка потребления кислорода грунтами, а также концентрации фосфора, железа и марганца на границе «вода – донные отложения» производилась «методом трубок» [4]. Растворенные формы микроэлементов (железо и марганец) оценены методом атомной абсорбции после фильтрации через мембранный фильтр (0,45 мкм) и консервации проб.

**Результаты.** Гидрологический и гидрохимический режим озер долины Керженца определяется их положением в пойменно-руслевом комплексе: удаленностью от реки и степенью гидравлической связи с ней в период половодья, высотой и продолжительностью половодья. Озера, расположенные в прирусловой зоне поймы (В. Рустайское и Н. Рустайское) имеют постоянный контакт с рекой. Озеро Калачик расположено в центральной зоне поймы и взаимодействует с рекой в 85% случаев. Озеро Круглое расположено на 1 м выше отметки русла реки, поэтому оно «промывается водами половодья еще реже. При слабой гидравлической связи уровень воды в озерах снижается, наблюдается относительное увеличение долей атмосферного, почвенно-грунтового и подземного питания озера, что сказывается и на некоторых изменениях химического состава воды озер.

С использованием полученных по топографическим картам морфометрических показателей были вычислены величины удельного водосбора озер-«мониторов», определяющим водный баланс и водообмен, гидрологическую структуру водоема, соотношение доли аллохтонных и автохтонных веществ в формировании химического состава воды. В долине Керженца влияние водосбора заметно выше для озер, имеющих наименьшие площади акваторий (оз. Круглое).

Электропроводность воды является хорошим показателем для оценки как пространственных, так сезонных изменений, происходящих в водных объектах. По данным многолетнего мониторинга с 1996 происходило уменьшение среднегодовой электропроводности воды Керженца, но в 2007 г. значение данного показателя вновь

стало увеличиваться. Одновременно с этим отмечалось и снижение среднегодового уровня воды, что позволило сделать предположение о том, что в конце 2000-х годов в питании реки увеличилась доля подземного питания. Наблюдается уменьшение весенней составляющей стока, ее увеличение в меженный период, о чем свидетельствует увеличение коэффициента естественной зарегулированности, особенно характерной для территории Нижегородского Заволжья. Поскольку оз.Н. Рустайское имеет гидравлическую связь с рекой практически в течение всего года, то выявленная закономерность также обнаруживается при анализе средних годовых величин уровня и электропроводности воды этого озера. Для озер Круглое и Калачик четкая закономерность не выявлена, поскольку гидравлическая связь с Керженцем у этих озер существенно слабее. Сезонные различия электропроводности воды могут быть довольно значительны, увеличиваясь в межень более чем в 2 раза по сравнению с периодами повышенной водности, при этом внутригодовое распределение показателя в каждом из озер стандартно повторяется из года в год (рис. 1).

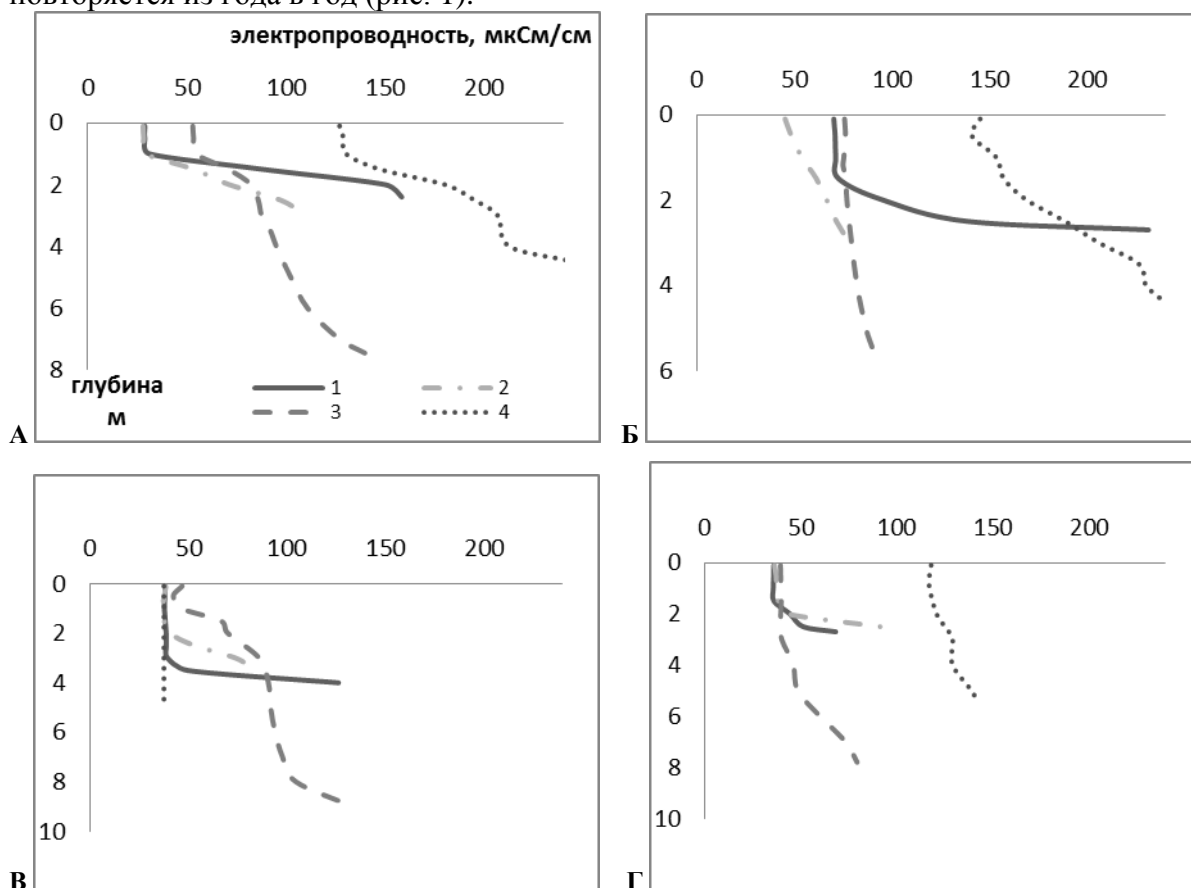


Рис. 1 – Вертикальное распределение электропроводности воды озер: 1 – оз. Чернозерье, 2 – оз. Калачик, 3 – оз. Круглое, 4 – оз. Н. Рустайское в разные гидрологические периоды (А – летняя межень, Б - зимняя межень, В – период половодья, Г - осенний период)

Анализ многолетних данных позволил сделать вывод о том, что чем ниже на пойме расположено озеро, тем более контрастно сезонное распределение электропроводности воды, а также других показателей ее химического состава. Электропроводность воды водных объектов отражает ее минерализацию, которая изменяется от 20 до 160 мг/л. Наименьшие величины фиксируются в поверхностных горизонтах озер, а наибольшие – в придонных слоях тех водных объектов, где происходит разгрузка подземных вод. Наши исследования показали, что воды малых озёр долины Керженца относятся по классификации О.А. Алекина к гидрокарбонатно-сульфатному классу, группе кальция и магния. Относительное содержание сульфатов возрастает на спаде половодья в результате выщелачивания из лесной подстилки и верхнего горизонта почвы продуктов разложения растительных и животных остатков, поэтому в воде озер Калачик и Круглое доли

гидрокарбонатных и сульфатных ионов в этот период бывают практически равны. Анализ содержания главных ионов в водах колодцев дает представление о подземных водах, питающих озера в меженный период. В период зимней межени в этих водах возможно увеличение содержания хлоридов и ионов натрия. Однако не удалось установить точный источник увеличения этих элементов в воде, поскольку оно может быть связано как с разгрузкой более глубоких подземных горизонтов, либо с антропогенным влиянием, поскольку колодцы расположены в пос. Рустай.

Содержание растворенного кислорода и степень насыщения им водной массы озер может приближенно рассматриваться как результирующая характеристика протекающих в водоеме процессов создания ОВ и деструкции ОВ созданного в водоеме и поступившего извне. Для продукционных процессов, которые могут активно протекать в пойменных озерах, насыщение водной толщи кислородом и его режим в течение года имеют очень большое значение. Аэрация воды в периоды весенней и осенней гомотермии отмечается не во всех озерах и часто прослеживается только до глубины 1-1,5 м. Летом кислород в ощутимых количествах присутствует лишь в верхней водной толще, создавая хорошие условия обитающим в старицах гидробионтам. По осредненным данным многолетних наблюдений летом толщина слоя воды, насыщенная кислородом, минимальна в оз. Круглое (1 м), максимальна – в оз. Черное (3 м). Речные воды аэрированы лучше, что обусловлено протекающими в реках процессами турбулентного перемешивания. При этом воды небольших притоков Керженца, характеризующиеся малыми скоростями течения и имеющие заболоченный водосбор, насыщены кислородом заметно меньше (р. Вишня – около 63 %). Деструкция максимальна в придонных горизонтах озер, а практически круглогодичная стратификация в озерах (рис. 1) приводит к истощению запасов  $O_2$  и появлению кислородного дефицита ниже глубины 1–1,5 м. Существование зон гипоксии поддерживается повышенным содержанием органических веществ, поступающих с водосбора или захороненных в грунтах. Летом содержание растворенного кислорода в водной толще озер коррелирует с величинами рН ( $R^2=0,89$ ). При этом сама концентрация кислорода зависит от прозрачности воды ( $R^2=0,69$ ), которая связана с затененностью акватории озера и его морфометрическими параметрами. Затененность акватории озер определяется расположением стариц в разных зонах поймы, где преобладает та или иная растительность.

Обобщенные результаты выполненных съемок показали, что диапазон изменения рН в поверхностных слоях водных объектов-«мониторов» в среднем на 0,4 - 0,5 единиц больше, чем в придонных. Наибольшая амплитуда кислотности между поверхностными и придонными слоями характерна для озер Калачик и Н.Рустайское, что связано с разгрузкой в них подземных вод. Выявленной закономерностью можно считать тот факт, что во все гидрологические сезоны наименьшую кислотность имеют воды оз.Н.Рустайское.

Характеризуя газовый режим водных объектов территории, нельзя не отметить повышенное содержание диоксида углерода ( $CO_2$ ), играющего важную роль в кислотно-основном равновесии природных вод. Сезонные изменения содержания диоксида углерода в воде озер хорошо выражены и характеризуются минимумом в конце весеннего – начале летнего периода и максимумом во вторую половину зимы. В период открытой воды  $CO_2$  активно потребляется фотосинтезирующими водорослями и бактериями в поверхностных горизонтах озер, а в результате деструкции ОВ происходит его накопление в воде. В период ледостава значения данного параметра в водах достигают 15 мг/л и более вследствие отсутствия обмена с атмосферой, окисления растворенных в воде органических веществ, дыхания водных организмов и повышенной долей грунтовых вод в питании озер.

Керженский заповедник – это единственный район в Нижегородской области, где в естественном состоянии сохранились крупные торфяные болота, роль которых велика не только в водном балансе, но и в изменении гидрохимических показателей водных

объектов. Ландшафтные условия территории, на которых расположены исследуемые водные объекты, предопределяют значительную роль в химическом составе вод органических веществ гумусового происхождения.

Между косвенными показателями органического вещества в водных объектах заповедника существуют устойчивые связи. Тесная корреляция отмечена между прозрачностью и цветностью воды (-0,72), цветностью воды и ПО (0,91). Обобщающая связь между Цв и ПО устойчива для всех сезонов года. Если же рассматривать данные отдельных съемок, можно получить разные зависимости для разных водных объектов заповедника и разных сезонов. Для большинства вод данной географической зоны величина цветности воды озер, как правило, обусловлена не только присутствием органических веществ, но и присутствием в воде соединений железа, содержание которого максимально в придонных слоях озер и притоке Керженца реке Черной. Водные объекты, расположенные в бассейне этого притока, при величине ПО аналогичной данному показателю в пойменных озерах Керженца, характеризуются меньшей цветностью и повышенным содержанием железа. То есть «часть цветности» обусловлена содержанием в воде железа.

В зависимости от фазы водного режима цветность воды изменялась в разных водных объектах в широком диапазоне. В меженные периоды она меньше, чем в период половодья (особенно на спаде): от 35 до 65 ° в оз. Н. Рустайское, от 160 до 200 ° в оз. Круглое, от 500 до почти 700° Pt-Co шкалы в водах болота. В тех водных объектах, вода которых характеризовалась повышенной цветностью, отмечались и повышенные концентрации других косвенных показателей. Так, в среднем в летнюю межень для вод озера Н. Рустайское величина ПО составляла 5–9, ХПК – 15–22 мгО/л; для вод озера Круглое – соответственно 31–35 и 56–58 мгО/л. Вертикальное распределение ОВ в водах этих озер довольно равномерно, а в водах оз. Калачик значения всех показателей ОВ от поверхности ко дну увеличиваются в 2 раза, подтверждая двухслойную структуру водной массы этой старицы. Максимальные величины ПО и ХПК отмечены в воде болота (70-100 и 150-180 мгО/л соответственно). Пониженным содержанием ОВ в меженные периоды характеризуются воды Керженца. Наименьшее содержания ОВ фиксируется в водах колодцев. Цветность воды в колодцах невелика по сравнению с поверхностными водами, ее среднемноголетняя величина равна 25°Pt-Co шкалы, что в 2 раза меньше среднемноголетней цветности оз. Н. Рустайское и более чем в 15 раз меньше Цв болотных вод. Такие различия характерны для вод разных генетических категорий. Воды колодцев представляют собой верховодку или залегающие ниже ненапорные подземные воды, поэтому в сезоны повышенной водности они контактируют с поверхностными водами, а величина цветности возрастает в два и более раз. Пик цветности запаздывает почти на месяц по сравнению с пиком половодья, а наибольшую цветность имеют именно воды спада половодья (почвенно-поверхностные согласно классификации Воронкова). Рассчитанные косвенные соотношения ПО/ХПК позволяют приблизительно оценить качественный состав ОВ. Отношение ПО/ХПК в исследованных водных объектах среднем изменялось летом в диапазоне от 0,26–0,36 в воде оз. Н.Рустайское до 0,55 в воде озер Круглое и Калачик. Величина ПО, обусловленная преобладанием аллохтонных гумусовых веществ, увеличивается весной по сравнению с меженными периодами. Весной 2017 г. в водных объектах заповедника отношение ПО/ХПК изменялось в диапазоне от 0,52 до 0,65.

Кремний, будучи одним из самых распространенных элементов земной коры, содержится в различных глинистых минералах и песчаных отложениях, которые широко распространены на водосборах рек ЕТР. Однако, в виду невысокой растворимости соединений и способности к образованию гидроксидов при наблюдаемых в поверхностных водах pH, содержание SiO<sub>2</sub> в большинстве объектов меньше предела его растворимости. В речных и озерных водах бассейна Керженца кремний содержится в растворенной и коллоидной формах, сложно оценить кремний во взвешенной форме.



Содержание кремния в воде озер (пойменных и водораздельных) в 2 раза меньше, чем в воде самого Керженца. Уменьшение количества Si в озерных водах по сравнению с речными связано с потреблением этого элемента диатомовым фитопланктоном и его седиментацией в составе последнего и захоронением в донных отложениях. В весенне-летний период содержание Si в фотическом слое наименьшее по сравнению с другими сезонами (1–1,3 мг/л) и придонными слоями воды (различия достигают 5–7 раз).

Внутриводоемные процессы в озерах, в первую очередь, потребление водными организмами и седиментация, оказывают существенное влияние на содержание и изменение соотношений между формами такого важного биогенного элемента как общий фосфор. В поверхностных горизонтах пойменных озер фосфор практически круглогодично представлен органической формой. Ее доля в поверхностных слоях в летнюю межень может достигать 70 и более % вследствие потребления минерального фосфора фитопланктоном. Эта оценка довольно условна, поскольку не учитывает все формы фосфора, которые можно определить расчетным или аналитическим путем [6]. Очевидно, что с глубиной  $P_{\text{мин}}$  во все гидрологические сезоны становится преобладающей формой, его относительное содержание возрастает до 50% и более. Очень высокие концентрации минерального (и, соответственно, общего фосфора), достигающие более 0,3 и почти 0,5 мг/л соответственно, отмечены в придонных горизонтах озера Круглое. Это может быть железосвязанный с гумусовыми веществами фосфор. Накопление минерального фосфора в придонных слоях озер в течение всего года обусловлено отсутствием перемешивания вод в весенний период (оз. Круглое), а также разгрузкой подземных вод (оз. Калачик и Н. Рустайское).

Содержание общего растворенного железа в речных и озерных водах заповедника высокое и составляет зимой до 4,5 мг/л, в период половодья концентрации на порядок ниже, а летом, как правило, наблюдается снижение содержания железа в поверхностных горизонтах озер и увеличение – в придонных горизонтах. Высокие концентрации растворенных форм фосфора, железа и марганца в придонной воде возникают в результате их поступления из донных отложений в условиях аноксии при изменениях окислительно-восстановительных условий, что подтверждают выполненные нами экспериментальные натурные исследования обменных процессов, протекающих на границе «вода-донные отложения». Верхний «жидкий» слой донных отложений, или так называемое «жидкое дно», содержит высокие концентрации железа (до 4 мг/л) и марганца (почти 0,5 мг/л). Значимая часть потока фосфора со дна может формироваться соединениями, высвобождающимися при деструкции органического вещества (ОВ) на поверхности донных отложений. Существует связь между потоком железа и потоком фосфора из донных отложений, в которых формируются восстановительные условия, приводящие к усилению поступления в воду железо-фосфатных комплексов, характерных для Fe (III) [2].

Поступление марганца из донных отложений помимо окислительно-восстановительных условий связано с толщиной и однородностью гиполимниона и исходной концентраций марганца в придонной воде. Выход марганца из донных отложений снижался с ростом концентрации растворенного марганца в придонной воде даже при аноксидных условиях, а при высоких концентрациях элемента наблюдается его поток из воды в грунты. В этих условиях заметный вклад в процесс обмена соединениями марганца между водой и донными отложениями вносят населяющие их бактерии, переводящие растворимый Mn (II) в нерастворимые формы [1].

**Выводы.** Гидрологический режим р. Керженец, разная продолжительность гидравлической связи пойменных озер с рекой – важнейший фактор, обуславливающий различия химического состава воды. Расположение старицы на пойме, возраст и величина проточности обуславливают содержание органических и минеральных веществ в ее донных отложениях.

Особенность кислородного режима пойменных озер долины Керженца – формирование зон дефицита  $O_2$ , сохраняющихся на протяжении всего года. Аэрация воды в периоды весенней и осенней гомотермии отмечается не во всех озерах и часто существует только до глубины 1–1,5 м.

Высокие концентрации минерального фосфора, железа, марганца в придонных слоях озер обусловлены устойчивой стратификацией, разгрузкой грунтовых вод, поступлением химических элементов из донных отложений в условиях аноксии.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-17-00155).*

#### **Литература**

1. Ефимова Л.Е., Ломова Д.В., Кременецкая, Е.Р., Терская Е.В., Вишневская Г.Н. Об обмене марганцем на границе вода – донные отложения в Можайском водохранилище // Вода: химия и экология. – 2017. – № 2. – С. 80-87.
2. Комаров Н.В., Каменцев Я.С. Практическое руководство по использованию систем капиллярного электрофореза «Капель». – СПб.: Изд. «Веда», 2006. –212 с.
3. Мартынова М.В. Железо и марганец в пресноводных отложениях. – М.: Изд-во ИВП РАН, 2014. –214 с.
4. Романенко В.И. Микробиологические процессы продукции и деструкции органического вещества во внутренних водоемах. – Л: Наука, 1985. – 294 с.
5. Руководство по химическому анализу морских и пресных вод при экологическом мониторинге рыбохозяйственных водоемов и перспективных для промысла районов Мирового Океана. – М.: Изд-во ВНИРО, 2003. – 202 с.
6. Рыжаков А.В., Зобкова М.В., Лозовик П.А. Особенности содержания и распределения форм фосфора в водоемах гумидной зоны // Труды Карельского научного центра Российской Академии Наук. Серия лимнология. –2016. – № 9. – С. 33-45.

## ЛАБИЛЬНЫЕ КОМПОНЕНТЫ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ КАРЕЛИИ

Ефремова Т.А., Зобкова М.В., Сабылина А.В.

*Институт водных проблем Севера КарНЦ РАН, г. Петрозаводск, Россия*

*e-mail: efremova.nwpi@mail.ru*

**Аннотация.** Представлен анализ данных по количественному составу органического вещества в поверхностных водах Карелии. Основное отличие исследованных водоемов было связано с различным содержанием в них аллохтонного ОВ, которое варьировало в широких пределах, от 0,4 до 51,8 мг/л (в среднем  $13,6 \pm 9,8$  мг/л). Углеводы, липиды и белки были исследованы как биохимически лабильные компоненты ОВ природных вод. В составе аллохтонного ОВ центральной части и Петрозаводской губе Онежского озера преобладают гумусовые вещества (98 и 91 % соответственно), а на долю связанных углеводов приходится 7 и 2,4 % соответственно. В автохтонном ОВ на указанных станциях выявлены свободные углеводы (33–43 %), липиды (2–2 %) и белки (2–2 %).

**Ключевые слова:** органическое вещество, углеводы, липиды, белки, гумусовые вещества, природные воды Карелии.

## LABEL COMPONENTS OF ORGANIC MATTER IN NATURAL WATERS OF KARELIA

Efremova T.A., Zobkova M.V., Sabylina A.V.

*Northern Water Problems Institute, Karelian research center of RAS, Petrozavodsk, Russia*

*e-mail: efremova.nwpi@mail.ru*

**Abstract.** The data analysis of quantitative composition of autochthonous and allochthonous organic matter (OM) in surface water of Karelia was presented. The main difference of investigated reservoirs was associated with different content of allochthonous OM, which varied widely from 0.4 to 51.8 mgC/l. Carbohydrates, lipids and proteins were investigated as the biochemically labile OM components of natural waters. Humic substances dominate as part of allochthonous OM (91–98%) in the central part and Petrozavodsk Bay of Onega Lake, while proportion of bound carbohydrates accounted for 2–7%. Free carbohydrates (33–43%), lipids (2%) and proteins (2%) were found in autochthonous OM.

**Keywords:** organic matter, carbohydrates, lipids, proteins, humic substances, natural waters of Karelia

Органическое вещество (ОВ) природных вод является сложной многокомпонентной системой, состоящей из огромного числа индивидуальных соединений. Эти соединения отличаются друг от друга строением, свойствами, происхождением, размером молекул и содержанием. В зависимости от источника происхождения ОВ природных вод делят на автохтонное и аллохтонное. Автохтонное ОВ представлено биохимически легкоокисляемыми продуктами (свободные углеводы, липиды, белки, летучие органические кислоты и др.), а аллохтонное – гумусовыми веществами, поступающее с водосбора и со сточными водами.

Природное аллохтонное ОВ поступает в водоемы с водосборной территории вместе с речными водами, а главными его источниками являются почвы и торфяники. Аллохтонное ОВ играет важную роль в водных экосистемах: взаимодействует с металлами, способствуя их миграции и уменьшая их токсичность, защищает водные организмы от ультрафиолетового излучения и обеспечивает их важными химическими элементами. Основной компонент аллохтонного ОВ – это гумусовые вещества (фульвовые и гуминовые кислоты), темноокрашенные высокомолекулярные соединения, отличающиеся сложным нерегулярным строением, которые образуются в результате трансформации органических остатков растений и животных под воздействием биологических и химических процессов.

Гумусовые вещества вносят существенный вклад в общее содержание ОВ поверхностных вод, в некоторых водных объектах их количество может достигать 90 %, в то же время в мировом океане их содержится только 0,7–2,4 %. В составе гумусовых веществ преобладают фульвовые кислоты, однако соотношение фульвовых и гуминовых кислот не постоянно и изменяется в зависимости от содержания гумусовых веществ в

водных объектах: увеличивается для светлоокрашенных водоемов и снижается для темноокрашенных, достигая значений 4:1 и меньше.

Источниками углеводов, липидов и белков в морских и пресных континентальных водоемах являются все автотрофные организмы, а также гетеротрофы, в результате жизнедеятельности которых в водную среду выделяются эти соединения. Накопление в водоемах ОВ, в том числе углеводов, липидов и белков происходит за счет выделения в среду продуктов ассимиляции клеток фитопланктона в процессе их роста и в результате прижизненного выделения водных организмов [1]. Также, углеводы могут поступать со сточными водами предприятий пищевой и целлюлозно-бумажной промышленности и в составе аллохтонного ОВ с водосбора. Паводковые воды и атмосферные осадки вымывают углеводы из почв, которые представляют собой мощный аккумулятор органических соединений, образующихся в результате биохимического разложения растительных и животных организмов.

Исследование углеводов, липидов и белков в водных экосистемах представляет интерес во многих отношениях. Во-первых, эти соединения отражают функционирование водных экосистем, поскольку их образование в водоемах связано, как с жизнедеятельностью живых организмов, так и со средой обитания. Во-вторых, они оказывают влияние на круговорот ОВ в водоемах. Углеводы – первичные продукты фотосинтеза, а липиды и белки образуются биохимическим путем в живых и растительных организмах и поступают в водную среду при их жизнедеятельности, а также в результате лизиса и автолиза. В-третьих, углеводы, липиды и белки являются основными классами естественного ОВ в незагрязненных водоемах, и наблюдения за их содержанием должно входить в программу экологического мониторинга.

Для количественной оценки содержания автохтонного и аллохтонного ОВ использовалась методика разделения ОВ природных вод на автохтонную и аллохтонную составляющие адсорбцией на диэтиламиноэтилцеллюлозе (ДЭАЭ-целлюлоза) в динамическом режиме [4]. Определение концентрации липидов и углеводов проводилось по модифицированным методикам с L-триптофановым реактивом и с фосфованилиновым соответственно [3], а белков – с красителем Кумасси R-250 [5]. Помимо определения общего содержания углеводов ( $Y_{\text{общ}}$ ) в исходной воде, осуществлялось и количественное определение их форм: в воде после адсорбции гумусовых веществ ( $Y_{\text{своб}}$ ); в воде после удаления взвешенных веществ центрифугированием – определение растворенных углеводов ( $Y_{\text{раств}}$ ); углеводы, связанные с гумусовыми веществами ( $Y_{\text{связ}}$ ) рассчитывались по разности  $Y_{\text{своб}}$  и  $Y_{\text{раств}}$ ; взвешенные углеводы ( $Y_{\text{взв}}$ ) на стекловолокнистых фильтрах [5].

Исследование лабильных компонентов ОВ и гумусовых веществ было проведено на 17 разнотипных водных объектах Республики Карелии и Ленинградской области в течение четырех гидрологических сезонов в 2012 г. на малых озерах Карелии (Валгомозеро, Яндомозеро, Вегарусъярви, Салонъярви, Вендюрское, Урос, Урозеро, Крошнозеро, Святозеро), в 2013 г. – озерах Шотозеро, Сямозеро, Каменное (центр. часть и губа Камалахта), Онежское (центр. часть, Петрозаводская и Кондопожская губы) и р. Шуя (рис. 1). В 2014-2016 гг. наблюдения проводились в период открытой воды на крупнейших озерах Европы – Онежском (центральный плес, Петрозаводская губа) и Ладожском (вблизи о. Валаам, залив Хийденсельга, на выходе из Сортавальских шхер) (рис. 2).

Основное отличие водных объектов гумидной зоны заключается в различном содержании в них аллохтонного ОВ при малой изменчивости количества автохтонного (табл.). Так, содержание общего автохтонного ОВ в исследованных объектах изменялось в пределах 3,0 – 19,6 мг/л (в среднем  $7,2 \pm 2,6$  мг/л), а растворенного автохтонного ОВ – 2,2 – 9,6 мг/л (в среднем  $6,0 \pm 1,8$  мг/л). Связано это с тем, что все исследованные водные объекты находятся в одной климатической зоне и продукционно-деструкционные процессы здесь протекают на одном уровне [2]. Что касается аллохтонного ОВ, то его содержание варьировало в широких пределах от 0,4 до 51,8 мг/л (в среднем  $13,6 \pm 9,8$  мг/л), и обусловлено это различной заболоченностью водосборной территории озер.

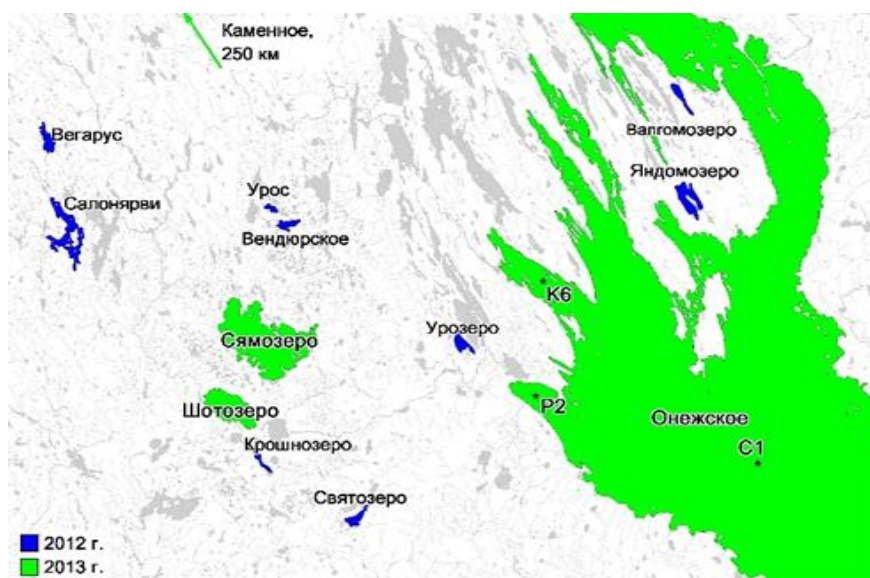


Рис. 1 – Карта-схема отбора проб воды в 2012-2013 гг.

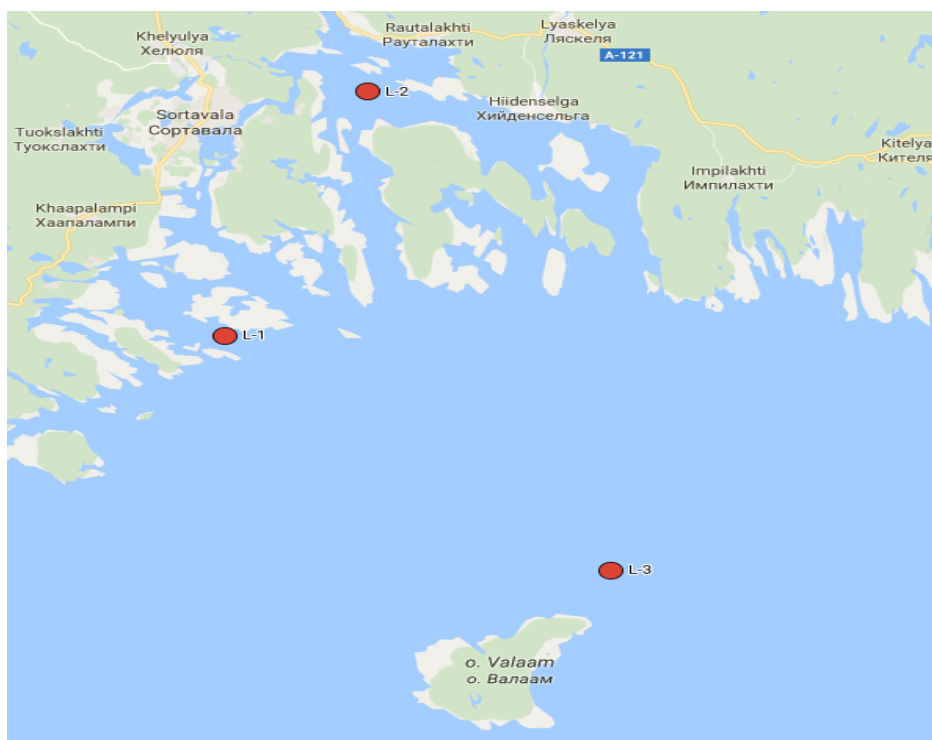


Рис. 2 – Карта-схема отбора проб воды в Ладожском озере (в заливе Хиденсельга (L-2), на выходе из Сортавальских шхер (L-1) и вблизи о. Валаам (L-3))

Проведенные исследования показали, что углеводы, как в больших озерах Онежском и Ладожском, так и в малых водоемах Карелии являются важным биохимическим компонентом. Так, в Онежском озере их содержание колеблется в пределах от 0,7 до 5,5 мг/л, составляя в среднем 16 % от содержания ОВ (см. табл.). Максимальные концентрации углеводов отмечены в Петрозаводской и Кондопожской губах – в среднем 3,0 и 3,1 мг/л соответственно. Среднее содержание общих углеводов в Ладожском озере колеблется от 1,2 до 4,5 мг/л (в среднем 3,0 мг/л), что очень близко к таковой в Онежском озере (3,1 мг/л). В малых разнотипных озерах Карелии концентрация углеводов изменялась в широких пределах от 1,2 до 11,0 в среднем 3,7 мг/л.

Липиды в поверхностных водах находятся преимущественно в составе автохтонного ОВ и образуются в результате протекания продукционно-деструкционных процессов, при условии отсутствия антропогенного влияния на водоем. Содержание липидов в малых озерах Карелии изменялось в пределах от 0,10 до 0,97 мг/л (в среднем 0,31).

Максимальная концентрация (0,97 мг/л) отмечалась при цветении воды эвтрофного оз. Святозеро в летний период 2012 г. В Ладожском и Онежском озерах количество липидов оказалось довольно близким к их содержанию в малых озерах (см. табл. 1). В центральной части Онежского озера за весь период наблюдений их концентрация изменялась в пределах 0,25 – 0,61 мг/л и составляла в среднем за год 0,35 мг/л. В оз. Ладожском наибольшее количество липидов было выявлено весной (0,40 мг/л). В целом количество липидов в Ладожском озере согласуется с данными для Онежского озера.

Таблица – Количественное содержание автохтонного и аллохтонного ОВ в больших и малых озерах Карелии и концентрация в них углеводов, липидов и белков.

Компонент	Малые озера	Онежское озеро	Ладожское озеро
Содержание автохтонного и аллохтонного ОВ			
Растворенное автохтонное	1,8 – 9,6 (5,6)	2,8 – 7,6 (5,2)	5,0 – 8,4 (7,2)
Общее автохтонное ОВ	3,0 – 19,6 (7,6)	3,0 – 7,8 (5,6)	6,0 – 10,2 (7,8)
Аллохтонное ОВ	0,4 – 51,8 (14,2)	5,0 – 23,2 (9,8)	7,8 – 13,2 (9,4)
Углеводы			
Общие	1,2 – 11,0 (3,7)	0,7 – 5,5 (3,1)	1,2 – 4,5 (3,0)
Свободные	0,4 – 4,5 (2,2)	0,7 – 2,7 (1,8)	1,3 – 2,9 (1,7)
Связанные	0,0 – 3,9 (0,9)	0,0 – 2,4 (0,7)	0,1 – 0,9 (0,5)
Во взвеси	0,0 – 6,3 (0,7)	0,0 – 2,4 (0,6)	0,2 – 2,2 (0,7)
Липиды			
Общие	0,10 – 0,97 (0,31)	0,03 – 0,61 (0,29)	0,07 – 0,51 (0,23)
Белки			
Общие	0,10 – 0,92 (0,27)	0,05 – 0,55 (0,18)	0,05 – 0,16 (0,11)

Примечание: \* – среднее значение

Полученные данные по количеству липидов в составе ОВ также отражают особенности функционирования фитопланктона по сезонам года. Наибольшее содержание липидов отмечалось в исследованных водоемах в весенний и летний периоды, что связано с увеличением биомассы диатомового планктона именно в эти сезоны [6,7]. Что касается распределения липидов по объектам, то наименьшая их доля отмечается в высокогумусных водоемах, а наибольшая – в олигогумусных олиготрофных озерах с высокой долей автохтонного ОВ и в составе автохтонного ОВ содержание липидов уже достигает 6,0–14 %.

Концентрация белков в малых водоемах Карелии изменялась в пределах 0,10–0,92 мг/л (в среднем 0,27). В больших стратифицированных озерах Ладожском и Онежском, содержание белков варьировало от 0,06 до 0,52 мг/л (в среднем 0,32 мг/л). Их доля от общего количества ОВ (по ХПК) в озерах составляет 1,4 %, а в составе автохтонного ОВ – 3,4%. Как и в случае с липидами, не отмечается связи содержания белков с гумусностью воды, что дает основание полагать, что белки в поверхностных водах находятся преимущественно в составе автохтонного ОВ.

На основе методики разделения ОВ на автохтонную и аллохтонную составляющие был установлен его состав в Онежском озере (центральном плесе, Петрозаводской губе) в осенний период 2016 г. Содержание ОВ в природных водах рассчитывалось по ХПК (ОВ=ХПК\*0,375\*2,1).

Согласно рис. 3 следует, что основным его компонентом являются гумусовые вещества (в Петрозаводской губе – 73%, в центральном плесе – 63%). На долю общих углеводов приходится в Петрозаводской губе 10%, в центральном плесе – 19%. Значительно меньше представлены липиды (0,8%) и белки (0,4%) (см. рис.3). На другие компоненты ОВ приходится около 16 %. К ним относятся свободные аминокислоты, нуклеиновые кислоты, мочевины, летучие органические соединения и другие.

В автохтонном ОВ определено содержание свободных углеводов в Петрозаводской губе – 43%, в центральном плесе – 33 %, а белков и липидов по 2% соответственно.

Аллохтонное ОВ в основном представлено гумусовыми веществами (в Петрозаводской губе – 91%, в центральной плесе – 98%). В состав гумусовых веществ входят связанные углеводы и их доля весьма незначительна (в Петрозаводской губе – 2%, в центральной плесе – 7 %).

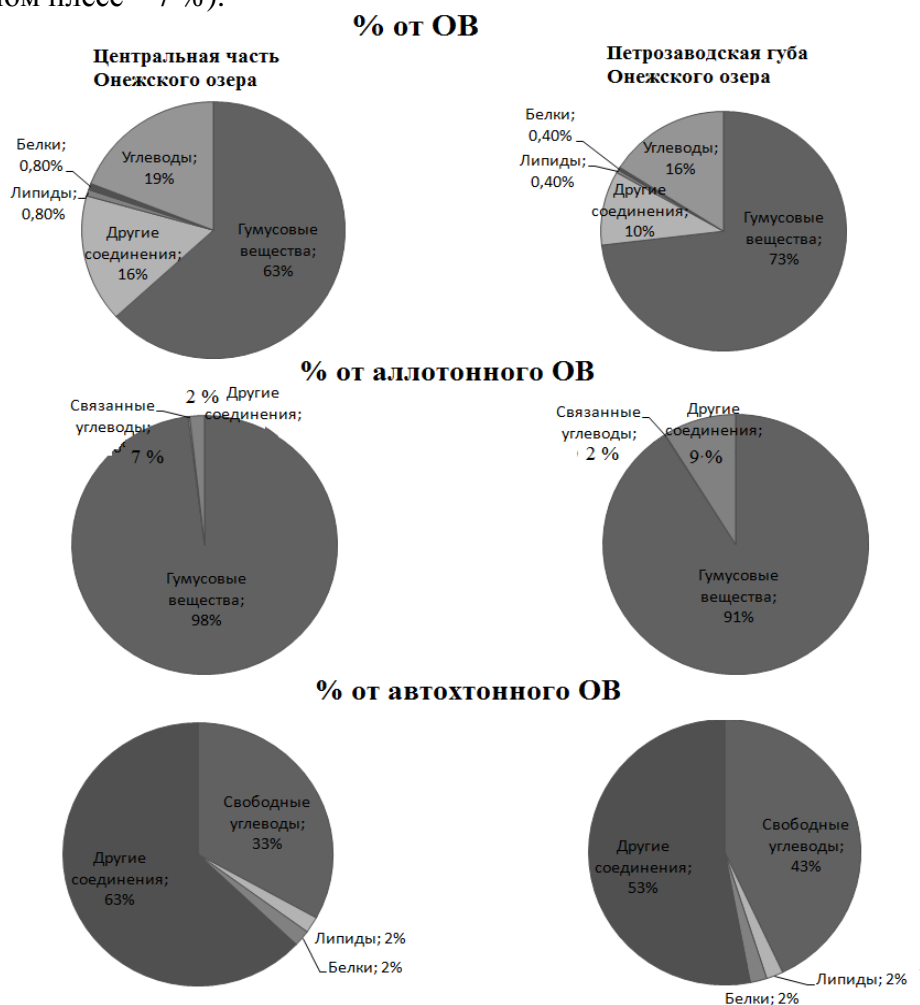


Рис. 3 – Доля лабильных компонентов и гумусовых веществ от общего, автохтонного и аллохтонного органического вещества в центральной плесе и Петрозаводской губе Онежского озера в осенний период 2016 г.

Автохтонное ОВ в поверхностных водах Карелии, также как углеводы, липиды и белки, характеризуются довольно малой изменчивостью их содержания, поскольку все исследованные водоемы находятся в одной климатической зоне и продукционно-деструкционные процессы в них протекают с одинаковой интенсивностью. Единственное, что придает отличие водным объектам Карелии, это поступление в них аллохтонного ОВ, содержание которого изменяется в широких пределах.

### Литература

1. Басова М.М. Жирнокислотный состав липидов микроводорослей. – Севастополь: ИнБЮМ, 2003. – 34 с.
2. Зобкова М.В., Ефремова Т.А., Лозовик П.А., Сабылина А.В. Органическое вещество и его компоненты в поверхностных водах гумидной зоны // Успехи современного естествознания. – 2015. – № 12. – С. 115-120.
3. Лозовик П.А., Ефремова Т.А., Сабылина А.В. Количественное определение содержания углеводов и липидов в поверхностных водах // Вестник МГОУ. – 2013. – №3. – С. 57-62.

4. Лозовик П.А., Мусатова М.В. Методика разделения органического вещества природных вод адсорбцией на диэтиламиноэтилцеллюлозе на автохтонную и аллохтонную составляющие // Вестник МГОУ. Серия «Естественные науки». – 2013. – № 3. – С. 63-68.
5. Руководство по современным биохимическим методам исследования водных экосистем, перспективных для промысла и марикультуры. – М.: ВНИРО, 2004. – 123 с.
6. Тимакова Т. М., Сабылина А. В., Полякова Т. Н., Сярки М. Т., Теканова Е. В., Чекрыжева Т. А. Современное состояние экосистемы Онежского озера и тенденции ее изменения за последние десятилетия // Водные проблемы Севера и пути их решения. Тр. Карельского научного центра РАН. –2011. –№ 4. – С. 42-49.
7. Чекрыжева Т. А. Фитопланктон как компонент биоресурсной базы озера // Биоресурсы Онежского озера. – Петрозаводск, 2008. – С. 24-36.



## ХАРАКТЕРИСТИКА АВТОХТОННОГО И АЛЛОХТОННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИХ ОТЛИЧИТЕЛЬНЫХ ПРИЗНАКОВ

Зобкова М.В.

*Институт водных проблем Севера КарНЦ РАН, г. Петрозаводск, Россия*

*e-mail: rincalika21@yandex.ru*

**Аннотация.** Установлено, что основное отличие исследованных водоемов связано с различным содержанием в них аллохтонного ОВ, в то время как автохтонного изменяется незначительно. Впервые установлены значения отличительных признаков автохтонного и аллохтонного ОВ: по отношению ПО/ХПК,  $C_{\text{орг}}/N_{\text{орг}}$ , светопоглощению, константам скорости трансформации, элементному составу, электрохимической валентности углерода, отношению  $C_{\text{орг}}/\text{ХПК}$ , формам фосфора и калорийности. Показано, что указанные отличительные признаки автохтонного и аллохтонного ОВ позволяют судить об их соотношении только на качественном уровне, и они не могут быть использованы для количественной оценки содержания составляющих ОВ.

**Ключевые слова:** автохтонное и аллохтонное органическое вещество, отличительные признаки, элементный состав

## CHARACTERISTICS OF AUTOCHTHONOUS AND ALLOCHTHONOUS ORGANIC MATTER IN NATURAL WATER USING THEIR DISTINCTIVE FEATURES

Zobkova M.V.

*Northern Water Problems Institute, Karelian research center of RAS, Petrozavodsk, Russia*

*e-mail: rincalika21@yandex.ru*

**Abstract.** The quantitative composition of autochthonous and allochthonous organic matter (OM) in surface water of Karelian lakes was presented. The main difference of investigated reservoirs was associated with different content of allochthonous OM, while autochthonous OM was stable. For the first time, the values of distinctive features of autochthonous and allochthonous OM was found: the correlation of  $\text{COD}_{\text{Mn}}/\text{COD}_{\text{Cr}}$ ,  $C_{\text{org}}/N_{\text{org}}$ , light absorption, transformation rate constant, elemental composition, chemical valence of carbon, correlation of  $C_{\text{org}}/\text{COD}_{\text{Cr}}$ , phosphorus form and calorific capacity were determined. These distinctive features allow to estimate their relationship only on the qualitative level, and they can't be used for quantification the autochthonous and allochthonous OM.

**Keywords:** autochthonous and allochthonous organic matter, distinctive features, elemental composition

Органическое вещество (ОВ) природных вод является неотъемлемой частью водных объектов и представляет собой сложную смесь из огромного числа индивидуальных соединений различного происхождения и строения, количество которых в воде может значительно различаться. ОВ образующееся в самом водоеме в результате протекания продукционно-деструкционных процессов называют автохтонным, а поступающее с водосборной территории с природным ОВ и со сточными водами – аллохтонным. Первое представлено биохимически легкоокисляемыми соединениями: углеводами, липидами, белками, нуклеиновыми кислотами и др., а природное аллохтонное – гумусовыми веществами. Химические соединения, относящиеся к автохтонному ОВ, имеют в основном алифатическую структуру строения, а гумусовые вещества – конденсированную ароматическую структуру, как и ОВ высших наземных растений. Исследование автохтонного и аллохтонного ОВ хоть и связано с большими трудностями является актуальной задачей, поскольку они играют важную роль в формировании химического состава воды и в функционировании водных экосистем.

Для характеристики автохтонного и аллохтонного ОВ в гидрохимической практике широко используются их отличительные признаки [10]:

1. по отношению перманганатной окисляемости к бихроматной (для автохтонного ОВ ПО/БО ниже, чем для аллохтонного);
2. по соотношению органического углерода и азота (для автохтонного ОВ  $C_{\text{орг}}/N_{\text{орг}}$  ниже, чем для аллохтонного);

3. по светопоглощению в видимой и УФ области спектра (автохтонное ОВ – светлое, а аллохтонное – темное);
4. по способности к биохимическому окислению (автохтонное ОВ – легкоокисляемое, а аллохтонное – трудноокисляемое).

В связи с этим встал вопрос о возможности применения перечисленных отличительных признаков для количественной оценки содержания автохтонного и аллохтонного ОВ в природных водах.

В 2012 – 2016 гг. было проведено исследование содержания автохтонного и аллохтонного ОВ на 31 разнотипных водных объектах гумидной зоны. Исследованные водные объекты отличаются друг от друга по гумусности и уровню трофии, согласно классификации П.А. Лозовика [5]. Так, среди озер выделяются олигогумусные (Урозеро, Урос, Вендюрское, Валгомозеро, Святозеро, центральная часть и Ивановские острова Онежского озера), мезогумусные (Яндомозеро, Сямозеро, Крошнозеро, Ладожское, центральная часть и губа Камалахта оз. Каменное, Петрозаводская и Кондопожская губы Онежского озера), мезополигумусные (Шотозеро, Вегарусъярви, Салонъярви) и полигумусные (Верхнее). В зависимости от уровня трофии исследованные объекты подразделяли на олиготрофные (Урозеро, Урос, центральная часть и губа Камалахта оз. Каменное, центральная часть и Ивановские острова Онежского озера) мезотрофные (Вендюрское, Валгомозеро, Яндомозеро, Сямозеро, Шотозеро, Ладожское, Петрозаводская губа Онежского озера), эвтрофные (Святозеро, Крошнозеро), ацидотрофные (Вегарусъярви, Салонъярви, Верхнее).

Для количественной оценки содержания автохтонного и аллохтонного ОВ была разработана физико-химическая методика, основанная на разделении ОВ природных вод на составляющие адсорбцией на диэтиламиноэтилцеллюлозе (ДЭАЭ-целлюлоза) в динамическом режиме [8]. Специально подобранные условия и режим адсорбции способствуют успешному разделению и последующей количественной оценке автохтонного и аллохтонного ОВ. Количественный химический анализ  $R_{\text{общ}}$ ,  $N_{\text{орг}}$ , а также косвенных показателей содержания ОВ (перманганатной окисляемости (ПО), химического потребления кислорода (ХПК) и цветности (ЦВ)) проводился по аттестованным методикам [9]. Определение органического углерода осуществлялось УФ-персульфатным окислением в системе непрерывного газового потока [2], а интегральная интенсивность ( $J_{\text{инт}}$ ) определялась в видимой (400–700 нм) и УФ (200–400 нм) областях спектра по методике [6].

Данные статистической обработки содержания автохтонного и аллохтонного ОВ представлены в табл. 1. Содержание общего автохтонного ОВ варьировало от 1,5 до 9,8 (в среднем  $3,5 \pm 1,3$  мгС/л) (по ХПК), а аллохтонного – от 0,2 до 25,9 мгС/л (в среднем  $6,8 \pm 4,9$  мгС/л). Содержание растворенного автохтонного ОВ изменялось в узких пределах (1,1–5,4 мгС/л) и в среднем составляло  $2,9 \pm 0,9$  мгС/л, это связано с тем, что все исследованные водоемы находятся в одной климатической зоне и продукционно-деструкционные процессы протекают на одном уровне. Что касается взвешенной формы автохтонного ОВ то она оказывает значительное влияние на общее содержание автохтонного ОВ только в эвтрофных водоемах в периоды цветения воды.

Если сравнить данные по содержанию автохтонного и аллохтонного ОВ, то видно, что основная его изменчивость характерна для аллохтонного ОВ, что связано с различной заболоченностью водосборных территорий исследованных объектов, в то время как содержание автохтонного практически не меняется (рис. 1).

Помимо прямого определения автохтонного и аллохтонного ОВ в исследованных водных объектах также осуществлялась его характеристика по качественным отличительным признакам: отношению ПО/ХПК,  $S_{\text{орг}}/N_{\text{орг}}$ , и по интегральной интенсивности ( $J_{\text{инт}}$ ) к ХПК в видимой ( $(J_{\text{инт}})_{\text{вид}}/\text{ХПК}$ ) и УФ областях спектра ( $(J_{\text{инт}})_{\text{УФ}}/\text{ХПК}$ ). Анализ всех указанных признаков показал, что они изменялись в широких пределах: ПО/ХПК – 0,23–0,66,  $S_{\text{орг}}/N_{\text{орг}}$  – 9–56, а  $(J_{\text{инт}})_{\text{вид}}/\text{ХПК}$  – 1,4–12,0, а  $(J_{\text{инт}})_{\text{УФ}}/\text{ХПК}$  –

271–474. Анализ зависимостей за многолетний период (2012–2016 гг.) между указанными отношениями и долей автохтонного ОВ, установленной по адсорбции, показал отсутствие значимой корреляции ( $r = 0,38–0,50$ ) (рис. 2). Однако, краевые значения полученных отношений довольно точно отражают отличительные признаки автохтонного и аллохтонного ОВ (табл. 2). Так, для автохтонного ОВ значение  $PO/XPK$  составляло 0,29;  $C_{орг}:N_{орг} = 9,0$ ;  $(J_{инт})_{вид}/XPK = 0,9$ ;  $(J_{инт})_{уф}/XPK = 259,0$  а для аллохтонного – 0,53; 40; 7,9 и 425,0 соответственно.

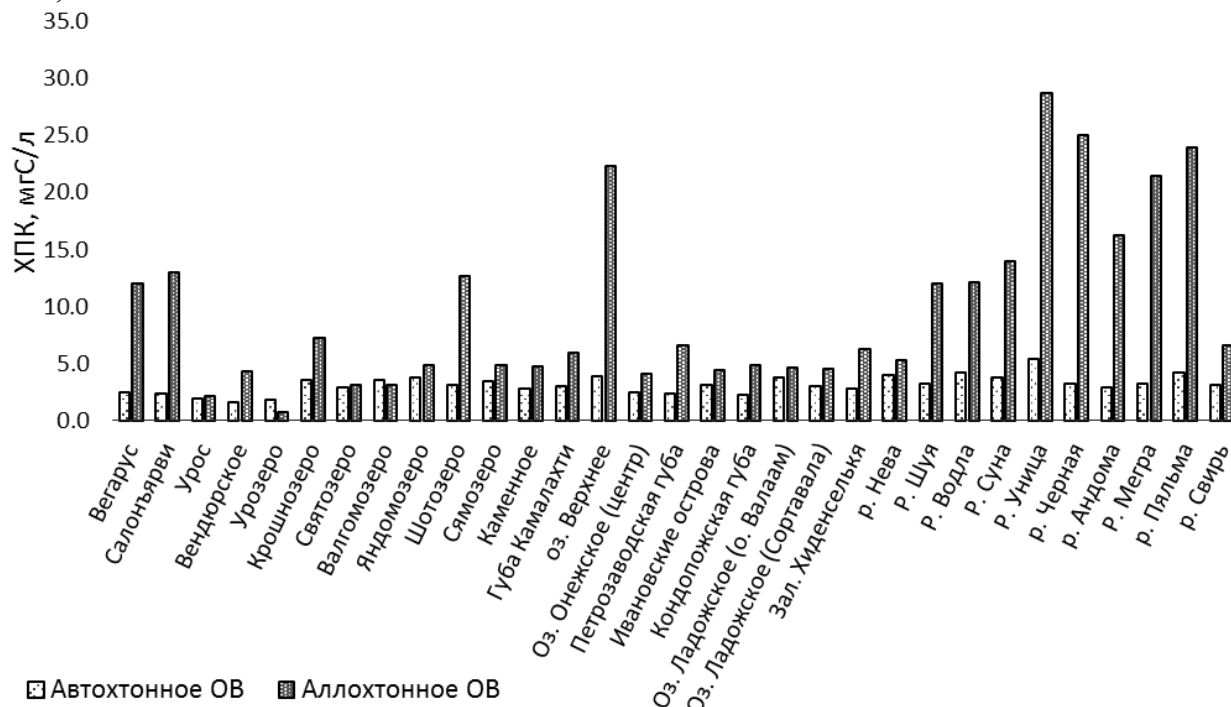


Рис. 1 – Среднее содержание растворенного автохтонного и аллохтонного ОВ в водных объектах Карелии в 2012–2016 гг.

Что касается еще одного отличительного признака, способности к биохимическому окислению, то для проверки возможности его применения для количественной оценки содержания автохтонного и аллохтонного ОВ использовались константы скорости трансформации автохтонного ( $k_{авт}$ ) и аллохтонного ОВ ( $k_{алл}$ ), которые для периода открытой воды составляют  $0,0130$  и  $0,0013$  сутки<sup>-1</sup> соответственно, а для зимнего –  $k_{авт} = 0,007$ , и  $k_{алл} = 0,0007$  сутки<sup>-1</sup> [7]. Как видно константа скорости трансформации автохтонного ОВ 10 раз выше, чем аллохтонного, это подтверждает, что автохтонное ОВ – биохимически легкоокисляемое, а аллохтонное – трудноокисляемое. С помощью полученных фиксированных значений  $k_{алл}$  и  $k_{авт}$  убыли вычислены доли автохтонного ОВ ( $\rho_{авт\ кин}$ ) согласно формуле:  $\rho_{авт\ кин} = \frac{\rho K - k_{алл}}{k_{авт} - k_{алл}}$ , где  $\rho$  – доля БПК<sub>полн</sub> от  $XPK_{исх}$ ,  $K$  – константа скорости потребления кислорода. Величины БПК<sub>полн</sub> и  $K$  были установлены по кинетике БПК. Обработка данных по всем объектам исследований показала, что практически отсутствует линейная корреляция между долей автохтонного ОВ установленной по кинетическим параметрам ( $\rho_{авт\ кин}$ ) и по адсорбции ( $\rho_{авт}$ ), при этом коэффициент корреляции ( $r$ ) составил  $0,42$  (рис. 3).

Таким образом проверка пяти отличительных признаков показала, что они не могут быть использованы для оценки содержания автохтонного и аллохтонного ОВ [3]. В тоже время они позволяют судить о преобладании той или иной составляющей ОВ на качественном уровне. Это связано с тем, что ОВ природных вод, являясь вовлеченным в различные внутриводоемные процессы, постоянно трансформируется, в результате чего, меняется его состав и свойства.

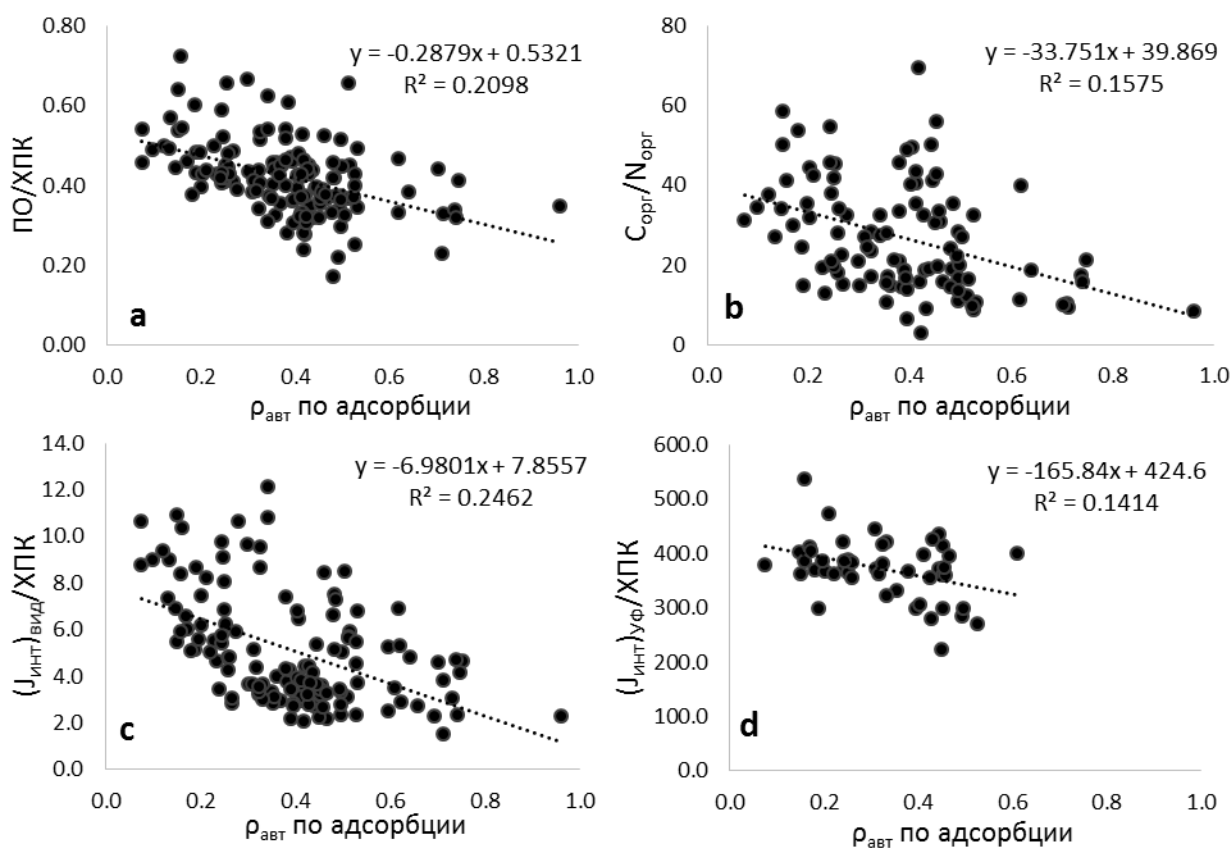


Рис. 2 – Зависимость ПО/ХПК (а),  $C_{\text{орг}}/N_{\text{орг}}$  (б),  $(J_{\text{инт}})_{\text{вид}}/\text{ХПК}$  (с) и  $(J_{\text{инт}})_{\text{УФ}}/\text{ХПК}$  (д) для образцов воды от доли автохтонного ОВ, полученной по адсорбции

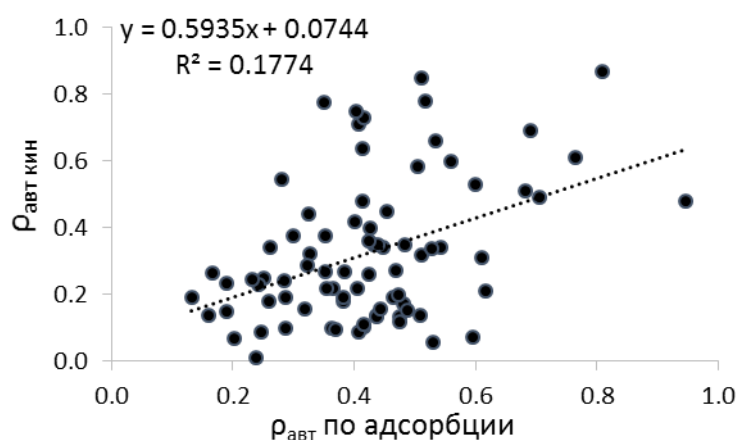


Рис. 3 – Зависимость доли автохтонного ОВ по кинетическим параметрам от  $\rho_{\text{авт}}$  по адсорбции

В ходе исследования автохтонного и аллохтонного ОВ был изучен их элементный состав, для этого использовался расчетно-аналитический метод [4] и данные по ХПК,  $C_{\text{орг}}$  и  $N_{\text{орг}}$ . Для установления элементного состава автохтонного ОВ исследовали воду после адсорбции, а аллохтонного – после его десорбции щелочным раствором с ДЭАЭ-целлюлозы. Проведенные исследования позволили установить новые отличительные признаки составляющих ОВ: элементный состав, электрохимическую валентность углерода (ЭВ) и отношение  $C_{\text{орг}}/\text{ХПК}$ . Выявлено, что в автохтонном ОВ выше содержание С, N, H, но меньше O, чем в аллохтонном (см. табл. 2). Аллохтонное ОВ является более окисленным и окисленным, чем автохтонное ОВ. Автохтонное ОВ имеет более низкое отношение  $C_{\text{орг}}/\text{ХПК}$ , чем автохтонное (в среднем 0,397 и 0,294 соответственно). Для аллохтонного ОВ характерны большие значения электрохимической валентности углерода (ЭВ), в среднем +0,2, чем для автохтонного ОВ (ЭВ = -1,2).

Исследование содержания и распределения различных форм фосфора в составе автохтонного и аллохтонного ОВ показало, что большая часть фосфора находится в составе гумусовых веществ в виде железо-связанного фосфора ( $P_{Fe-связ}$ ), (в среднем 53% от  $P_{общ}$ ), тогда как в автохтонном присутствует органический фосфор (в среднем 20% от  $P_{общ}$ ).

Используя данные по ХПК и содержанию  $N_{орг}$ , вычисляли также калорийность автохтонного и аллохтонного ОВ исследованных разнотипных водных объектов в 2016 г. Расчет полной калорийности ( $Q$ ) вели по Э. С. Бикбулатову [1] по следующей формуле:  $Q = 3,3 \cdot ХПК + 15 \cdot N_{орг}$ , где  $N_{орг}$  – концентрация  $N_{орг}$  (мг/л), ХПК – химическое потребление кислорода воды (мгО/л),  $Q$  – калорийность, ккал/г. Калорийность автохтонного ОВ рассчитывали в воде после проведения адсорбции, а аллохтонного в растворе выделенных гумусовых веществ.

Калорийность ОВ исследованных объектов изменялась в широких пределах от 57,4 до 224,8 ккал/г, увеличиваясь от олигогумусных к высокогумусным водоемам. Калорийность автохтонного ОВ ( $Q_{авт}$ ) была невысокой (в среднем 31,5 ккал/г) и варьировала от 18,9 до 48,4 ккал/г, вне зависимости от гумусности воды. В то же время калорийность аллохтонного ОВ ( $Q_{алл}$ ) была значительно выше, чем автохтонного (в среднем 110,1 ккал/г) с высокими пределами колебаний от 33,3 до 177,7 ккал/г, а ее величина зависела от содержания гумусовых веществ в воде. Это подтверждается высокой зависимостью калорийности аллохтонного ОВ от гумусности воды (рис. 4). Соотношение  $Q_{алл}/Q_{авт}$  изменялось от 2:1 до 5:1 и в среднем составляло 3:1. Как видно из полученных данных,  $Q_{авт}$  остается довольно постоянной, а основное отличие водных объектов по калорийности заключается в различной калорийности аллохтонного ОВ.

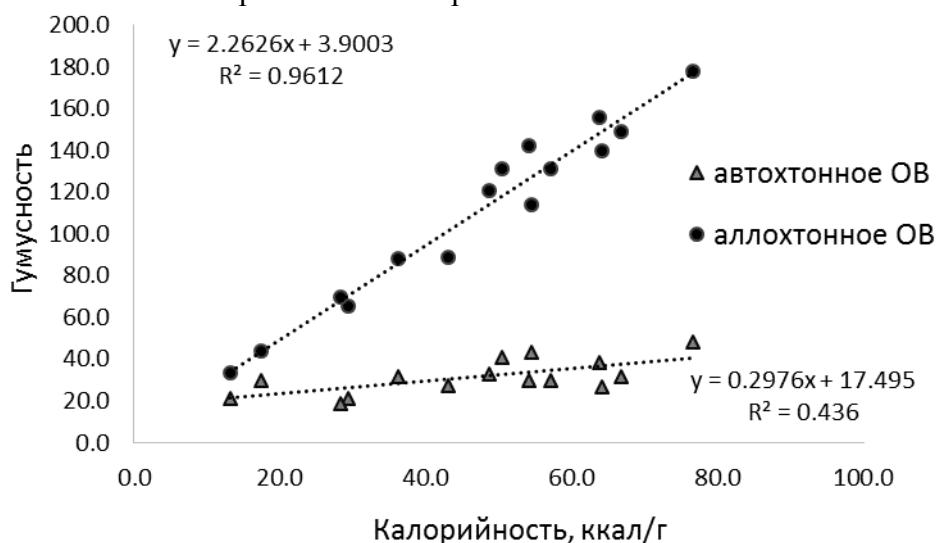


Рис. 4 – Зависимость калорийности автохтонного и аллохтонного ОВ от гумусности

Таким образом, в ходе проведенных исследований установлено, что основное отличие водных объектов гумидной зоны заключается в различном содержании в них аллохтонного ОВ при малой изменчивости количества автохтонного. Исследование автохтонного и аллохтонного ОВ позволило выявить значения 13 отличительных признаков: отношение  $PO/ХПК$ ,  $C_{орг}:N_{орг}$ ,  $(J_{инт})_{вид}/ХПК$ ,  $(J_{инт})_{уф}/ХПК$ ,  $C_{орг}/ХПК$ , константы скорости трансформации, элементный состав (С, Н, N, O), различные формы фосфора и калорийность, которые позволяют характеризовать составляющие ОВ природных вод на качественном уровне. Однако не могут быть использованы для количественной оценки автохтонного и аллохтонного ОВ.

**Литература**

1. Бикбулатов Э.С. Биоэлементы и их трансформация в водных экосистемах. – Рыбинск, 2009. – 209 с.
2. Зобков М.Б., Зобкова М.В. «Устройство для определения органического углерода в воде с фотохимическим персульфатным окислением в системе непрерывного газового потока и ИК-Фурье спектрометрическим детектированием» // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2015. – № 8. – С. 10-15.
3. Зобкова М. В., Ефремова Т. А., Лозовик П. А., Сабылина А. В. Органическое вещество и его компоненты в поверхностных водах гумидной зоны. // Успехи современного естествознания. – 2015. – № 12. – С. 115-120.
4. Лозовик П.А. Расчетно-аналитический метод оценки содержания и элементного состава органического вещества природных вод // Журнал аналитической химии. – 2006. – №6. – Т. 61. – С. 592-597.
5. Лозовик П.А. Геохимическая классификация поверхностных вод гумидной зоны на основе их кислотно-основного равновесия // Водные ресурсы. – 2013. – Т. 40. – № 6. – С. 583-593.
6. Лозовик П.А. Определение прозрачности, цветности и мутности воды по интегральной интенсивности поглощения света в видимой области спектра. // Вестник МГОУ. Серия «Естественные науки». – 2013. – № 4. – С. 59-66.
7. Лозовик П.А. Продукция и деструкция органического вещества в водных объектах по кинетической модели его трансформации в природных водах // Материалы Всероссийской научной конференции «Водная стихия: опасности, возможности и прогнозирования, управления и предотвращения угроз». Новочеркасск. – 2013. – С. 348-355.
8. Лозовик П.А., Мусатова М.В. Методика разделения органического вещества природных вод адсорбцией на диэтиламиноэтилцеллюлозе на автохтонную и аллохтонную составляющие // Вестник МГОУ. Серия «Естественные науки». – 2013. – № 3. – С. 63-68.
9. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши. Часть 1 / Под ред. Л.В. Боевой. – Ростов-на-Дону: «НОК», 2009. – 1044 с.
10. Скопинцев Б. А., Гончарова И. А. Использование значений отношений различных показателей органического вещества природных вод для его качественной оценки. // Современные проблемы региональной и прикладной гидрохимии. – Л.: Наука, 1987. – С. 95-117.

Таблица 1 – Статистические показатели содержания автохтонного и аллохтонного ОВ в исследованных объектах в 2012 – 2016 гг.

Параметры	Общее автохтонное ОВ	Растворенное автохтонное ОВ	Аллохтонное ОВ	ρ <sub>алл</sub>	ρ <sub>авт</sub>
	мгО/л				
Минимальное	4,0	2,9	0,4	0,05	0,12
Максимальное	26,1	14,3	69,0	0,88	0,95
Среднее ариф.	9,3	7,7	18,1	0,61	0,39
Стандартное	3,4	2,4	13,1	0,15	0,15
Первый квартиль	7,0	5,9	10,4	0,53	0,29
Третий квартиль	10,5	9,5	24,1	0,71	0,46
Медиана	8,7	7,6	12,9	0,62	0,40

Примечание: число проб (n) – 135.

Таблица 2 – Значения отличительных признаков автохтонного и аллохтонного ОВ

Параметр	Автохтонное ОВ	Аллохтонное ОВ
ПО/ХПК	0,29	0,53
$S_{орг}/N_{орг}$	9	40
$(J_{инт})_{вид}/ХПК$	0,9	7,9
$(J_{инт})_{уф}/ХПК$	259	425
$k, сутки^{-1} (t=20^{\circ}C)$	0,0130	0,0013
Элементный состав, %	С	62
	Н	11
	О	27
	N	3,6
ЭВ	-1,2	+0,2
$S_{орг}/ХПК$	0,294	0,397
Фосфор	$P_{орг} (20\% \text{ от } P_{общ})$	$P_{Fe-связ} (53\% \text{ от } P_{общ})$
Калорийность, ккал/г	37,4	110,1

## О ВОЗМОЖНОСТИ МНОГОЛЕТНЕГО ПРОГНОЗА ВОДНОГО И ГИДРОХИМИЧЕСКОГО СТОКОВ СРЕДНИХ И МАЛЫХ РЕК

Кирста Ю.Б.<sup>1,2</sup>, Пузанов А.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Институт водных и экологических проблем СО РАН, г. Барнаул, Россия*

<sup>2</sup> *Алтайский государственный технический университет  
им. И.И. Ползунова, г. Барнаул, Россия*

*e-mail: kirsta@iwep.ru*

**Аннотация.** Предложен комплекс универсальных балансовых моделей для многолетнего прогноза водного и гидрохимического стоков средних и малых рек. Для его выполнения используются прогностические площадные оценки многолетних изменений месячных осадков и температур воздуха в пределах 33-летних фаз векового климатического цикла России. Эти оценки выполняются с помощью разработанной модели агроэкосистем и климатических трендов через решение обратной математической задачи по метеорологическим данным и сведениям государственной статистики об урожаях зерновых. При подстановке в модели значения метеорологических факторов должны нормироваться на их среднемноголетние величины. В моделях также используется картографическая информация о ландшафтной структуре и рельефе речных бассейнов.

**Ключевые слова:** речной сток, гидрохимический сток, моделирование, многолетний прогноз, региональный климат.

## ON THE POSSIBILITY OF MULTI-YEAR FORECAST FOR WATER AND HYDROCHEMICAL RUNOFF OF MID-SIZE AND SMALL RIVERS

Kirsta Y.B.<sup>1,2</sup>, Puzanov A.V.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Institute for Water and Environmental Problems SB RAS, Barnaul, Russia*

<sup>2</sup> *Altai State Technical University, Barnaul, Russia*

*e-mail: kirsta@iwep.ru*

**Abstract.** The complex of universal balance models is proposed to carry out a multi-year forecast for water and hydrochemical runoff of mid-size and small rivers. To forecast we apply the prognostic areal assessments for multi-year changes of monthly precipitation and air temperature within 33-year phases of secular climatic cycle in Russia. These assessments are performed by the use of developed model of agroecosystems and climatic trends via solving the inverse mathematical problem based on climatic data and state crop statistics. When being substituted in the models, the values of meteorological factors should be normalized to their long-term averages. The models therewith use the cartographical information on both landscape structures and relief of river basins.

**Keywords:** river runoff, hydrochemical runoff, modeling, multi-year forecast, regional climate

**Введение.** Системный анализ влияния наземной растительности и человека на региональный климат показал, что динамика осадков и температур воздуха подчиняется определенным статистическим закономерностям [2]. Эта динамика вписана в известные вековые климатические циклы, включающие по три 33-летние фазы. На территории России вековой цикл начался с момента организации новой социальной системы в 1917 г., и его фазы охватывают 1918–1950, 1951–1983 и 1984–2020 гг., последняя из которых несколько больше предыдущих. Нами также разработана прогностическая модель многолетней динамики агроэкосистем и климатических трендов [2, 7], которая описывает структурно-функциональную организацию агроэкосистем с теоретически наилучшей точностью. Это позволило через решение обратной задачи по наблюдаемым урожаям зерновых, зависящих от площадных характеристик осадков и температуры воздуха, восстанавливать и количественно оценивать региональные тренды этих факторов. Расчет климатических трендов может выполняться для значительно различающихся по площадям территорий континентального климата – от районов, областей, федеральных округов и до стран в целом (например, России и США) [3, 4, 7]. Определение характеристик климатических трендов в пределах отдельных 33-летних фаз как природно обусловленных периодов климатических оценок позволило также сделать вывод о сохранении в каждой фазе конкретных среднемноголетних значений как у месячных осадков, так и среднемесячных температур воздуха [4]. Подобная стабилизация означает возможность



прогноза межгодовой динамики данных факторов, в частности, для текущей климатической фазы 1984-2020 гг.

**Материалы и метод прогноза.** Анализ показал, что традиционное описание многолетних изменений температур воздуха и осадков как их увеличение или уменьшение на некоторую постоянную величину является приближенным и вносит значительную ошибку в прогнозы. Нами найдено более адекватное описание климатических трендов при условии, что изменения месячных значений температур воздуха отдельно для холодного и теплого периодов года, а также осадков, характеризуются в процентах от их среднемноголетних месячных величин [2, 7]. Именно такое описание обеспечило теоретически наилучшую точность указанной модели урожайности агроэкосистем и климатических трендов.

Полученные уравнения для климатических трендов адекватно и однозначным образом позволяют прогнозировать многолетние изменения климатических характеристик в пределах 33-летних фаз векового цикла. Среднемноголетние значения среднемесячных температур воздуха  $T$  и месячных осадков  $P$  для каждого из 12 месяцев года на прогнозируемый период времени находятся по формулам:

$$\bar{T} = c_1 \bar{T}_{\text{наб}} \text{ для } T < 0^\circ\text{C}, \quad \bar{T} = c_2 \bar{T}_{\text{наб}} \text{ для } T \geq 0^\circ\text{C}, \quad \bar{P} = c_3 \bar{P}_{\text{наб}} \quad (1)$$

где  $\bar{T}, \bar{P}$  – прогнозируемые среднемноголетние значения  $T$  ( $^\circ\text{C}$ ) и  $P$  (мм);  $\bar{T}_{\text{наб}}, \bar{P}_{\text{наб}}$  – среднемноголетние значения  $T$  и  $P$  за период наблюдений;  $c_1, c_2, c_3$  – пропорциональный сдвиг среднемноголетних значений соответствующих месячных климатических характеристик в прогнозируемом периоде времени относительно периода наблюдений. В свою очередь, климатические тренды для 33-летних фаз определяются уравнениями:

$$T = \bar{T} \left[ 1 + a_1 \left( k - \frac{N}{2} \right) \right] \text{ для } T < 0, \quad T = \bar{T} \left[ 1 + a_2 \left( k - \frac{N}{2} \right) \right] \text{ для } T \geq 0, \quad P = \bar{P} \left[ 1 + a_3 \left( k - \frac{N}{2} \right) \right], \quad (2)$$

где  $T$  – среднемесячная температура воздуха,  $^\circ\text{C}$ ;  $P$  – месячные осадки, мм;  $a_1, a_2, a_3$  – тренды, характеризуемые долей (процентами) ежегодного увеличения/уменьшения месячных значений температур воздуха для холодного ( $T < 0^\circ\text{C}$ ), теплого ( $T \geq 0^\circ\text{C}$ ) периодов и осадков соответственно;  $k$  – порядковый номер года в рассматриваемой 33-летней фазе,  $k = 1, \dots, N$ ;  $N$  – общее число рассматриваемых лет. На территории России системой «растительность-человек» в каждой ее 33-летней фазе стабилизируются только сдвиги трендовых прямых  $c_1, c_2, c_3$ . Эти сдвиги, найденные при помощи указанной выше модели агроэкосистем (через решение обратной задачи по статистическим данным об урожаях зерновых на характеризуемых территориях), используются для прогноза климатических изменений. Прогноз осуществляется при нулевых значениях климатических трендов, которые не прогнозируются из-за их нестабильности в пределах 33-летних фаз столетнего цикла [3, 4]. Очевидно, что параметры уравнений (1) и (2) несложно определить и непосредственно по данным метеорологических станций при условии, что они достаточно полно охватывают всю исследуемую территорию.

Нами также разработан комплекс универсальных балансовых моделей сезонной и многолетней динамики водного и гидрохимического стоков для средних и малых рек. Комплекс включает модель водного стока и семь моделей гидрохимического стока ( $\text{NO}_2^-, \text{NO}_3^-, \text{NH}_4^+, \text{PO}_4^{3-}$ , ионов, общего растворенного железа, взвешенного вещества). Полученные для всех моделей стоков известные критерии  $\text{RSR} < 0.60$  и  $\text{NSE} > 0.65$  означают их хорошее и очень хорошее качество (см., например, [1, 6]).

Разработка моделей осуществлялась на примере более 30 рек Алтае-Саянской горной страны по данным Управления по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды о водном (~5000 значений) и гидрохимическом (~10000) стоках, осадках и температурах воздуха по 11 реперным метеостанциям. Температуры воздуха и осадки характеризовались нами через доли/проценты от их среднемноголетних месячных значений как указано выше. Помимо этих данных использовалась картографическая информация о рельефе и ландшафтной структуре бассейнов, в том числе площадь и

средняя высота отдельных ландшафтов в каждом из рассмотренных бассейнов, площади пашни, уклоны бассейнов и высоты их замыкающих створов, длины речных русел (от истока до створа). Весь картографический материал обрабатывался в программной среде ArcGIS 9.2 с модулем 3D Analyst.

Внутригодовая и межгодовая динамика водного и гидрохимического стоков рассчитывалась по четырем гидрологическим периодам/сезонам: первый (зимняя межень, XII-III месяцы), второй (весенне-летнее половодье, IV-VI), третий (летняя межень, VII-VIII), четвертый (осенняя межень с возможными паводками при сильных дождях, IX-XI). Для учета ландшафтной структуры бассейнов была выполнена типизация ландшафтных выделов, отражающая условия формирования речных стоков, в том числе высотную и структурно-ярусную неоднородность территории. Нами выделено 12 типологических групп геосистем и отдельно 13-я для аквальных ландшафтов, имеющих незначительную площадь [5].

Для описания нелинейных зависимостей между переменными нами использована функция  $H$ , задаваемая выражением:

$$H(X1, X2, Y1, Y2, Z1, Z2, X) = \begin{cases} Y1 + Z1(X - X1), & \text{если } X < X1 \\ \frac{Y2-Y1}{X2-X1}(X - X1) + Y1, & \text{если } \begin{cases} X1 \leq X < X2 \\ X1 \neq X2 \end{cases} \\ Y2 + Z2(X - X2), & \text{если } X \geq X2 \end{cases}, \quad (3)$$

где  $X1, X2, Y1, Y2, Z1, Z2$  – параметры, определяемые в процессе решения обратной задачи;

$X$  – какая-либо переменная. Функция  $H$  является непрерывной кусочно-линейной функцией из трех произвольных линейных фрагментов и позволяет аппроксимировать широкий спектр различных зависимостей между переменными и факторами среды путем изменения значений своих параметров (рис. 1).

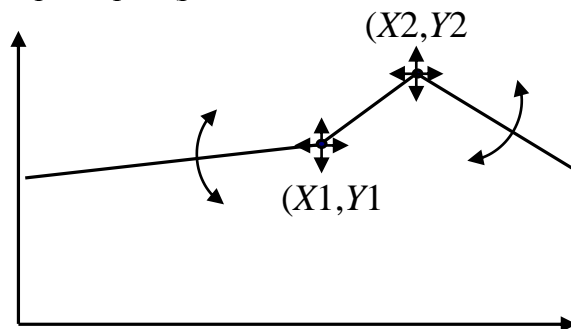


Рис. 1 – Непрерывная кусочно-линейная функция  $Y = H(X1, X2, Y1, Y2, Z1, Z2, X)$  из трех линейных фрагментов с произвольно меняемыми параметрами (см. уравнение (3))

Модель водного стока представлена балансовым уравнением, учитывающим осадки, температуры воздуха, площадь и высоту ландшафтов [6]:

$$Q^i = \sum_k \{a_k S_k^i P_1 H(c_1, c_1, 1, 1, c_2, c_3, T_1) H(c_4, c_4, 1, 1, c_5, c_6, h_k^i)\} + \sum_k \{b_k S_k^i P_2 H(c_7, c_7, 1, 1, c_8, c_9, T_2) H(c_4, c_4, 1, 1, c_5, c_6, h_k^i)\} + c_{10} \quad (4)$$

где  $Q^i$  – нормированный на среднемноголетнее значение сезонного стока для замыкающего створа бассейна  $i$ ,  $i = 1, 2, \dots, 34$ ; первое и второе слагаемые уравнения отвечают вкладам предшествующего и текущего гидрологического сезона соответственно, а при расчете 1-го сезона (зимняя межень) – отвечают 3- и 4-му сезонам предшествующего года;  $a_k, b_k$  – параметры, характеризующие вклад  $k$ -го ландшафта,  $k = 1-13$ ;  $S_k^i, h_k^i$  – относительная площадь и высота  $k$ -го ландшафта в бассейне  $i$ ;  $c_1-c_9$  – параметры, отражающие влияние температур  $T_1, T_2$  и высоты  $h_k^i$ ;  $P_1, P_2$  – нормированные месячные осадки в среднем за сезон;  $T_1, T_2$  – отклонения нормированных температур от 1 в среднем за сезон;  $c_{10}$  – параметр для постоянного пополнения ( $c_{10} > 0$ ) или потерь ( $c_{10} < 0$ ) стока в грунтовые воды и воды зон трещиноватых пород (подземный сток);  $H$  – кусочно-

линейная функция (1). Все параметры уравнения (4) определяются с помощью оптимизационных методов пакета программ MATLAB по имеющимся ~1300 наблюдаемым значениям стока за соответствующий гидрологический сезон.

Модели гидрохимического стока представлены двумя уравнениями, учитывающими рассчитанные по (4) водные стоки, осадки, поперечный уклон бассейна, площадь пашни [1]:

для 1-го гидрологического сезона (зимняя межень) –

$$HR^i = \sum_k \{a_k Q_k^i H(c_1, c_1, 1, 1, c_2, c_3, P) H(c_4, c_4, 1, 1, c_5, c_6, K^i)\} + b q^i + d S^i Q^i, \quad (5a)$$

для остальных сезонов –

$$HR^i = \sum_k \{a_k Q_k^i H(c_1, c_1, 1, 1, c_2, c_3, P) H(c_4, c_4, 1, 1, c_5, c_6, K^i)\} + b q^i + d \sqrt{S^i} Q^i, \quad (5б)$$

где  $HR^i$  – сток соответствующего компонента гидрохимического стока;  $P$  – среднесезонные нормированные месячные осадки (за предыдущие IX-XI мес. для 1-го сезона или за IV-VI, VII-VIII, IX-XI мес. для 2, 3, 4-го сезонов);  $Q_k^i$  – расчетный водный сток с  $k$ -го ландшафта бассейна  $i$ ,  $k = 1-13$ ,  $i = 1-34$ ;  $a_k$  – параметры, соответствующие постоянной сезонной концентрации вещества в расчетном водном стоке  $k$ -го ландшафта;  $K^i$  – средний поперечный уклон бассейна  $i$ , рассчитываемый как средний тангенс угла наклона склонов относительно горизонтали;  $c_1-c_6$  – параметры, отражающие влияние на сток вещества осадков  $P$  и уклона  $K^i$ ;  $b$  – параметр, характеризующий сезонную концентрацию соответствующего вещества в расчетном приходящем (или уходящем) сезонном подземном водном стоке  $q^i$  бассейна  $i$ ;  $S^i$  – относительная площадь пахотных земель в бассейне  $i$ ;  $d$  – параметр, характеризующий зависимость концентрации вещества от площади  $S^i$  в расчетном водном стоке  $Q^i$  бассейна  $i$ .

Каждое исследуемое вещество в конкретном сезоне характеризуется своими значениями параметров. Все параметры найдены путем решения обратной задачи для систем (5a) или (5б) из 1200–1500 уравнений, характеризующих сезонные стоки исследуемого вещества за отдельные годы с каждого речного бассейна. В итоге уравнения (5a) и (5б) позволяют рассчитывать стоки вещества с отдельных ландшафтов и пашни, его общий сток с речного бассейна и концентрацию этого вещества в водном стоке реки.

Из уравнения (4) видно, что осадки и температуры воздуха являются важнейшими факторами, определяющими сезонную и межгодовую динамику водного стока рек. В свою очередь последний определяет аналогичную динамику гидрохимического стока согласно (5a) и (5б). Остальные учитываемые в уравнениях факторы среды во времени не изменяются (площадь пахотных земель по годам варьирует крайне незначительно). Все это позволяет осуществить многолетний прогноз сезонного водного и гидрохимического стоков рек в пределах 33-летних фаз векового цикла через подстановку в уравнения (4) и (5) результатов прогноза осадков и температур воздуха по (1) и (2).

**Заключение.** Разработанный комплекс моделей позволяет количественно характеризовать и прогнозировать сезонную и многолетнюю динамику водного режима и режима качества речных вод. Идентификацию моделей водного и гидрохимического стоков рек (4) и (5) можно провести для горных и, тем более, равнинных территорий умеренной зоны России, поскольку учитываемые в них влияния факторов среды одновременно справедливы при значительных вариациях климатических, ландшафтных, морфологических и других характеристик гор. Для идентификации моделей требуются цифровые картографические данные о ландшафтной структуре речных бассейнов, данные о температурах воздуха и осадках, а также 1–2 года наблюдений за характеризуемыми стоками. Используемые для многолетнего прогноза стоков прогнозные значения месячных осадков и среднемесячных температуры воздуха достаточно адекватно отражают закономерности многолетних изменений климата, что подтверждается высокой точностью разработанных моделей. Недостатком рассмотренного метода прогноза является возможность его осуществления лишь в пределах 33-летних фаз векового цикла. Для России текущая фаза заканчивается в 2020 г., который ограничивает срок прогноза в текущее время. В соответствии с результатами проведенных исследований для

осуществления более долгосрочных прогнозов необходимы наблюдения за температурами воздуха и осадками хотя бы за несколько лет после 2020 г. С другой стороны, существует возможность подобных прогнозов при учете более длительных чем вековой климатических циклов, что требует дополнительных исследований.

Можно отметить, что многолетние прогнозы сезонных стоков рек важны при проектировании водохранилищ горных ГЭС, для которых особенно важен период весенне-летнего половодья, когда в водохранилища поступает основной объем годового стока. Прогнозы гидрохимического стока могут использоваться для регуляции качества речных вод через соответствующее управление землепользованием (учитываемыми в уравнении (5) площадями пахотных земель или внесением удобрений на поля).

### **Литература**

1. Кирста Ю.Б. Моделирование гидрохимического стока горных рек: 2. Оценка качества модели стока фосфатов // Вестник Алтайского государственного аграрного университета. – 2016. – №6 (140). – С. 85-91.
2. Кирста Ю.Б., Кирста Б.Ю. Информационно-физический закон построения эволюционных систем. Системно-аналитическое моделирование экосистем: монография. – Барнаул: Изд-во Алт. гос. ун-та, 2009. – 270 с.
3. Кирста Ю.Б., Курепина Н.Ю., Ловцкая О.В. Прогноз климата и агроклиматического потенциала Алтайского края до 2020 года // Вестник Алтайского государственного аграрного университета. – 2013. – №1 (99). – С. 27-32.
4. Кирста Ю.Б., Ловцкая О.В. Прогноз климатических изменений в зернопроизводящих зонах Сибири и России // Мир науки, культуры, образования. – 2009. – № 7-1. – С. 9-13.
5. Кирста Ю.Б., Лубенец Л.Ф., Черных Д.В. Типизация ландшафтов для оценки речного стока в Алтае-Саянской горной стране // Устойчивое развитие горных территорий. – 2011. – №2(8). – С. 51-56.
6. Кирста Ю.Б., Пузанов А.В., Ловцкая О.В., Лубенец Л.Ф., Кузьяк Я.Э., Пахотнова А.Ю. Имитационная математическая модель стока средних и малых рек для горных территорий // Известия Самарского научного центра РАН. – 2012. – Т.14. – №1(9). – С. 2334-2342.
7. Kirsta Yu.B. System-analytical modelling – Part II: Wheat biotime run and yield formation. Agroclimatic potential, Le Chatelier principle, changes in agroclimatic potential and climate in Russia and the U.S. // Ecol. Modelling. – 2006. – Vol. 191. – P. 331–345.

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СТОЙКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ В ЗОНЕ РЕЧНОЙ ФИЛЬТРАЦИИ

Кондратьева Л.М.

*Институт водных и экологических проблем ДВО РАН, г. Хабаровск, Россия*

*e-mail: kondratevalm@gmail.com*

**Аннотация.** В статье представлены результаты исследования содержания органических веществ различного генезиса в подземных водах Тунгусского месторождения (Приамурье) в 2012–2016 гг. с использованием методов хроматомас-спектрометрии и высокоэффективной жидкостной хроматографии. Пробы воды отобраны с разных глубин из скважин, расположенных в зоне речной фильтрации. Проведен анализ содержания и распределения полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в подземных водах на разном расстоянии от берега при различном гидрологическом режиме. Выявлены особенности качественного состава ПАУ после наводнения 2013 г. и затопления поймы р. Амур.

**Ключевые слова:** подземные воды, речная береговая фильтрация, ароматические углеводороды

## DISTRIBUTION OF PERSISTENT AROMATIC HYDROCARBONS IN UNDERGROUND WATERS IN THE RIVERBANK FILTRATION ZONE

Kondrateva L.M.

*Institute of Water and Ecological Problems FEB RAS, Khabarovsk, Russia*

*e-mail: kondratevalm@gmail.com*

**Abstract.** The article presents the results of the study of the content of organic matter of various genesis in the underground waters of the Tunguska deposit (Priamurye) in 2012–2016. Gas chromatography-mass spectrometry and high-performance liquid chromatography was used. Water samples were taken from different depths from wells located in the zone of riverbank filtration. An analysis of the content and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in groundwater at different distances from the river bank under different hydrological conditions is carried out. Peculiarities of the qualitative composition of PAH after flood 2013 and the flooding of the Amur River floodplain have been revealed.

**Key words:** groundwater, riverbank filtration, aromatic hydrocarbons

Во всем мире прослеживается тенденция глобального загрязнения поверхностных и подземных вод. Мониторинг качества поверхностных водных источников (реки, озера, водохранилища) и подземных вод осуществляется по нормируемым показателям. Особое внимание уделяется стойким органическим загрязнителям природных вод, включая хлорорганические пестициды, полихлорированные бифенилы и полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) [5], которые вовлекаются в биогеохимические процессы, трансформируются до водорастворимых токсичных соединений и могут наносить ущерб здоровью человека, вызывая канцерогенный и мутагенный эффекты. ПАУ пирогенного и литогенного происхождения обнаружены практически во всех поверхностных и подземных водных источниках Сибири и Дальнего Востока. Поведение ПАУ в природных средах зависит от их молекулярного веса, температурного режима, сорбционно-десорбционного взаимодействия с органическими и неорганическими компонентами [6]. Считают, что по содержанию флуорантена и пирена можно судить о доминировании среди источников поступления ПАУ процессов сжигания биомассы [7], к ним можно отнести лесные пожары и палы травы в весенний период. Тогда как присутствие в природных средах бенз(а)антрацена и хризена связывают с нефтяными разливами или сжиганием нефтепродуктов.

Водозаборы, эксплуатирующие месторождения подземных вод в прибрежной зоне речных долин называют приречными водозаборами. Основной их характеристикой является наличие «тесной взаимосвязи» между подземными и поверхностными водами. При эпизодическом (аварийном), хроническом загрязнении и при устойчивом низком качестве речной воды существует риск загрязнения подземных вод. Степень их загрязнения может изменяться в широком диапазоне от 0 до 100 % [4].

В Амур-Тунгусском междуречье проводятся комплексные исследования качества железосодержащих подземных вод, гидродинамические условия их формирования за счет привлечения речных вод и изменение их качественного состава по водоносному горизонту (ВГ) [2, 3]. При исследовании процессов пространственно-временного взаимодействия речных и подземных вод, особое внимание уделяется изменению содержания органических веществ (ОВ) различного генезиса, которые могут определять динамику миграции и формы нахождения (растворенное и нерастворенное состояние) отдельных элементов, включая железо и марганец.

Проблема ухудшения качества подземных вод в результате речной фильтрации усугубляется во время сильных наводнений. Так катастрофическое наводнение на Амуре в 2013 г. широко обсуждалось в научных публикациях с различных позиций: климатических, метеорологических и гидрологических [1] и весьма ограниченными были сведения о характере загрязнения органическими веществами. В 2013 г. высокие дождевые паводки сформировались практически на всех притоках р. Амур. Смещающийся паводок с западной части бассейна принимал на своем максимуме паводки рек восточной части бассейна, обуславливая «каскадное» развитие паводка. Был установлен исторический максимум по уровню воды и степени затопления поймы вблизи крупных городов Хабаровск (808 см) и Комсомольск-на-Амуре (912 см). На некоторых участках продолжительность затопления поймы реки на глубину 2–4 м составляла более 2 месяцев. Ширина разливов доходила до 20–30 км. Общая продолжительность паводка у г. Хабаровска составляла 115 дней.

При исследовании процессов пространственно-временного взаимодействия речных и железосодержащих подземных вод, обращают внимание на изменение содержания отдельных элементов, включая железо и марганец, а также ОВ различного строения. Значительную долю среди органических примесей могут составлять метаболиты микробных комплексов, функционирующих непосредственно на биогеохимическом барьере вода-порода и в поровом пространстве ВГ. Вместе с речным инфильтратом и атмосферными осадками, в подземные воды могут поступать высокомолекулярные соединения различного генезиса, в том числе ПАУ. В результате их разложения в верхних слоях ВГ, с течением времени количество компонентов (продуктов трансформации) может увеличиваться в нижерасположенных слоях. Внутрипластовое движение водных масс, не смотря на низкие скорости, также оказывает влияние на смену компонентного состава ОВ в подземных водах.

Несомненно внимания заслуживают исследования изменения качественного состава подземных вод на естественных биогеохимических барьерах, представляющих дно реки, водоупорные слои из разных пород, которое происходит при сезонном поступлении атмосферных осадков (дожди, таяние снега) и речных вод при береговой фильтрации. Особую роль для формирования качественного состава подземных вод играет такой фактор, как затопление поймы во время интенсивных паводков.

В работе рассматриваются результаты исследования сезонного распределения ПАУ в подземных водах Тунгусского месторождения при различном гидрологическом режиме в скважинах, расположенных в зоне взаимодействия речных и подземных вод.

**Объекты и методы исследования.** На территории Тунгусского месторождения подземных вод в 2011–2012 годах сооружена наблюдательная сеть мониторинга подземных вод, состоящая из серии скважин, расположенных на расстоянии до 2 км от строящегося Тунгусского водозабора [3]. Для сравнительного анализа содержания стойких ОВ в водоносном горизонте были использованы данные, полученные в рамках мониторинга, проводимого ИВЭП ДВО РАН по заданию МУП г. Хабаровска «Водоканал». Пробы воды отобраны в разные сезоны 2012–2016 гг. в скважинах, расположенных в виде трех кустов на разном расстоянии от уреза воды Пемзенской протоки левобережного участка р. Амур. Ярусные кусты, состоят из 3-х компактно расположенных скважин, оборудованы фильтрами. Рабочая часть фильтра длиной 2 м

установлена на глубинах порядка 15–20, 30–35 и 45–50 м в каждом пункте наблюдения. Куст 1 (скважины 1-1, 1-2, 1-3) расположен на расстоянии 50 м от уреза воды, куст 2 (скважины 2-1, 2-2, 2-3) – 300 м от берега, куст 3 (скважины 3-1, 3-2, 3-3) более 1000 м от берега.

Основной водоносный горизонт на исследованной площади находится в плиоцен-четвертичных аллювиальных отложениях приамурской свиты. Водовмещающими породами являются разнородные пески с гравием и галькой, с прослоями глинистых песков и алевролитов. Подстиляется водоносный горизонт миоценовыми глинами и аргиллитами ушумунской свиты. По гидрохимическому составу это гидрокарбонатно-натриевые, маломинерализованные (до 200 мг/дм<sup>3</sup>) воды с повышенным содержанием железа и марганца [2].

Компонентный состав ОВ подземных вод определяли методом газовой хроматомасс-спектрометрии (ХМС) по полному ионному току (Shimadzu - GСМС 2010S); содержание ПАУ – методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) (Shimadzu LC-20 со спектро-флуорометрическим детектором) согласно ПНД Ф 14.1:2:4.70-96. Анализы выполнены в сертифицированной аналитической лаборатории Краевого центра экологического мониторинга природной среды «Управления по делам ГОЧС и ПБ Хабаровского края».

**Результаты и их обсуждение.** Синоптические процессы в 2013 г. характеризовались повышенной циклонической активностью и обильными осадками. Сумма осадков в период с 1 ноября 2012 г. по 31 марта 2013 г. превысило сезонную норму в 1,5–2 раза. Так в Амурской области снега выпало в 3 раза больше обычного, и был превышен сезонный максимум осадков за весь период наблюдений. Повышение запасов снега зимой обычно сопровождается интенсивным переувлажнением почв. Вместе с талыми водами в подземный водоносный горизонт могут поступать продукты сгорания различных видов топлива, накопившихся за зимний период.

Сезонные исследования компонентного состава ОВ в 2013 г. методом хроматомасс-спектрометрии показали, что максимальное их разнообразие (75 соединений) было идентифицировано в апреле в верхних слоях водоносного горизонта куста 1, после весеннего снеготаяния. Во всех других пробах воды максимальное количество компонентов также было характерно для весеннего периода, за исключением скважины 2-3 (нижний слой ВГ). В пробах воды присутствовали низкомолекулярные углеводороды, фталаты (диизобутилфталат, дибутилфталат, бис-2-этил-гексил-фталат), дибутилсебацат, диизооктил адипат и стероиды. Причем существенный вклад в общий объем ОВ вносил дибутилфталат, особенно в подземных водах куста 2.

В августе 2013 г. во время паводка содержание компонентов в поверхностных и подземных водах снижалось, однако в сентябре их количество резко возросло в Пемзенской протоке и в скважине 2-1. Это может быть связано с поступлением продуктов трансформации растительных остатков с затопленной поймы и из переувлажненной почвы. Самыми распространенными компонентами в августе 2013 г. были фталаты, стероиды, дибутилсебацат, элементная сера, декан, эфиры карбоновых кислот и козаны различного молекулярного веса (гекса-, гепта-, окта- и др.). В 2009 г. во время паводка в бассейне р. Амур также были идентифицированы многочисленные козаны, являющиеся продуктами трансформации высокомолекулярных ОВ растительного происхождения.

Нехарактерные для чистых подземных вод соединения были идентифицированы в сентябре в скважине 2-1, которая расположена в зоне активного антропогенного влияния (насыпная дорога и садоводческие участки): циклогексанол, бензтиозол, бис(диметилкарбомил)сульфид, 2-фенилизоиндол-дион, третбутил-бензальдегид, 2,2-диметокси бутан и др. Все эти компоненты могли поступать с поверхностным стоком из загрязненных почв.

Весной 2013 г. повышенное содержание ПАУ также было отмечено в скважине 2-1. Максимальный вклад вносил бициклический нафталин (0,18 мкг/дм<sup>3</sup>), содержание

фенантрена в ней было в 10 раз выше, чем в скважине 3-1, расположенной от берега на значительном расстоянии. Для сравнения, в летний период 2012 г. в скважине 2-1 также было установлено максимальное разнообразие ПАУ с доминированием бициклического нафталина.

Во время паводка в августе 2013 г. на р. Амур в Пемзенской протоке был обнаружен высокомолекулярный бенз(а)антрацен, он также был идентифицирован по всему водоносному горизонту в скважинах куста 1 (табл. 1). Кроме того, в подземных водах куста 1 присутствовали флуорантен и антрацен. В Пемзенской протоке и поверхностном водоносном горизонте куста 2 ПАУ отсутствовали.

В послепаводковый период в марте 2014 г. методом ХМС в пробах воды в скважине 2-1 было обнаружено высокое разнообразие ОВ и среди них присутствовали различные ароматические соединения, включая алкилбензолы, фенантрен, нафтиламин, нафталин и его метилированные производные. В большинстве скважин был обнаружен толуол (метилбензол). В верхнем и нижнем слоях водоносного горизонта куста 3 был идентифицирован высокотоксичный бензтиозол, здесь же присутствовал триметилбензол. Многие из них могут быть продуктами трансформации растительных высокомолекулярных ароматических углеводов, природного гумуса, лигнина, а также входить в состав нефтяных углеводов и иметь антропогенное происхождение.

В августе 2014 г. наблюдалось снижение количества примесей ОВ как в поверхностных водах Пемзенской протоки, так и в подземных водах. Исключение составила скважина 1-1, в которой по-прежнему были идентифицированы разнообразные ОВ природного (низкомолекулярные углеводороды, козаны и пальмитаты) и антропогенного происхождения (дибутилфталат, бис(2-этилгексил)фталат). Также сохранялась общая тенденция увеличения количества компонентов ОВ с глубиной в скважинах куста 3.

Не смотря на большое разнообразие ОВ весной 2014 г. ПАУ были обнаружены только в поверхностных слоях ВГ в скважинах 1-1 (мкг/дм<sup>3</sup>): фенантрен (0,018), антрацен (0,0036), флуорантен (0,022) и бенз(а)антрацен (0,0065) и 3-1 (мкг/дм<sup>3</sup>): аценафтен (0,011), фенантрен (0,032), антрацен (0,0084) и флуорантен (0,021). Очевидно, что состав ПАУ в марте 2014 г. отличался от предыдущего года, а их суммарное содержание было ниже, чем в 2013 году.

В летний период 2014 г. качественный состав ПАУ существенно изменился, хотя фенантрен по-прежнему присутствовал в поверхностных слоях водоносного горизонта кустов 1, 2 и 3. Так в подземных водах в скважине 3-1 доминировал фенантрен (0,017 мкг/дм<sup>3</sup>), присутствовали флуорен (0,0061 мкг/дм<sup>3</sup>) и антрацен (0,0014 мкг/дм<sup>3</sup>). Фенантрен также обнаружен в скважинах 3-2 (0,0068 мкг/дм<sup>3</sup>) и 2-2 (0,0062 мкг/дм<sup>3</sup>). Именно этот представитель ПАУ наиболее активно включается в микробиологические процессы, при низких температурах существуют предпосылки образования метилированных производных бензола.

Можно предположить, что при высокой водности, увеличении скорости водных потоков, могли смываться верхние слои ДО с влекомыми наносами. Они могли быть представлены свежими осадками, содержащими переносимые взвешенные вещества различного литологического состава. Переносимый во время паводков взвешенный материал мог содержать в своем составе песок, глины, биогенный детрит и ил различного генезиса. Большая вероятность, что во время сбросов с водохранилищ могли поступать ПАУ, представляющие собой продукты разложения растительных осадков, главным представителем которых является фенантрен.

Согласно данным, полученным в июне и октябре 2015 г. в Пемзенской протоке индивидуальные ПАУ не были обнаружены в пределах точности измерения метода. Однако в подземных водах встречались отдельные ПАУ (фенантрен, антрацен, хризен). Доминирующим компонентом в скважинах кустов 1 и 2 был фенантрен: в июне его концентрации составляли 0,011-0,021 мкг/дм<sup>3</sup>; в октябре они были ниже (0,0063-0,0069



мкг/дм<sup>3</sup>). В июне в воде, отобранной из скважины 2-3, присутствовал флуорен, в других скважинах он не встречался. В октябре содержание ПАУ значительно снижалось. В отдельных скважинах наряду с фенантrenom встречался аценафтен, один из метаболитов нафталина.

Сравнительный анализ содержания ПАУ в подземных водах в марте и октябре 2016 г. показал существенное изменение их качественного состава (табл. 2). В Пемзенской протоке ПАУ не были идентифицированы. Максимальное их разнообразие установлено в октябре в скважине 2-1 (7 компонентов). В осенний период в подземных водах были идентифицированы высокомолекулярные ПАУ: бенз(к)флуорантен и бенз(а)пирен, которые обнаружены на глубине 25–27 м в двух кустах 1 и 2. По всему водоносному горизонту был обнаружен фенантрен с максимумом в скважинах 1-3 и 2-1. Кроме того, во всех скважинах куста 2 присутствовал хризен с максимальным содержанием в скважине 2-2 (0,013 мкг/дм<sup>3</sup>). В отличие от предыдущих наблюдений в скважинах 1-3 и 2-2 были установлены очень высокие концентрации антрацена (1,9 и 1,5 мкг/дм<sup>3</sup>, соответственно). Оба эти компонента могут иметь пирогенное и литогенное происхождение

Важная информация о качественном составе органических веществ в подземных водах Тунгусского месторождения была получена методом ХМС. В весенний период 2016 г. практически во всех пробах подземных вод обнаружены алкены, алканы, циклоалканы и бензальдегид. Значительную долю среди представителей ОВ составляли фталаты разного строения с преобладанием дибутилфталата. Максимальное количество компонентов (44) обнаружено в скважинах 1-1 и 1-3. Практически по всему водоносному горизонту были распространены разнообразные природные козаны (пента-, гекса-, гепта-, окта- и нонакозаны), продукты разложения растительной массы. В данном случае можно предположить, что это следствие затопления поймы, гумификации поверхностных вод и их поступление в подземные воды. В Пемзенской протоке в период отбора проб воды их разнообразие было меньше (гекса-, окта-, нонакозаны). В пробах воды куста 2 козаны присутствовали только в верхнем слое (тетра-, нонакозаны).

В весенний период 2016 году во многих скважинах зарегистрировано большое разнообразие гомологов дигидрофуранона. Происхождение гетероциклических фуранов может быть самым различным. Значительную долю могут составлять продукты трансформации растительных остатков. Кроме того, фураны, как и диоксины образуются самопроизвольно во время производственных процессов при сжигании различных отходов, химическом производстве и отбеливании бумаги; их можно обнаружить в воздухе, воде и загрязненной почве. Максимальное разнообразие фуранонов с разным молекулярным весом обнаружено в скважине 3-3 (10 гомологов) фактически на максимальной глубине водоносного горизонта (около 55 м). Кроме того, в воде присутствовали алкил-4-метокси-бензальдегид, множество изомеров фталатов, пирролидиндиона и бензтиозол (всего 33 разных компонента). В верхнем слое водоносного горизонта куста 3 присутствовали эфиры органических кислот, которые могут быть продуктами трансформации различных природных полимеров, в том числе лигноцеллюлозы и гуминовых веществ.

Несомненно, что затопленная пойма играла важную роль в поведении ПАУ в зоне речной фильтрации. Известно, что микробные лигнолитические ферменты лакказы способствуют деструкции ПАУ в присутствии природных фенольных соединений, образующихся при трансформации лигнина и гумуса на заболоченных участках. При участии этих ферментов при благоприятных экологических условиях и в присутствии природных медиаторов, метаболитов деградации лигнина (метилфенол, кумаровая, феруловая и синаповая кислоты) за короткий промежуток времени разлагается до 95% антрацена и 50% пирена. В результате этих процессов в водной среде образуются водорастворимые хиноны. В присутствии других водорастворимых ОВ и изменении температуры скорость трансформации разных ПАУ может существенно изменяться.

Многочисленные исследования многих авторов показали, что благодаря липофильности ПАУ быстро аккумулируются не только в организме животных и человека, а также в тканях и корнях растений. Например, пирен более активно аккумулируется в растительных клетках, чем фенантрен и только после разложения растительной массы может происходить вторичное загрязнение природной среды этим ПАУ и его низкомолекулярными метаболитами.

Присутствие значительного количества природных высокомолекулярных соединений в подземных водах может служить подтверждением, что бициклические и трициклические ПАУ с большой долей вероятности также могут иметь растительное происхождение. Тогда как источниками ПАУ с 4-6 циклами служат пирогенные процессы. Есть основание предполагать, что такой качественный и количественный состав ПАУ может быть связан с пролонгированным эффектом последствий паводка, сбросов с водохранилищ и затопления поймы р. Амур. В результате чего в подземный водоносный горизонт поступили поверхностные воды с высоким содержанием гуминовых веществ и ароматических углеводородов, в том числе природного и пирогенного происхождения.

Таким образом, многолетние наблюдения показали, что содержание ОБ в водоносном горизонте Тунгусского месторождения подземных вод изменяется как в течение сезонов, так и по местоположению скважин, что свидетельствует о разных механизмах поступления ОБ в подземные воды. Анализ индивидуальных соединений методом хроматомасс-спектрометрии показал, что в подземных водах встречаются соединения природного происхождения. Например, к ним относятся козаны с различным молекулярным весом, фенантрен, нафталин и его производное – фенил-1-нафталинамин, производные стеариновой и пальмитиновой кислот. Многие из них могут быть продуктами микробиологического разложения высокомолекулярных растительных предшественников (лигноцеллюлоза, гуминовые вещества). Периодически в водоносном горизонте встречались соединения антропогенного происхождения: различные формы фталатов, бензтиозол, пирогенные ПАУ и др.

Влияние исторического паводка в бассейне р. Амур на качественный состав ОБ в подземных водах можно разделить на 2 этапа. На фоне максимального уровня воды в р. Амур происходило «разбавление» общего содержания ОБ в подземных водах. Однако в послепаводковый период при сходе воды с затопленной поймы было зарегистрировано увеличение разнообразия ОБ, особенно растительного происхождения. В данном случае существенную роль сыграли микробиологические процессы трансформации растительных остатков. Кроме того, в подземных водах увеличилось содержание ПАУ антропогенного происхождения, которые поступили из переувлажненных почв, с поверхностным стоком и в результате речной фильтрации.

Предполагается, что особенности распределения ПАУ в подземных водах в зоне речной фильтрации через 3 года после паводка обусловлены пролонгированным эффектом поступления ароматических углеводородов различного генезиса, продуктов их разложения с медленно распространяющимися по водоносному горизонту речными водами и биогеохимическими процессами, происходящими на биогеохимических барьерах при взаимодействии сложной системы вода-порода-микроорганизмы.

### **Литература**

1. Данилов-Данильян В.И., Гельфан А.Н., Мотовилов Ю.Г., Калугин А.С. Катастрофическое наводнение 2013 года в бассейне реки Амур: условия формирования, оценка повторяемости, результаты моделирования // Вод. ресурсы. – 2014. – Т.41. – № 2. – С. 111-122.
2. Кулаков В.В. Геохимия подземных вод Приамурья. – Хабаровск: ИВЭП ДВО РАН, 2011. – 254 с.
3. Кулаков В.В., Стеблевский В.И. Ввод в эксплуатацию альтернативного источника водоснабжения г. Хабаровска // Водоснабжение и санитарная техника. – 2012. – № 7. – С.41-44.

4. Штенгелов Р.С. О возможности снижения риска загрязнения приречных подземных водозаборов // Водоснабжение и санитарная техника. – 2015. – № 4. – С. 38-44.
5. Sower G.J., Anderson K.A. Spatial and Temporal Variation of Freely Dissolved Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in an Urban River undergoing superfund Remediation // Environ. Science & Technology. – 2008. – Vol. 42. – № 24. – P.9065-9071.
6. Tabak H.H., Lazorchak J.M., Lei L., Khodadoust A.P., Antia J.E., Bagchi R., Suidan M.T. Studies on bioremediation of polycyclic aromatic hydrocarbon contaminated sediments: Bioavailability, biodegradability and toxicity issues // Environ. Toxicol. Chem. – 2003. – Vol.22. – N 3. – P. 473-482.
7. Yang X., Yu L., Chen Z., Xu M. Bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons and their potential application in eco-risk assessment and source apportionment in urban river sediment // Scientific Reports. – 2016 (6). – 23134; doi:10.1038/srep23134(2016).

 Таблица 1 – Содержание полициклических ароматических углеводородов (мкг/дм<sup>3</sup>) в подземных водах Тунгусского месторождения в августе 2012 и 2013 гг.

Компонент	Пемзен-ская протока	Скважины					
		1-1	1-2	1-3	2-1	2-2	2-3
2012 г.							
Нафталин	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	<b>0,37</b>	< 0,02	< 0,02
Аценафтен	< 0,006	<b>0,120</b>	< 0,006	< 0,006	<b>0,34</b>	<b>0,093</b>	<b>0,1</b>
Фенантрен	< 0,006	< 0,006	< 0,006	< 0,006	<b>0,16</b>	< 0,006	< 0,006
Флуорен	< 0,006	< 0,006	< 0,006	< 0,006	<b>0,26</b>	<b>0,094</b>	<b>0,1</b>
Флуорантен	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Антрацен	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	<b>0,23</b>	< 0,001	< 0,001
2013 г.							
Флуорантен	< 0,02	<b>0,037</b>	<b>0,026</b>	<b>0,036</b>	< 0,02	< 0,02	<b>0,025</b>
Антрацен	< 0,001	<b>0,0024</b>	< 0,001	<b>0,0021</b>	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Бенз(а)антрацен	<b>0,048</b>	<b>0,0073</b>	<b>0,011</b>	<b>0,010</b>	< 0,006	<b>0,010</b>	< 0,006

 Таблица 2 - Содержание полициклических ароматических углеводородов (мкг/дм<sup>3</sup>) в подземных водах Тунгусского месторождения в марте и октябре 2016 г.

Компоненты	Скважины								
	1-1	1-2	1-3	2-1	2-2	2-3	3-1	3-2	3-3
Март, 2016									
Фенантрен	<b>0,054</b>	<b>0,049</b>	<b>0,055</b>	<b>0,016</b>	<b>0,022</b>	<b>0,035</b>	<b>0,051</b>	<b>0,0074</b>	<b>0,062</b>
Флуорен	<b>0,016</b>	<b>0,014</b>	<b>0,014</b>	< 0,006	< 0,006	<b>0,0092</b>	<b>0,014</b>	< 0,006	<b>0,020</b>
Октябрь, 2016									
Флуорен	< 0,006	< 0,006	<b>0,027</b>	<b>0,016</b>	< 0,006	<b>0,0063</b>	<b>0,012</b>	<b>0,011</b>	<b>0,0081</b>
Фенантрен	<b>0,018</b>	<b>0,039</b>	<b>0,15</b>	<b>0,13</b>	<b>0,056</b>	<b>0,057</b>	<b>0,070</b>	<b>0,065</b>	<b>0,0047</b>
Антрацен	<b>0,0053</b>	< 0,001	<b>1,9</b>	<b>1,5</b>	< 0,001	<b>0,024</b>	<b>0,013</b>	<b>0,011</b>	< 0,001
Флуорантен	< 0,02	< 0,02	<b>0,026</b>	<b>0,050</b>	< 0,02	<b>0,025</b>	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Пирен	< 0,02	< 0,02	< 0,02	<b>0,020</b>	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Хризен	< 0,003	< 0,003	<b>0,031</b>	<b>0,011</b>	<b>0,0076</b>	<b>0,013</b>	<b>0,032</b>	< 0,003	< 0,003
Бенз(к)флуорантен	< 0,001	<b>0,0096</b>	< 0,001	<b>0,001</b>	<b>0,001</b>	< 0,001	<b>0,0016</b>	< 0,001	< 0,001
Бенз(а)пирен	< 0,001	<b>0,0020</b>	< 0,001	< 0,001	<b>0,057</b>	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001

## ДЕСТРУКЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ДОННЫХ ОСАДКАХ ТРЕХ МАЛЫХ ОЗЕР УРБАНИЗИРОВАННЫХ ТЕРРИТОРИЙ

Кревш А., Кучинскене А.

*Центр исследований природы, г. Вильнюс, Литва*

*e-mail:alinakrevs@gmail.com*

**Аннотация.** Изучены физико–химические условия, численность бактерий, интенсивность бактериальной сульфатредукции и суммарной деструкции органического вещества в донных осадках трех озер (Гинейтишкес, Гульбинас и Каушылис), находящихся в окрестности г. Вильнюса (Литва) и испытывающих значительную антропогенную нагрузку. Проведенные исследования в безледный период 2014–2015 гг. показали, что содержание  $C_{\text{орг}}$  в донных осадках колебалось в пределах 16–28 % воздушно сухого веса грунта. Бентосные сообщества, участвующие в разложении  $C_{\text{орг}}$  наиболее активными были в летний–раннеосенний период и скорость распада ОВ (по выделяемому  $\text{CO}_2$ ) колебалась от 960 до 3720 мг  $\text{C}/\text{m}^2$  сут. Скорость сульфатредукции в донных осадках возрастала до 2.4 мг  $\text{S}/\text{dm}^3$  сут с повышением температуры и увеличением поступления свежего органического вещества. Накопление органического вещества и интенсивная его деструкция могут ускорять процессы вторичной евтрофикации этих небольших озер.

**Ключевые слова:** малые озера, бактериобентос, деструкция органического вещества, сульфатредукция

## DECOMPOSITION PROCESSES IN THE BOTTOM SEDIMENTS OF THREE SMALL LAKES OF THE URBAN AREAS

Krevš A., Kučinskienė A.

*Nature Research Centre, Vilnius, Lithuania*

*e-mail:alinakrevs@gmail.com*

**Abstract.** Physicochemical condition, bacterial abundance, the rates of sulfate reduction and total organic matter decomposition were studied in the bottom sediments of three lakes (Gineitiskes, Gulbinas and Kauselis) located in the vicinity of Vilnius (Lithuania) and undergoing significant anthropogenic load. Investigations carried out during ice free period in 2014–2015 revealed that  $C_{\text{org}}$  content in the bottom sediments varied between 16 and 28 % of DW. The highest activity of benthic communities, participating in  $C_{\text{org}}$  mineralization, was observed in summer and early autumn when the rate of OM decomposition (according to  $\text{CO}_2$  emission) varied from 960 to 3720 mg  $\text{C}/\text{m}^2$  day. Under the higher temperature and increased inflow of fresh organic matter, the intensity of sulfate reduction in bottom sediments increased up to 2.4 mg  $\text{S}/\text{dm}^3$  day. Accumulation of organic matter and its intensive decomposition may enhance the processes of secondary eutrophication of these small lakes.

**Keywords:** small lakes, benthic bacteria, organic matter decomposition, sulfate reduction

Нагрузки, вызванные деятельностью человека, такие как рекреация и интенсивная урбанизация, вызывают изменения в экосистемах озер и ускоряют их евтрофикацию. Накопление органического вещества, его возрастающая седиментация и отложение ила в мелководных озерах относятся к числу негативных последствий евтрофикации. Аллохтонное и автохтонное органическое вещество, аккумулированное в донных отложениях, минерализуется бентосными сообществами микроорганизмов с выделением различных химических соединений ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , P, N и др.), что может вызвать вторичную евтрофикацию и загрязнение озерной воды.

В окрестностях столицы Литвы Вильнюса расположено много небольших озер ледникового происхождения. В настоящее время сокращение площадей сельскохозяйственных угодий и увеличение индивидуальной строительной активности в окрестностях привели к увеличению антропогенной нагрузки на озера с урбанизованных территорий.

Целью данной работы было изучить численность бактериобентоса и интенсивность процессов разложения органического вещества (суммарная деструкция органического вещества и сульфатредукция) в донных осадках трех малых озер урбанизованного ландшафта в связи с условиями окружающей среды.

**Материалы и методы исследования.** Исследования проводили в мае, июле–августе и сентябре 2014–2015 гг. на оз. Гинейтишкес (54°44'15"N; 25°11'06"E), Гульбинас

(54°47'45"N; 25°18'05"E) и Каушялис (54°78'38"N; 25°08'34"E), принадлежащих к бассейну притоков реки Нярис (Вилия). Озера Гинейтишкес и Каушялис с давних времен находятся в окружении индивидуальных жилых строений. В бассейне оз. Гульбинас изменение форм землепользования произошло сравнительно недавно. В настоящее время вблизи данного озера, частично используемого для рекреации, находится квартал недавно построенных коттеджей, что увеличивает воздействие на экосистему озера с урбанизированных территорий. Исследованные озера ледникового происхождения, с занимаемой площадью от 3.5 (Каушялис) до 13 (Гинейтишкес) и 37 га (Гульбинас), средней глубиной от 2.5 до 8 м и максимальной – от 3 до 12 м.

Пробы воды и донных осадков отбирались в наиболее глубокой части озер. Температуру и pH воды измеряли *in situ* с помощью электродов портативного измерителя WTW MultiLine F/Set3, содержание кислорода – методом Винклера. Органический углерод в донных осадках определяли методом бихроматной окисляемости, сульфаты – колориметрическим методом, сероводород и кислоторастворимые сульфиды – методом Волкова и Жабиной [1]. Общую численность бактерий определяли на темных поликарбонатных мембранных фильтрах с диаметром пор 0.2 мкм (“Millipore”) флуоресцентным методом с использованием DAPI в качестве красителя. Подсчет бактериальных клеток проводили в 20–40 полях зрения (1000×) микроскопа Nikon Eclipse (Japan). Сульфатредуцирующие бактерии (СРБ) выращивали на среде Постгейта “С” с лактатом. Величины суммарной (аэробной и анаэробной) деструкции органического вещества (ОВ) в поверхностных слоях донных осадках определяли по количеству поглощенного ими O<sub>2</sub> и выделенного CO<sub>2</sub> в герметических стратометрических трубках с иловым монолитом и придонной водой [3]. Скорость сульфатредукции (СР) определяли радиоизотопным методом с использованием Na<sub>2</sub><sup>35</sup>SO<sub>4</sub> [3]. Пробы донных отложений помещали в стеклянные трубочки, герметично закрытые резиновыми пробками, в которые вводили 0.1 мл изотопа с удельной радиоактивностью 2–3 × 10<sup>6</sup> имп./мин. Опытные пробы с радиометкой инкубировали *in situ* в течение 24 ч и после инкубации фиксировали 2 мл 20 мМ раствора Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O. Дальнейшую обработку проб проводили в лаборатории, где меченые сульфиды переводили в сульфаты, радиоактивность которых на фильтрах в виде осадков BaSO<sub>4</sub> определяли на сцинтилляционном счетчике (“Beckman Instruments Inc.”), сцинтилляционный коктейль – Opti Phase HiSafe 3 (“Wallac Inc.”). Статистический анализ результатов проводили с использованием PASW Statistics 18.0 (Predictive Analytics Software, IBM).

**Результаты.** В поверхностном слое воды исследованных озер установлена повышенная концентрации основных биогенных веществ, ускоряющих евтрофирование водоемов. Значения N<sub>общ.</sub> в летний период составляли 0.9–1.8 мг/л, P<sub>общ.</sub> – 0.13–0.30 мг/л, что соответствовало уровню евтрофных водоемов с признаками гипертрофии. Расположенные в городском ландшафте малопроточные озера Гинейтишкес и Каушялис характеризовались высоким содержанием растворенных органических веществ (20–22 мг С/л), что связано с притоком терригенных веществ с урбанизированных территорий и массовым летним „цветением“ цианобактерий.

Донные отложения озер были представлены илами, которые характеризовались высокой влажностью (80–94 %) и высоким содержанием органического углерода (16–28 % сухой пробы грунта). Донные осадки мелководного оз. Гинейтишкес (макс. глубина 3 м) значительно обогащались органическим веществом осенью, после отмирания и седиментации цианобактерий. В озерах средней глубины (макс. глубина 9–12 м) сезонные колебания C<sub>орг</sub> были незначительными.

Общее количество бентосных бактерий изменялось в зависимости от сезона и типа донных осадков в пределах 1,08–4,86 × 10<sup>9</sup> кл./см<sup>3</sup>, с наиболее высокой численностью в мелководном гипертрофном оз. Гинейтишкес. В сезонном аспекте максимальная численность бактериобентоса отмечалась летом. Количество сульфатредуцирующих бактерий в озерах различалось незначительно и колебалось в пределах 10<sup>5</sup> – 10<sup>6</sup> кл./см<sup>3</sup>.

Скорость распада ОВ (по выделяемому  $\text{CO}_2$ ) в донных осадках озер изменялась в широких пределах – от 960 до 3720 мг  $\text{C}/\text{м}^2$  сут. Бентосные сообщества, участвующие в разложении  $\text{C}_{\text{орг}}$  наиболее активными были в летний–раннеосенний период. В этот период во всех озерах, независимо от их глубины, в разложении органического вещества доминировали анаэробные процессы, составляющие 61–100% общей деструкции. Микро– и анаэробные условия у дна при высоком содержании органического вещества обуславливали высокую активность анаэробных бентосных сообществ в среднеглубоких озерах Каушялис и Гульбинас. В прогреваемой профундале мелководного озера Гинейтишкес, несмотря на окислительные условия у дна ( $\text{O}_2 > 8$  мг/л), также, как и в стратифицированных среднеглубоких озерах, преобладала анаэробная минерализация. В летне–осенний период потребление кислорода в процессе дыхания аэробного сообщества в дополнение с физической "изоляцией" донных осадков органическим веществом, поступающим в результате отмирания планктона, создавали благоприятные условия для функционирования анаэробных микроорганизмов в илах мелководного озера. Аэробные процессы, с наиболее высокой интенсивностью потребления кислорода (1791 мг  $\text{O}_2/\text{м}^2$  в сутки) бентосным сообществом, преобладали в этом озере только в период весенней циркуляции воды.

Интенсивность сульфатредукции в донных осадках озер изменялась от 0.6 до 2.4 мг  $\text{S}/\text{дм}^3$  в сутки. Известно, что сульфаты и количество доступного органического вещества являются основными факторами, обуславливающими активность СРБ, в то же время температура контролирует сезонную интенсивность сульфатредукции в озерах лишь частично. В исследуемых озерах содержание сульфатов было сходным, также небольшим был диапазон сезонных колебаний их концентраций (19–29 мг/дм<sup>3</sup>). Скорость сульфатредукции увеличивалась вместе с повышением температуры у дна, достигая максимальных величин летом, и зависела не от общего содержания органического вещества, а, видимо, от качественного состава продуктов ферментации поступающего на дно детрита. Максимальные схожие величины сульфатредукции определены в летний период в среднеглубоком озере Гульбинас (2.4 мг  $\text{S}/\text{дм}^3$  в сут) с анаэробным гипоплимнионом и в мелководном озере Гинейтишкес (2.1 мг  $\text{S}/\text{дм}^3$  в сут) с аэробными условиями у дна. Самая высокая концентрация конечного токсичного для бентофауны продукта сульфатредукции – сероводорода и сульфидов (от 528 до 608 мг/дм<sup>3</sup>) установлена в летне-осенний период в донных осадках стратифицированных среднеглубоких озер Гульбинас и Каушялис. Дефицит кислорода у дна мешает оксидации продуцированного сероводорода и в донных осадках он накапливается в виде сульфидов. В донных осадках мелководного озера Гинейтишкес, несмотря на интенсивный процесс сульфатредукции, достаточные концентрации кислорода у дна создают условия для оксидации выделившегося сероводорода, и поэтому концентрация сульфидов в донных осадках этого озера была значительно меньше (90–132 мг/дм<sup>3</sup>). Полученные данные показали, что летом процессы выделения  $\text{CO}_2$  и сульфатредукции в донных осадках малых урбанизированных озер протекали примерно в 3 раза интенсивнее, чем в схожих по глубине озерах, расположенных на охраняемых государством территориях [2].

Многолетние исследования проводимые в озере Гульбиной позволили оценить экологические изменения в данном водоеме произошедшие в результате разной направленности хозяйственной деятельности в бассейне и непосредственно в прибрежной полосе озера. Ранее основным источником аллохтонных минеральных и органических веществ был их речной приток в озеро из сельскохозяйственных угодий. Озеро использовалось в основном для рекреации. В настоящее время с сокращением сельскохозяйственных угодий и строительством жилых массивов в бассейне озера, увеличилось воздействие на экосистему озера терригенных веществ. В связи с чем, как показывают наши многолетние исследования, наблюдается увеличение степени трофии озера и ухудшение его экологического состояния. В воде озера увеличилось содержание минеральных и легкоусвояемых органических веществ, с ростом евтрофикации

отмечается сужение кислородной зоны до 2,5 м глубины, увеличение сероводородной зоны и интенсивности сульфатредукции в вертикальном профиле воды. Увеличение накопления органического вещества и ускорение его разложения с преобладанием анаэробных процессов наблюдается и в донных осадках озера (Таблица), что приводит к росту ресуспензии в воду биогенных и других веществ.

Таблица – Многолетняя динамика химических и микробиологических показателей донных осадков оз. Гульбинас в летний период (июль)

Год	O <sub>2</sub> , мг/л	C <sub>орг.</sub> , %	S-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	H <sub>2</sub> S+HS, мг/дм <sup>3</sup>	Бактерии, 10 <sup>9</sup> кл/см <sup>3</sup>	СРБ, кл/см <sup>3</sup>	D <sub>общ</sub> , мг С/м <sup>2</sup> сут	СР, мг S <sup>2-</sup> /дм <sup>3</sup> сут
1998	3,3	9,0	32,5	160	1,20	10 <sup>2</sup>	1560	0,2
2002	0,32	8,0	41,3	168	1,29	10 <sup>2</sup>	990	1,2
2008	0	12,0	40,5	430	1,39	10 <sup>5</sup>	1840	1,2
2012	0	16,7	25,0	480	1,45	10 <sup>5</sup>	2036	1,6
2015	3,3	17,7	25,9	568	2,85	10 <sup>6</sup>	3376	2,4

Таким образом, полученные данные показали, что в донных осадках исследованных озер в значительных количествах накапливается органическое вещество и интенсивно протекают процессы его минерализации. Максимальные скорости выделения илами неорганического углерода и сульфатредукции были связаны с повышением температуры и сезонным поступлением в донные осадки легкоокисляемого субстрата. Интенсивный процесс сульфатредукции, кроме выделения сероводорода, увеличивает также поступления фосфора из донных отложений, создавая условия для вторичной евтрофикации озер. Рост урбанизации в бассейне озер может привести к изменениям в функционировании и экологическом состоянии этих водоемов.

#### Литература

1. Волков И.И., Жабина Н.Н. Методы определения различных соединений серы в морских осадках. – СПб.: Наука, 1980. – 216 с.
2. Кревш А., Кучинскене А., Пашкаускас Р. Микробиологическая деструкция органического вещества в донных осадках озер Литвы //Микробиология. – 2006. – № 75. – С. 257-263.
3. Кузнецов С.И., Дубинина Г.А. Методы изучения водных микроорганизмов. . – СПб.: Наука, 1989. – 288 с.

## СОДЕРЖАНИЕ БИОГЕННЫХ ВЕЩЕСТВ В ВОДЕ ОЗЕР ПЕСЬВО И УДОМЛЯ

Кузовлев В.В.<sup>1</sup>, Григорьева И.Л.<sup>2</sup>, Комиссаров А.Б.<sup>2</sup>, Чекмарева Е.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Тверской государственной технической университет, г.Тверь, Россия*

<sup>2</sup> *Иваньковская НИС – филиал Института водных проблем РАН, г. Конаково, Тверская область, Россия*

*e-mail: Irina\_Grigorieva@list.ru*

**Аннотация.** Проведена оценка содержания биогенных веществ в воде озер Песьво и Удомля, которые являются водоемами-охладителями Калининской АЭС, в различные сезоны 2014 г. и в весенний период 2017 г. Установлено, что наблюдается пространственно-временная изменчивость определяемых показателей. Наибольшие концентрации биогенных веществ зафиксированы в районе поступления бытовых стоков от г. Удомля и не связаны с влиянием атомной станции.

**Ключевые слова:** озера Песьво и Удомля, Калининская АЭС, биогены, пространственно-временная изменчивость

## CONTENT OF BIOGENIC ELEMENTS IN WATER OF LAKES PESVO AND UDOMLYA

Kuzovlev V.V.<sup>1</sup>, Grigorieva I.L.<sup>2</sup>, Komissarov A.B.<sup>2</sup>, Chekmareva E.A.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Tver State Technical University, Tver, Russia*

<sup>2</sup> *Scientific-Research Station at Ivankovo – branch of the Water Problems Institute RAS, Konakovo, Tver Region,*

*e-mail: Irina\_Grigorieva@list.ru*

**Abstract.** Lakes Pesvo and Udomlya are water-cooling ponds of the Kalinin Nuclear Power Plant. They were the cooling reservoirs of the Kalinin NPP in different seasons of 2014 and in autumn 2017. The spatial-temporal variability of the components is found. The maximum concentrations of biogenic elements was observed at the site of wastewater discharge from the town of Udomlya, and it was not associated with nuclear plant operation.

**Keywords:** lakes Pesvo and Udomlya, Kalinin Nuclear Power Plant, biogenic elements, spatial-temporal variability

К биогенным веществам, наиболее активно участвующих в жизнедеятельности водных организмов, относятся минеральные соединения азота, фосфора, кремния, железа и некоторые микроэлементы. В поверхностные водные объекты биогены поступают с площади водосбора, со сточными водами и при распаде животных и растительных организмов, жизнедеятельность которых происходит в водной среде. Режим биогенных веществ в значительной степени зависит от температуры воды, которая определяет интенсивность жизнедеятельности организмов и процессы образования и разложения органических веществ [2].

Целью наших исследований было изучение пространственно-временной изменчивости содержания биогенных веществ в воде водоемов-охладителей Калининской АЭС, озер Песьво и Удомля, природный температурный режим которых значительно нарушен за счет поступления подогретых вод.

Калининская АЭС расположена на севере Тверской области, примерно в 120 км от города Тверь. Площадка АЭС находится на южном берегу озера Удомля, около одноименного города, в 2.7 км восточнее оз. Песьво. Озера соединены между собой прорезью (рис. 1). В озеро Песьво поступают сточные воды от г. Удомли, численность населения которого составляет 29000 человек. Озера также используются для товарного рыбозаведения и в рекреационных целях местным населением.

Станция состоит из четырёх энергоблоков, с реакторами типа ВВЭР-1000, электрической мощностью 1000 МВт, которые были введены в промышленную эксплуатацию в 1985, 1987, 2005 и 2012 годах. Морфометрические характеристики озер представлены в таблице 2.

Исследования проводились авторами в различные сезоны 2014 г. и в мае 2017 г. Точки отбора проб воды представлены на рисунке 1. Химический анализ отобранных



проб воды был выполнен в химической лаборатории Ивановской НИС Института водных проблем РАН, аттестат аккредитации № RA.RU.21АН96, выдан 21 ноября 2016 г.

Массовая концентрация железа общего определялась фотометрическим методом с 1,10-фенантролином, массовая концентрация фосфатов и полифосфатов фотометрическим методом, массовая концентрация ионов аммония фотометрическим методом с реактивом Несслера, массовая концентрация нитрит-ионов фотометрическим методом с реактивом Грисса, массовая концентрация нитрат-ионов фотометрическим методом с салициловой кислотой, массовая концентрация кремния фотометрическим методом в виде желтой формы молибдокремниевой кислоты.<sup>1</sup>

Результаты химического анализа отобранных проб воды в 2014 г. представлены в таблице 1, а в 2017 г. – в таблице 3.

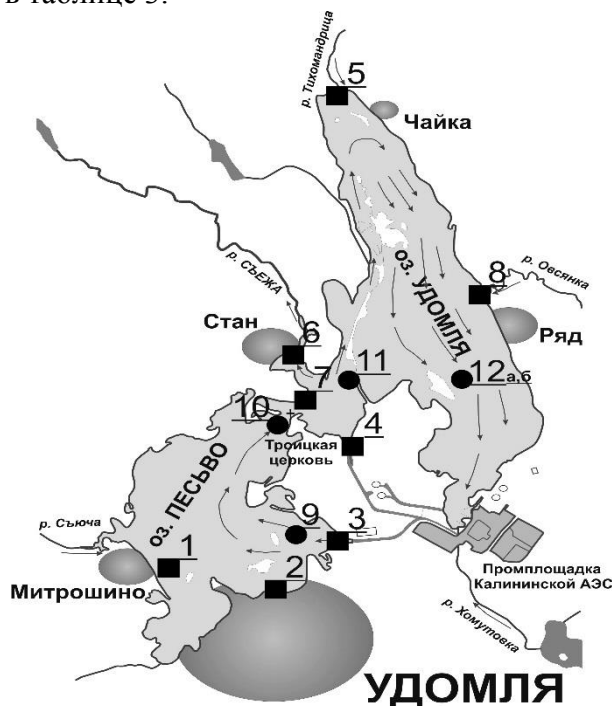


Рис. 1 – Точки отбора проб воды на оз. Удомля и Песьво. ■ – в 2014 г., ● – в 2017 г.  
 1 – оз. Песьво, д. Митрошино; 2 – оз. Песьво, выпуск из о/с г. Удомли; 3 – отводящий канал от КАЭС в оз. Песьво; 4 – отводящий канал от КАЭС в оз. Удомля; 5 – оз. Удомля, устье Тихомандрицы; 6 – р. Съежа, ниже плотины; 7 – протока из оз. Песьво в оз. Удомля; 8 – оз. Удомля, устье р. Овсянка; 9 – контрольная точка КАЭС; 10 – район д. Троица (прорезь между озерами); 11 – оз. Удомля, напротив плотины на р. Съежа; 12а – оз. Удомля, о. Двиново (поверхность); 12б – оз. Удомля, о. Двиново (дно)

Одним из главных биогенных элементов, определяющих продуктивность водного объекта, является фосфор. Наибольшие концентрации минерального и общего фосфора были зафиксированы в озере Песьво в районе выпуска сточных вод от г. Удомли и достигали в зимний период, в среднем, 0,659 и 0,957 мгР/дм<sup>3</sup> (табл. 1). В остальных створах наблюдений концентрации минерального и общего фосфора были на порядок ниже и во всех створах наблюдений не превышали ПДК (0,2 мг/дм<sup>3</sup>) для рыбохозяйственных водоемов (табл. 1). В транзитной части озер концентрации минерального фосфора были ниже, чем у берега, а в придонном горизонте выше в два раза, чем на поверхности (табл. 3).

<sup>1</sup> Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Администрации Тверской области в рамках научного проекта № 17-45-690600

Таблица 1 – Средние за сезон значения биогенных элементов в воде озер Песьво и Удомля в 2014 г.

№ точек отбора	Место отбора	Сезон	P <sub>мин</sub> , мгP/дм <sup>3</sup>	P <sub>общ.</sub> , мгP/дм <sup>3</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , мгN/дм <sup>3</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , мгN/дм <sup>3</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , мгN/дм <sup>3</sup>	SiO <sub>2</sub> , мг/дм <sup>3</sup>	Fe <sub>общ.</sub> , мг/дм <sup>3</sup>
1	оз. Песьво д. Митрошино	зима	0,070	0,134	0,47	0,004	0,52	3,5	0,10
		весна	0,041	0,086	0,52	0,005	0,41	2,1	0,09
		лето	0,008	0,045	0,19	0,002	0,12	0,8	0,07
		осень	0,039	0,092	0,10	0,015	0,19	1,4	0,11
2	оз. Песьво, выпуск из о/с г. Удомли	зима	0,659	0,957	5,61	0,055	2,68	5,1	0,11
		весна	0,348	0,414	2,31	0,036	1,48	2,9	0,09
		лето	0,099	0,148	0,99	0,021	0,38	1,5	0,05
		осень	0,157	0,198	0,10	0,020	0,67	1,6	0,07
3	отводящий канал КАЭС в оз. Песьво	зима	0,065	0,150	0,41	0,002	0,45	3,5	0,12
		весна	0,046	0,086	0,59	0,005	0,49	2,4	0,10
		лето	0,008	0,050	0,32	0,002	0,13	1,0	0,05
		осень	0,042	0,096	0,11	0,005	0,16	1,3	0,11
4	отводящий канал от КАЭС в оз. Удомля	зима	0,068	0,118	0,78	0,003	0,66	3,5	0,11
		весна	0,044	0,098	0,52	0,006	0,46	2,4	0,10
		лето	0,007	0,049	0,38	0,003	0,15	0,6	0,04
		осень	-	-	-	-	-	-	-
5	оз. Удомля, устье р. Тихомандрицы	зима	0,075	0,136	0,56	0,003	0,46	3,6	0,13
		весна	0,031	0,075	0,58	0,004	0,31	1,9	0,12
		лето	0,008	0,052	0,15	0,002	0,13	0,9	0,07
		осень	0,040	0,094	0,11	0,005	0,14	1,4	0,06
6	р. Съежа, ниже плотины	зима	0,073	0,146	0,48	0,003	0,53	3,9	0,12
		весна	0,035	0,067	0,53	0,005	0,38	1,0	0,09
		лето	0,017	0,057	0,22	0,002	0,13	1,4	0,10
		осень	0,037	0,077	0,12	0,007	0,17	1,4	0,05
7	протока из оз. Песьво в оз. Удомля	зима	0,070	0,120	0,49	0,003	0,47	3,5	0,14
		весна	0,045	0,086	0,58	0,004	0,46	2,1	0,08
		лето	0,005	0,050	0,26	0,002	0,14	1,2	0,05
		осень	0,047	0,092	0,11	0,008	0,17	1,4	0,07
8	оз. Удомля, устье р. Овсянка	зима	0,053	0,144	1,05	0,003	0,52	5,5	1,57
		весна	0,035	0,075	0,56	0,005	0,45	2,2	0,14
		лето	0,009	0,043	0,22	0,003	0,14	1,1	0,05
		осень	0,039	0,095	0,10	0,009	0,16	1,4	0,06

В отобранных пробах определялся аммонийный, нитратный и нитритный азот. Наибольшие концентрации всех форм азота, как и фосфора, наблюдались в районе выпуска сточных вод в зимний период и достигали для аммонийного азота 5.61 мг/дм<sup>3</sup>, для нитритного азота – 0.055 мг/дм<sup>3</sup>, а для нитратного азота 2.68 мг/дм<sup>3</sup> (табл. 1).

Максимальные концентрации кремния в воде исследованных озер наблюдались в зимний период и не превышали 5.5 мг/дм<sup>3</sup> (табл. 1).

Концентрации железа общего изменялись, в основном, в диапазоне от 0.04 до 0.14 мг/дм<sup>3</sup> (табл. 1). В устье р. Овсянка в зимний период концентрация железа общего составила 1.57 мг/дм<sup>3</sup>, что связано с питанием реки подземными водами в зимний период.

Таким образом, максимальные концентрации минерального фосфора, аммонийного нитратного и нитритного азота отмечены в районе выпуска сточных вод. В остальных точках наблюдений концентрации минеральных форм азота и фосфора были на порядок ниже и достигали максимальных значений в зимний период. Пониженные концентрации биогенных элементов наблюдались в летний период. По предварительным данным тепловое загрязнение водоемов не оказало значительного влияния на режим биогенных элементов.

Таблица 2 – Характеристика озер Удомля и Песьво, по [1]

Показатели	Оз. Удомля	Оз. Песьво
Высота над уровнем моря, м	154,7	154,7
Площадь, км <sup>2</sup>	10,1	6,6
Объем воды, млн. м <sup>3</sup>	100	17,8
Длина, км	7,4	4,3
Ширина, км	3,2	3
Наибольшая глубина, м	30	5,2
Средняя глубина, м	10	2,7

Таблица 3 – Концентрации биогенных веществ в воде озер Песьво и Удомля в мае 2017 г.

№ точки отбора	Место отбора	P <sub>мин</sub> , мгP/дм <sup>3</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , мгN/дм <sup>3</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , мгN/дм <sup>3</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , мгN/дм <sup>3</sup>	Fe <sub>общ.</sub> , мг/дм <sup>3</sup>
9	контрольная точка КАЭС	0,016	0,040	0,006	0,29	0,074
10	р-н д. Троица (прорезь между озерами)	0,006	0,035	0,008	0,20	0,063
11	оз. Удомля, напротив плотины на р. Съежа	0,013	0,007	0,009	0,25	0,079
12а	оз. Удомля, о. Двиново (поверхность)	0,011	0,017	0,003	0,28	0,068
12б	оз. Удомля, о. Двиново (дно)	0,024	0,004	0,003	0,39	0,113

### Литература

1. География Удомельского района / Под ред. Б.К. Виноградова. – Тверь: РИУ тверского госуниверситета, 1999. – 356 с.
2. Зенин А.А., Белоусова Н.В. Гидрохимический словарь. – Л.: Гидрометеиздат, 1988. – 239 с.

## БИОГЕННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ ЮЖНОЙ ЯКУТИИ

Кузнецова Л.И., Чевычелов А.П.

*Институт биологических проблем криолитозоны СО РАН, г. Якутск, Россия*

*e-mail: likkol@yandex.ru*

**Аннотация.** Проведены исследования, направленные на оценку географических особенностей содержания и распределения биогенных элементов в поверхностных водах естественных ландшафтов Южной Якутии. На основе изучения литолого-геохимических и ландшафтно-климатических особенностей исследуемого региона определена специфика состава биогенных элементов вод различных районов Южной Якутии, а именно Лено-Алданского плато, Алданского нагорья и Чульманской впадины. В водах Лено-Алданского плато отмечается наиболее высокое содержание органического углерода, аммонийного, нитритного, нитратного азота и минимальное – кремния, железа. Воды Алданского нагорья характеризуются максимальным количеством кремния и минимальным – нитратного азота и общего фосфора. В водах Чульманской впадины содержится наиболее высокое количество железа, общего фосфора, а также минимальное – органического углерода и нитритного азота.

**Ключевые слова:** поверхностные воды, биогенные элементы, содержание

## BIOGENIC ELEMENTS IN THE SURFACE WATERS OF SOUTHERN YAKUTIA

L.I. Kuznetsova, A.P. Chevychelov

*Institute for Biological Problems of Cryolithozone SB RAS, Yakutsk, Russia*

*e-mail: likkol@yandex.ru*

**Abstract.** Investigations were made with a view to assess the geographical features in the formation of the content and distribution biogenic elements in the surface waters of natural landscapes in Southern Yakutia. On the basis of studying the lithologo-geochemical and landscapeclimatic characteristics of the different region of Southern Yakutia, namely Lena-Aldan plateau, Aldan highland and the Chul'manskaya depression, we determined the specific character of the biogenic elements of surface waters. The waters of the Lena-Aldan plateau contain high amounts of organic carbon and maximum content of ammonia, nitrite and nitrate nitrogen and the minimum content of silicon, iron. The waters of the Aldan upland are also characterized by maximum quantity of silicon and iron, and the minimum content of nitrate nitrogen and total phosphorus. The waters of Chulman depression contain high quantities of iron and total phosphorus, while contents of organic carbon and nitrite nitrogen are very low.

**Keywords:** surface waters, biogenic elements, content

Поверхностные воды являются одним из главных компонентов природных ландшафтов, обуславливающих гидрогенную миграцию элементов и формирование различных трофических цепей. Между тем, географические особенности формирования химического состава и, в частности биогенных элементов, поверхностных вод Восточной Сибири до настоящего времени очень слабо изучены. Последнее положение в особенности справедливо для мерзлотных ландшафтов, и в частности, для территории Южной Якутии. Анализ содержания опубликованных работ убеждает в том, что речные системы криолитозоны в настоящее время являются наименее исследованными в России, и их изученность во многом не соответствует степени и перспективам экономического развития Российской Арктики [3].

Целью настоящей работы являлась оценка содержания и распределения биогенных элементов в речных водах Южной Якутии в зависимости от ландшафтно-климатических и литолого-геохимических особенностей исследуемой территории.

Рассматриваемый нами район исследований охватывает обширный регион – Южную Якутию. Область изучения примерно может быть ограничена географическими координатами 56-60° с.ш. и 120-130° в.д. В пределах данной территории, исходя из её литолого-геоморфологических особенностей, наши исследования проводились на Лено-Алданском плато, Алданском нагорье и в Чульманской впадине. При этом применялись общепринятые географические методы – картографический, сравнительно-географический и геохимический [1]. Нами был изучен химический состав в основном малых и средних рек бассейна реки Алдан, а также самого Алдана. Водные пробы преимущественно отбирались в период летне-осенней межени 2007, 2008 и 2012 гг. При

определении химических показателей исследуемых вод использовался ряд общепринятых аналитических методов [5].

Территория Южной Якутии в целом характеризуется очень контрастным литогеохимическим фоном, преимущественно горным рельефом, холодным гумидным климатом, преобладанием в покрове таежной растительности и несплошным распространением многолетней мерзлоты. Исследуемый регион характеризуется густой гидрографической сетью. Все реки данного региона относятся к восточно-сибирскому типу, питание которых осуществляется главным образом за счет весеннего снеготаяния и летних атмосферных осадков [8].

Лено-Алданское плато характеризуется более-менее пологим рельефом, абсолютные отметки местности изменяются в пределах 400-600 м, климат резко континентальный с нормальным увлажнением, в растительном покрове распространены среднетаежные лиственничные и сосновые леса относительно высокого бонитета. В составе горных пород абсолютно преобладают кембрийские осадочные карбонатные породы: доломиты и известняки, многолетняя мерзлота распространена повсеместно. В почвенном покрове преимущественное распространение имеют остаточно-карбонатные почвы – дерново- и перегнойно-карбонатные.

Рельеф Алданского нагорья преимущественно низко- и среднегорный, абсолютные высоты местности колеблются в пределах 700-1200 м, а отдельных гольцовых групп даже выше. Климат нагорья резко континентальный гумидный и супергумидный, в растительном покрове преобладает низкобонитетная горно-таежная и горно-тундровая растительность, отмечается вертикальная поясность почвенно-растительного покрова. В составе горных пород преимущественное распространение имеют кислые магматические породы архейского возраста – гранито-гнейсы, многолетняя мерзлота имеет прерывистый характер. В почвенном покрове преобладают кислые, не насыщенные обменными основаниями почвы элювиального ряда – подбуры и подзолистые почвы.

Чульманская впадина – это плоскогорье, относительно врезанное в рельеф Алданского нагорья. Абсолютные отметки днища впадины находятся на уровне 600-700 м. Климат впадины резко континентальный гумидный, в растительном покрове преобладают среднетаежные лиственничные леса и мари, развитые по верховым и переходным болотам. В составе горных пород абсолютно преобладают юрские осадочные породы – песчаники, алевролиты и аргиллиты, вмещающие пласты каменных углей. Многолетняя мерзлота носит прерывистый характер. В почвенном покрове абсолютно преобладают кислые не насыщенные обменными основаниями подзолистые типичные и альфегумусовые почвы.

Известно, что N и P являются облигатными биофилами, и их содержание в поверхностных водах, наряду с количеством органического вещества (ОВ) идентифицирует интенсивность биологических процессов, происходящих как непосредственно в водах, так и в почвах водосборных бассейнов, формирующих посредством внутрпочвенного стока химический состав конкретных рек [6]. При этом среди разнообразных процессов трансформации N-содержащих соединений в природных водах гумидной зоны, наибольшее значение имеют аммонификация и нитрификация [2].

Как указывалось ранее Лено-Алданского плато характеризуется наиболее благоприятными ландшафтно-климатическими условиями, а в почвенном покрове здесь преобладают дерново- и перегнойно-карбонатные почвы, которые являются наиболее плодородными в Южной Якутии. С этой позиции все вышесказанное становится очевидным.

Литолого-геохимические и ландшафтно-климатические условия Алданского нагорья и Чульманской впадины значительно отличаются от таковых Лено-Алданского плато. Климат здесь более холодный и гумидный, горно-таежные фитоценозы менее продуктивны, кислые не насыщенные обменными основаниями зональные почвы –

подбуры и подзолистые характеризуются низкой биологической активностью. В этом плане более жесткими природными условиями характеризуется Алданское нагорье, которое по составу почвенно-растительного покрова в зональном аспекте представляет переходную зону от верхней тайги к горной тундре. Вероятно поэтому в поверхностных водах нагорья отмечается минимальное содержание нитратного азота и общего фосфора (табл. 1).

По другим средним показателям, таким как содержание  $C_{орг.}$ ,  $NH_4^+$  и Si химический состав вод Алданского нагорья и Чульманской впадины довольно схож (табл. 1, 2). Вместе с тем в речных водах Чульманской впадины закономерно фиксируется максимальное количество  $P_{общ.}$  и Fe. Последнее обусловлено тем, что с увеличением гумидности климата и степени мерзлотности почвогрунтов увеличивается заболоченность территории, особенно в условиях менее расчлененной по рельефу территории Чульманской впадины, в почвенном покрове которой значительно возрастает доля мерзлотно-таежных почв, подстилаемых льдистой многолетней мерзлотой. При этом железо, по нашему мнению, мигрирует в основном в составе катионов ( $Fe^{+2}$ ) комплексных органоминеральных соединений гумусовых кислот (фульваты железа). Последнее полностью совпадает с результатами исследований А.И. Перельмана [4], согласно которым в ультрапресных водах горной тайги Якутии растворенное органическое вещество (РОВ) составляет от 10 до 75 % общей суммы растворенных веществ, а главным компонентом РОВ являются фульвокислоты – вещества гумусовой природы.

В связи с оценкой общей характеристики химического состава поверхностных вод Южной Якутии, интересно было определить особенности водной миграции изучаемых биогенных элементов, а именно С, N, Si, Fe и P в пределах исследуемых районов. При этом геохимические условия водной миграции элементов в данных районах определялись исходя из значений их коэффициента водной миграции (Kx), который рассчитывался по известной формуле [4]. При расчете Kx для С и N использовались их средние содержания в мерзлотных почвах Лено-Алданского плато, Алданского нагорья и Чульманской впадины.

Необходимо отметить, что по мере нарастания степени гумидности климата, расчлененности рельефа, повышения окислительно-восстановительного потенциала и понижения кислотности исследуемых речных вод Южной Якутии [7] при переходе от Лено-Алданского плато к Алданскому нагорью и Чульманской впадине интенсивность водной миграции большей части изучаемых элементов, таких как С, N и Fe возрастает.

Что касается Si и P, то их миграционная способность практически не меняется при изменении литолого-геохимических и ландшафтно-климатических условий миграции в пределах исследуемых районов.

Также необходимо указать на изменение интенсивности миграции многовалентных элементов, таких как Fe, в связи с изменением условий их миграционной обстановки при переходе от Лено-Алданского плато к Алданскому нагорью и Чульманской впадине. Коэффициент водной миграции данного элемента, который мигрирует, главным образом, в составе катиона ( $Fe^{+2}$ ) комплексных органоминеральных соединений возрастает более чем в 4 раза (табл. 3).

Территория Южной Якутии в целом характеризуется контрастными географическими условиями формирования химического состава поверхностных вод, и в частности биогенных элементов. В водах Лено-Алданского плато отмечается наиболее высокое содержание органического углерода, аммонийного, нитритного, нитратного азота и минимальное – кремния и железа. Воды Алданского нагорья характеризуются максимальным средним количеством кремния, а также минимальным – нитратного азота и общего фосфора. В водах Чульманской впадины отмечается наиболее высокое содержание железа и общего фосфора, а также минимальное количество органического углерода и нитритного азота.

По мере нарастания степени гумидности климата, расчлененности рельефа, повышения окислительно-восстановительного потенциала и понижения кислотности исследуемых речных вод Южной Якутии при переходе от Лено-Алданского плато к Алданскому нагорью и Чульманской впадине интенсивность водной миграции большей части изучаемых элементов возрастает.

### Литература

1. Гагина Н.В., Федорцова Т.А. Методы геоэкологических исследований: Курс лекций. – Минск: БГУ, 2002. – 98 с.
2. Лозовик П.А., Бородулина Г.С. Соединения азота в поверхностных и подземных водах Карелии // Водные ресурсы. – 2009. – Т. 36. № 6. – С. 694-704.
3. Никитина И.Б. Геохимия ультрапресных вод мерзлотных ландшафтов (на примере Алданского нагорья). – М.: Изд-во Наука. 1977. – 148 с.
4. Перельман А.И. Геохимия природных вод. – М.: Изд-во «Наука», 1982. – 154 с.
5. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши / под ред. А.Д. Семенова. – Л.: Гидрометеиздат, 1977. – 542 с.
6. Хильчевский В.К., Чеботько К.А. Оценка эколого-гидрохимического состояния природных вод Украины // Водные ресурсы. – 1994. – Т. 21. № 2. – С. 182-188.
7. Чевычелов А.П., Кузнецова Л.И. Географические особенности формирования химического состава поверхностных вод Южной Якутии // География и природные ресурсы. – 2017. – № 1. – С. 171-178.
8. Южная Якутия: мерзлотно-гидрологические и инженерно-геологические условия Алданского горнопромышленного района. – М.: Изд-во МГУ, 1975. – 444 с.

Таблица 1 – Содержание биогенных элементов в речных водах Южной Якутии в летне-осеннюю межень, мг/л

Район	$\text{NH}_4^+$	$\text{NO}_2^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{P}_{\text{общ}}$	$\text{Fe}_{\text{общ}}$	Si
Лено-Алданское плато (n=5)	<u>0,19-0,50</u> 0,36	<u>0,007-0,104</u> 0,035	<u>0,10-0,21</u> 0,15	<u>0,005-0,032</u> 0,013	<u>0,05-0,15</u> 0,09	<u>2,04-2,52</u> 2,24
Алданское нагорье (n=5)	<u>0,21-0,40</u> 0,28	<u>0,008-0,061</u> 0,021	<u>0,03-0,08</u> 0,04	<u>0,005-0,016</u> 0,007	<u>0,05-0,51</u> 0,19	<u>3,46-7,06</u> 4,72
Чульманская впадина (n=8)	<u>0,05-0,71</u> 0,22	<u>0,007-0,027</u> 0,011	<u>0,03-0,24</u> 0,10	<u>0,005-0,051</u> 0,023	<u>0,05-1,57</u> 0,45	<u>3,02-6,76</u> 4,46

Таблица 2 – Содержание веществ органического происхождения в речных водах Южной Якутии в летне-осеннюю межень

№	Наименование	Сорг., мг/л	ХПК, мгО/л	Органическое вещество, мг/л
1	Лено-Алданское плато (n=5)	<u>6,0-12,0</u> 9,0	<u>16,0-32,0</u> 24,1	<u>12,0-24,0</u> 18,1
2	Алданское нагорье (n=8)	<u>1,9-9,6</u> 5,2	<u>5,0-25,6</u> 13,8	<u>3,8-19,2</u> 10,4
3	Чульманская впадина (n=8)	<u>1,9-6,5</u> 3,4	<u>5,0-17,3</u> 8,9	<u>3,8-13,0</u> 6,7

Таблица 3 – Содержание элементов в горных породах, водах и значения их коэффициентов водной миграции в пределах различных районов Южной Якутии

Наименование	C	N	Si	Fe	P
Лено-Алданское плато					
Содержание в горных породах, %	2,83**	0,18**	4,0	0,81	0,02
Содержание в речных водах, мг/л	9,0	0,326	2,2	0,09	0,004
Кх*	1,4	0,7	0,2	0,05	0,08
Алданское нагорье					
Содержание в горных породах, %	0,93**	0,10**	31,3	4,12	0,04
Содержание в речных водах, мг/л	4,4	0,233	4,7	0,20	0,002
Кх*	8,1	4,0	0,3	0,08	0,09
Чульманская впадина					
Содержание в горных породах, %	0,95**	0,10**	30,2	3,85	0,09
Содержание в речных водах, мг/л	4,1	0,254	5,0	0,68	0,010
Кх*	5,6	3,3	0,2	0,23	0,14

\*Кх – коэффициент водной миграции; \*\* – приведены содержания элементов в почвах.



## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ БИОГЕННЫХ ВЕЩЕСТВ В БОЛОТНЫХ ОЗЕРАХ НАДПОЙМЕННЫХ ТЕРРАС ВЕРХНЕЙ ВОЛГИ (ТВЕРСКАЯ ОБЛАСТЬ)

Лапина Е.Е., Кудряшова В.В., Бакшевская В.А.

*Институт водных проблем РАН, Москва, Россия*

*e-mail: shtriter\_elen@rambler.ru*

**Аннотация.** Анализируется пространственное и вертикальное распределение соединений азота и фосфора в воде болотных озер ледникового генезиса, приуроченных к надпойменным террасам Ивановского водохранилища. Показана необходимость учета геолого-гидрогеологических условий при анализе распределения биогенных веществ.

**Ключевые слова:** болотные озера, биогенные вещества, торфяники

## DISTRIBUTION OF NITROGEN AND PHOSPHORUS COMPOUNDS IN BOG LAKES ON FLUVIAL TERRACES OF THE UPPER VOLGA (TVER REGION)

Lapina E.E., Kudryashova V.V., Bakshevskaya V.A.

*Water Problems Institute RAS, Moscow, Russia*

*e-mail: shtriter\_elen@rambler.ru*

**Abstract.** Spatial and vertical distribution of nitrogen and phosphorus compounds in the bog lakes of glacial genesis, located on fluvial terraces of Ivankovo reservoir, is analyzed. The importance of consideration of geological-hydrogeological conditions in the analysis of nutrients distribution is shown.

**Keywords:** bog lakes, biogenic compounds, peat lands

**Введение.** Большинство озер в Тверской области сосредоточено в возвышенной северо-западной части в виде озерно-речных систем. В пределах низинного юго-востока, где проходили наши исследования, за исключением Петровской группы (болотный массив «Оршинский мох»), озера чаще располагаются одиночно, среди заболоченных территорий. Наиболее крупные одиночные озера естественного происхождения – Васильевское, Усад, Ильинское, рукотворного происхождения – Константиновский карьер. Перечисленные водоемы являются объектами рекреации, испытывают значительное антропогенное воздействие и находятся под контролем санитарно-эпидемиологических организаций.

Небольшие естественные озера с площадью зеркала менее 1,0 км<sup>2</sup> (Аксеново, Близнецы, Нековское, Тпруно, Вышнево, Шумновские озера, Климошино и др.), расположенные посреди болот, вдали от транспортных путей, в силу своей труднодоступности практически не изучены. Несмотря на то, что Шумновским озерам еще в 1992 году присвоен статус ООПТ – особо охраняемой природной территории (по ботаническому профилю), информация иного рода об озерах очень скудная.

Почти вся территория Тверской области является водосборным бассейном Ивановского водохранилища – отрезка верхней Волги от Твери до Дубны. На юго-востоке бассейна вдоль Волги тянутся зандрово-аллювиальные равнины, для которых типичны ледниковые озерные котловины – реликты больших приледниковых водоемов [2]. В иерархической системе такие озера занимают более высокое положение по сравнению с окружающими их болотами; та же Петровско-Оршинская озерно-болотная экосистема некогда являлась одним огромным водоемом.

Климат региона – умеренно-континентальный, среднемесячная температура самого теплого месяца +17,8, холодного (-9,8°C), количество осадков превышает испарение и составляет 593 мм [6].

**Цель работы** - оценка влияния геологических и гидрогеологических условий на особенности пространственного распределения соединений азота и фосфора в болотных озерах надпойменных террас.

Наиболее детально авторы исследовали Большое и Малое Шумновские озера

(болото Шумново) и озеро Климошино (болото Климошинское). Озера вполне сопоставимы в силу расположения в аналогичных климатических, геологических и ландшафтных условиях, однако имеют разные гидрогеологические особенности, что нам и требовалось.

Шумновские озера приурочены к междуречью Донховка – Волга, на правом берегу водохранилища. В плане они округлые, берега низкие, изрезаны слабо; находятся в 5-ти км на восток от г. Конаково. Максимальная глубина и длина Большого озера – 17,5 м и 404 м, Малого – 5,0 м и 252 м соответственно.

В прибрежной зоне Большого озера растут сосны, ели, березы высотой до 4-х м; из кустарничков - голубика, брусника, черника, багульник; травяной покров – осока, сныть, в переходной зоне - осоки, пушица, подбел, мхи сфагновые и кукушкин лен. Берега окаймляют заросли тростника и камыша. У Большого озера есть песчаная отмель с юго-восточной стороны, с юга озеро и болото соединяет канал глубиной в 1,0 м, в настоящее время заиленный на 80%, с восточной стороны озера вытекает речка.

Подход к Малому озеру сильно заболочен, деревья более угнетены, отмели нет. Шумновские озера раскинулись в 4,5 км от уреза Волги, сброс воды из Большого озера происходит в Иваньковское водохранилище, из Малого озера сток визуально не обнаружен.

Климошинское болото находится в 16-ти км на северо-восток от Конаково, в междуречье Созь – Волга, на левом берегу Иваньковского водохранилища. Озеро расположено в восточной части, имеет максимальную глубину и длину 5,0 м и 336 м соответственно; по берегам стоят сосны, расстояние до уреза Волги составляет 5 км. Водоем окружен топкими берегами, из него вытекает ручей Ильматка, питающий реку Созь.

В геоморфологическом отношении водосборная площадь озер охватывает часть III надпойменной террасы (цокольной) и древних аллювиальных террас Волги. По мнению В.И. Маевского, именно здесь простиралась долина Пра-Волги [3]. В геологическом строении водосборного бассейна озер принимают участие аллювиальные отложения а(3t)III, мощностью 2 – 8 м, представленные мелко и среднезернистыми кварцево-полевошпатовыми песками, в основании которых встречены галька и гравий. Пески залегают на флювиогляциальных отложениях fIIIms времени отступления последнего ледника, мощностью 1-5 м, представленных супесями и пылеватыми суглинками с гравием и галькой, их подстилают бурые суглинки московской морены gII ms, мощностью 13 – 26 м.

К песчаным и супесчаным отложениям приурочен единый верхнесреднечетвертичный аллювиально-флювиогляциальный водоносный горизонт. Его кровля залегают на глубине 0,6 – 1,0 м, подошва – на 6 -10 м. Питание вод происходит за счет инфильтрации атмосферных осадков, разгрузка – испарением, разбором из колодцев и в гидрографическую сеть. Безнапорные воды горизонта, уязвимые к поступающим с дневной поверхности загрязнениям, по степени минерализации ультрапресные и пресные, по общей жесткости мягкие и очень мягкие, часто имеют химический пестрый состав: гидрокарбонатный либо сульфатно-гидрокарбонатный, катионный ряд переменный – от кальциево-магниевого до кальциево-натриевого [1].

В гидрогеологическом отношении котловина Большого озера прорезает водоносный горизонт на полную мощность, которая здесь составляет 9-10 м; Малого – верхнюю часть горизонта, или только 3 м, котловина Климошинского озера проникает вглубь погребенной долины Пра-Волги.

При работе с картографическими материалами возникло предположение, что Большое и Малое озера, возможно, раньше представляли собой один водоем. На двухверстной топографической карте А. М. Менде 1853 года озера объединены перемычкой и полностью окружены болотами. Согласно карте Иваньковского водохранилища 1991 года масштаба 1: 50 000 расстояние между озерами в субширотном направлении составляет 350 м, водораздел между озерами отсутствует. Гипотеза одного водоема позволяет предположить, что сброс избытка воды из Малого озера происходит

подземным путем через речку в залив Иваньковского водохранилища, то есть все озера – проточные, следовательно, сопоставимые и в гидрологическом аспекте.

**Материалы и методы.** Озера впервые исследовались нами в сентябре-октябре 2001 года. В феврале 2012 проведено рекогносцировочное обследование озер, в сентябре-ноябре 2014 и в июне 2016 водоемы опробованы повторно (в точках отбора проб 2001 года). В декабре-январе 2014/2015 проведена площадная гидрохимическая съемка озер Большого и Климошино.

Пробы воды для определения химического состава в безледоставный период отбирали в поверхностном слое прибрежной части водоема, зимой отбор производили батометром (морской опрокидывающийся МБ-48) из поверхностных (до 1,0 м), средних (3,0 м) и придонных слоев; при глубине более 10,0 м пробы отбирали с шагом 3,0 м.

Одновременно с опробованием озер отбирали на химический анализ пробы дренажных, болотных и грунтовых вод. Анализ проб воды проводили в аттестованной гидрохимической лаборатории Иваньковской научно-исследовательской станции ИВП РАН по стандартным методикам [4]. Соединения азота и фосфора определены фотометрически, аммоний-ион – с реактивом Несслера, нитрат-ион - с салицилатом натрия, минеральный и общий фосфор - с аскорбиновой кислотой в фильтрованных пробах.

В процессе изучения собранных материалов определены основные источники поступления соединений азота и фосфора в озера: субаквальная разгрузка грунтовых вод и внутриводоемные процессы; атмосферные осадки на зеркало и обратные воды, поступающие из торфяных берегов при переполнении озер, играют второстепенную роль.

**Результаты.** Термический режим озер из-за эпизодичности исследований изучен только в зимний период. В максимально глубокой части Большого озера в поверхностном слое подо льдом, толщина которого составляла во время зимних съемок 0,25 – 0,30 м, температура воды колебалась в диапазоне +0,1 – 0°C, на глубине 1,0 м она возрастала до +2, 0°C и больше не менялась до 6,0 м. С глубины 6,5 м и вплоть до 17,5 м температура составляла +3,0°C. Амплитуды температур по вертикали на точке максимальных глубин в Большом озере составила +3,0°C, Малом – +2,1°C, в Климошинском - +1,0°C.

Воды озер характеризуются как маломинерализованные (общая минерализация в пределах 11 – 40 мг/дм<sup>3</sup>); мягкие; слабо кислые, реже нейтральные; химический состав неустойчивый, меняется от сульфатной группы к гидрокарбонатной через переходные формы, в катионном ряду доминирует кальций, несколько реже магний, в Малом озере – магний и натрия соответственно. Ход внутригодовой динамики соединений N и P обычный: летом их концентрации минимальны, к концу зимы возрастают, особенно в придонной части. Поскольку во всех пробах содержание азота нитритов оказалось на уровне следов, рассмотрены только формы аммонийного и нитратного азота. Концентрации минерального фосфора также мизерны (от 3,0 до 20,0 мкг/дм<sup>3</sup>), поэтому уделено внимание распределению общего фосфора P<sub>общ.</sub>

Согласно лимнологическим и гидрологическим классификациям, озера имеют ледниковое происхождение, остаточные, первичные, малой и умеренной гумификации, стадия развития – зрелость, относятся к котловинному типу; по своему трофическому статусу озера мезотрофные и евтрофные [2, 6].

В результате зимних рекогносцировочных исследований установлено, что в поверхностном слое подо льдом Большого озера количество N-NH<sub>4</sub> составляло 92 % от всей суммы минерального азота N<sub>мин</sub> (в Малом – 82,1%). Если на глубине 7-8 м в Большом озере количество N-NH<sub>4</sub> снизилось до 68 % от N<sub>мин</sub>, то в Малом оно повысилось до 90%.

При проведении зимних съемок 2014 года на максимальной вертикали в слое воды на глубине 6,5 м форма N-NH<sub>4</sub> преобладала, но уже на 10,0 м между формами азота наблюдался почти паритет (56,6% против 43,4% N-NO<sub>3</sub>).

В январе 2014 после рекогносцировки на Большом озере провели площадную гидрохимическую съемку распределения соединений азота и фосфора в слое воды на глубине 3,0 м. Выявлено, что распределение форм N<sub>мин</sub> связано, кроме прочих факторов, с

особенностями гидрографической сети всей экосистемы. На севере, где происходит субаквальная разгрузка грунтовых вод в виде ключей, и на востоке, в 100 м от устья речки, доминирует N-NO<sub>3</sub> (78,0 – 91,8% от N<sub>мин</sub>). В южной части, где на берегу сквозь редколесье просвечивает болотный пейзаж и находится устье дренажного канала, доля N-NH<sub>4</sub> составляет 76%, на западе – 69,5%.

В придонном слое зимой наблюдается незначительная аккумуляция общего фосфора P<sub>общ</sub>, его максимальное содержание достигало 137 мкг/дм<sup>3</sup> (на глубине 17 м). Выше, в слое воды на глубине 13,5 м содержание P<sub>общ</sub> составило 59 мкг/дм<sup>3</sup>, а в оз. Климошино – 49 мкг/дм<sup>3</sup>. В Малом озере в феврале по всей вертикали 5,0 м фосфор распределен однородно, его величины не превышают 20 мкг/дм<sup>3</sup>. Об аккумуляции фосфора свидетельствует и его распределение на северной вертикали: от поверхности к придонной части содержание фосфора увеличилось с 55 до 78 мкг/дм<sup>3</sup>.

На рис. 1 и 2 представлены графики, иллюстрирующие вертикальное распределение соединений азота (минеральных форм – нитратного и аммонийного), минерального и общего фосфора в Большом и Климошинском озерах.

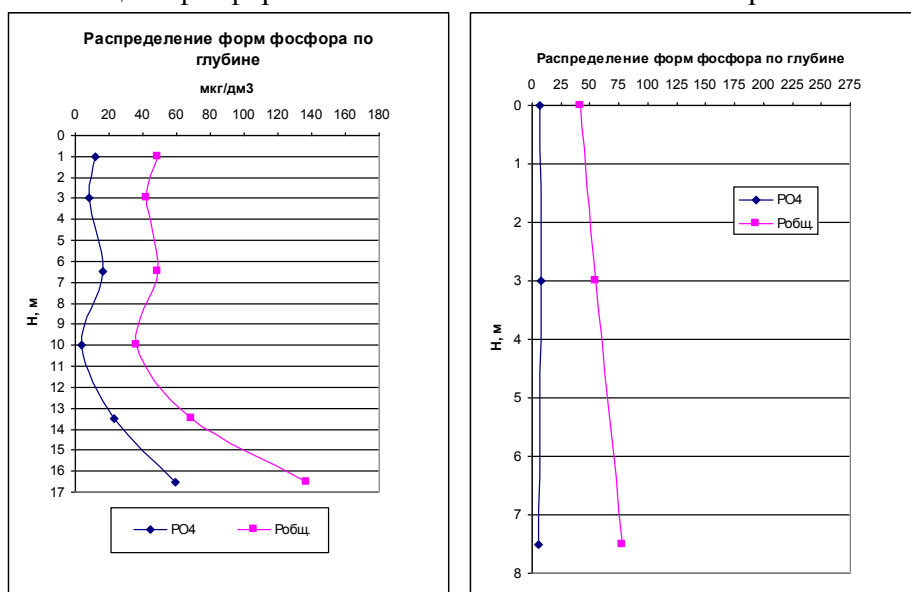


Рис. 1 – Распределение форм фосфора по глубине озера Б. Шумновское, январь 2015, центральная часть (17,5 м) и северная часть (8,5 м) в 100м от берега

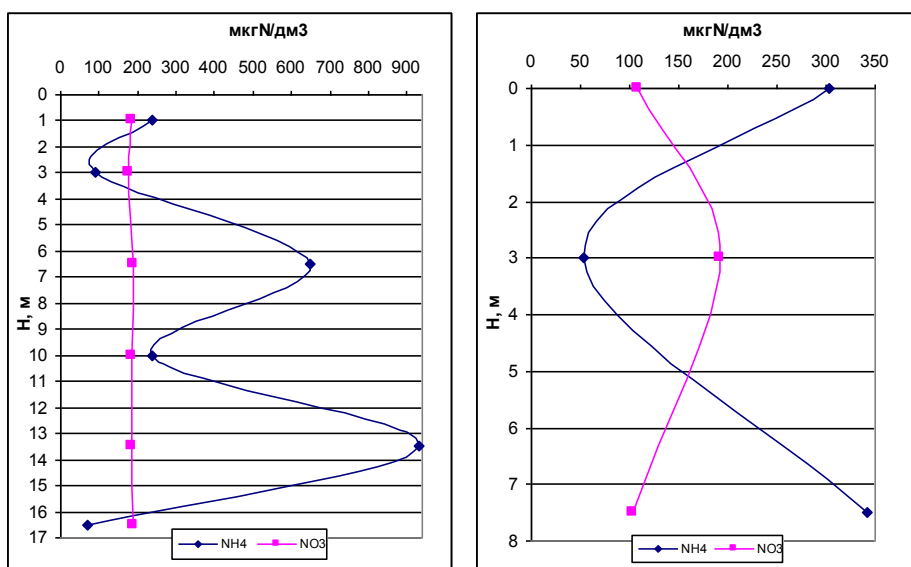


Рис. 2 – Распределение форм азота по глубине оз. Б. Шумновское, январь 2015, центральная часть (17,5 м) и северная часть (8,5 м) в 100м от берега

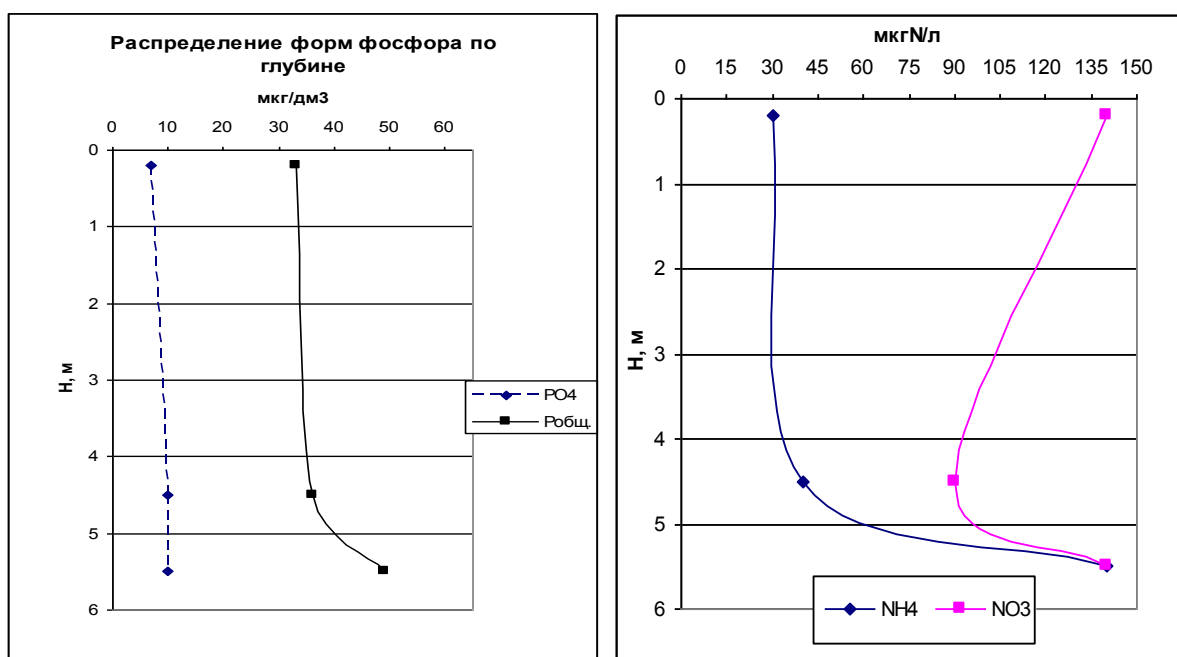


Рис. 3 – Распределение форм фосфора и азота, мкг/дм<sup>3</sup> по глубине оз. Климошино, декабрь 2014 г., центральная часть (5,5 м)

Сравнение современных данных с материалами наших исследований 15-тилетней давности показывает стабильность количества в воде P<sub>общ</sub>. В оз. Климошино в 2001 году в конце сентября содержалось 45 мкг/дм<sup>3</sup> P<sub>общ</sub>, а в декабре 2014, когда фосфор аккумулируется, по всей вертикали на глубине 5,0 м его содержание колебалось в пределах 33 – 49 мкг/дм<sup>3</sup>. В Большом озере в 2001 в сентябре определено 17, в октябре – 43 мкг/дм<sup>3</sup> P<sub>общ</sub>., в 2014 – в сентябре 39, в ноябре – 42 мкг/дм<sup>3</sup> P<sub>общ</sub>. В Малом озере в октябре 2001 года содержалось 79, в ноябре 2014 – 82 мкг/дм<sup>3</sup> P<sub>общ</sub>, что практически одно и то же.

В таблице сравниваются концентрации соединений азота и фосфора грунтовых вод суходолов (колодец в дер. Шумново глубиной 4,0 м); грунтовых вод III надпойменной террасы (карьер в ее пределах); атмосферных осадков (лежалый снег на Шумновском болоте); болотных вод (выжимка из закопушки в сплаvine), Шумновских озер и стока из Большого озера (одновременный срез гидрохимических характеристик водных объектов на сентябрь 2014). В грунтовых водах суходолов и аллювиальных террас, как правило, доминирует азот нитратов (96,6 и 65,6% соответственно от всего N<sub>мин</sub>). По мере продвижения к своей зоне разгрузки – озерной котловине, под влиянием водовмещающих пород грунтовые воды трансформируются. Анализ площадного распределения биогенных веществ по акватории Большого озера в слое 3,0 м показал, что трансформация мало влияет на перераспределение форм минерального азота, и соотношение форм в местах субаквальной разгрузки почти не меняется: нитраты доминируют. В поверхностном слое, где сильно влияние сложенных верховым торфом берегом, преобладает аммонийный азот. Значительное преобладание N-NH<sub>4</sub> над N-NO<sub>3</sub> уже на глубине 6,6 м (77,7% против 22,3%) указывает на значительную роль в формировании зимнего режима соединений N и P внутриводоемных процессов минерализации органических веществ придонных слоев [6].

Описанное вертикальное распределение форм минерального азота подтверждается и замерами редокс-потенциала Eh. Величина Eh в поверхностных слоях составила 107 мВ, на глубине 8,0 м возросла до 135 мВ. При отборе проб батометром с большой глубины во время зимних работ на максимально глубокой вертикали чувствовался резкий запах сероводорода. В пробах из придонного горизонта зафиксирован отрицательный Eh (– 125 мВ), что прямо указывает на восстановительную обстановку в диапазоне глубин ниже 10,0 (подошва водоносного аллювиального горизонта), в то время как в середине вертикали величина Eh свидетельствует о поступлении грунтовых вод.

**Выводы.** Если котловина остаточного озера прорезает водоносный аллювиально-флювиогляциальный горизонт на его полную мощность, как в Большом озере, то на распределение биогенных веществ определенное влияние оказывает химический состав подземного притока. Его фактические величины будут значительно выше расчетных. Обычно при расчетах притока используется средний  $k_f$  (в описанных геологических условиях 1 м/сут), однако нужно учесть, что нижнюю часть аллювиальных толщ обычно слагают базальные конгломераты с  $k_f$  около 30 м/сут, следовательно, коэффициент водообмена тоже увеличится, и скорость евтрофирования водоема уменьшится.

Преобладание аммонийной формы азота над нитратной в водах Большого озера имеет место только в зоне непосредственного влияния болотных вод и в придонном слое из-за внутриводоемных процессов разложения органического вещества зимой.

Особенно велика роль внутриводоемных процессов в озерах, котловина которых прорезает водоносный горизонт в верхней части; слабая проточность создает застойный режим, что наблюдается в Малом озере. Если в озерах Большом и Климушино количество  $P_{\text{общ}}$  находится в пределах 17 – 39 мкг/дм<sup>3</sup>, то в Малом этот диапазон возрастает до 20 – 82 мкг/дм<sup>3</sup>.

Наиболее благоприятная обстановка для замедления процессов евтрофирования складывается в случае, когда котловина озера приурочена к древнеаллювиальным погребенным долинам, сложенным промытыми кварцевыми песками, как в оз. Климушино. Здесь зимой в поверхностном слое подо льдом преобладает азот нитратов (82,4% от всего  $N_{\text{мин}}$ ), в придонном слое наблюдается паритет между формами (по 50%), общая минерализация от 11 до 17 мг/дм<sup>3</sup>, цветность не больше 35 градусов по Pt-Co шкале.

При интерпретации результатов исследований пространственно-временного распределения биогенных веществ обязательно следует принимать во внимание геолого-гидрогеологические условия озерной экосистемы. При изучении болотных озер вторичного генезиса эти условия не играют значительной роли, однако при исследовании остаточных озер ледникового происхождения недоучет геологической составляющей может вылиться в неверную трактовку полученных данных.

Таблица – Концентрации соединений азота (мкг/дм<sup>3</sup>) и фосфора (мкг/дм<sup>3</sup>) грунтовых вод суходолов (ГВ), грунтовых вод III надпойменной террасы (ГВ III), атмосферных осадков (АО), болотных вод (БВ), Шумновских озер и стока из Большого Шумновского озера (одновременный срез гидрохимических характеристик водных объектов на сентябрь 2014)

Параметр	ГВ/ГВ III	АО	БВ	Малое	Большое	Сток
PO <sub>4</sub>	82/7	0	20	13	7	13
P общ	160/39	20	49	55	42	82
N-NH <sub>4</sub>	39/77	410	226	762	303	311
N-NO <sub>3</sub>	1106/147	380	208	111	108	122

### Литература

1. Лапина Е.Е., Ахметьева Н.П., Кудряшова В.В. Родники долины верхней Волги: условия формирования, режим, охрана. – Тверь: Издательство ООО «Купол», 2014. – 256 с.
2. Лесненко В.К., Абросов В.Н. Озера Псковской области. – Псков, 1973. – 153 с.
3. Маевский В.И. Дочетвертичный рельеф Калининской области//ученые записки. Т.68. – Калинин: КГУ, 1969. – С. 161-170.
4. Методы исследования качества воды водоемов // Ю.В. Новиков, К.О. Ласточкина, З.Н. Болдина: под ред. А.П. Шицковой. – М.: Медицина, 1990. – 400 с.
5. Паспорт на особо охраняемые природные территории (памятник природы Шумновские озера). Федеральная служба лесного хозяйства. –1992. – 5 с.
6. Никаноров А.М. Гидрохимия. Учебник. – Л.: Гидрометеиздат, 1989. – 348 с.

## БИОСТРАТИГРАФИЯ ОЗЕРНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ (К ВОПРОСУ О ГЕНЕЗИСЕ ЗАХОРОНЕННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА)

Леонова Г.А.<sup>1</sup>, Копотева Т.А.<sup>2</sup>, Климин М.А.<sup>2</sup>, Мальцев А.Е.<sup>1</sup>, Кривоногов С.К.<sup>1</sup>, Бобров В.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск, Россия*

<sup>2</sup> *Институт водных и экологических проблем ДВО РАН, г. Хабаровск, Россия*

*e-mail: leonova@igm.nsc.ru*

**Аннотация.** Биостратиграфическое расчленение седиментационных разрезов сапропелей малых озер Прибайкалья (Очки) и юга Западной Сибири (Минзелинское) на основе данных количественного биологического анализа позволило авторам глубже подойти к вопросу расшифровки условий осадконакопления в геологическом прошлом и судить об источниках и генезисе захороненного (фоссилизированного) органического вещества.

**Ключевые слова:** органическое вещество, планктон, макрофиты, зеленые и сфагновые мхи, сапропель, биологический анализ

## BIOSTRATIGRAPHY OF LAKE DEPOSITS (TO THE QUESTION OF THE GENESIS OF THE BURIED ORGANIC SUBSTANCE)

Leonova G.A.<sup>1</sup>, Kopoteva T.A.<sup>2</sup>, Klimin M.A.<sup>2</sup>, Maltsev A.E.<sup>1</sup>, Krivonogov S.K.<sup>1</sup>, Bobrov V.A.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Sobolev Institute of Geology and Mineralogy of the SB RAS, Novosibirsk, Russia*

<sup>2</sup> *Institute of Water and Ecological Problems FEB RAS, Khabarovsk, Russia*

*e-mail: leonova@igm.nsc.ru*

**Abstract.** Biostratigraphic dismemberment of sedimentation sections of sapropels from small lakes in Pribaikalye (Lake Ochki) and south of West Siberia (Lake Menzelinskoye), on the basis of quantitative biological analysis, allowed authors to go deeper into the question of deciphering sedimentation conditions in the geological past and to judge the sources and genesis of the buried Fossilized) organic matter.

**Keywords:** organic matter, plankton, macrophytes, green and sphagnum mosses, sapropel, biological analysis

**Введение.** Среди озер юга Западной Сибири имеется немалое количество макрофитных, которые как продуцирующие системы развиваются главным образом за счет продукционной деятельности погруженных макрофитов [12]. К макрофитным озерам, относятся очень мелководные водоемы, зарастающие погруженной растительностью по всей площади дна, или более глубокие, интенсивно зарастающие только в области литорали. В естественном состоянии макрофитные озера никогда не «цветут» и отличаются значительной прозрачностью воды, так как фитопланктона в них мало, что обуславливает более высокую продукцию макрофитов по сравнению с продукцией фитопланктона. В типично макрофитных озерах юга Западной Сибири в настоящее время формируется макрофитогенный сапропель [5, 7].

В озерах фитопланктонного типа главная роль при осуществлении единого внутриводоемного процесса синтеза органического вещества принадлежит фитопланктону, а макрофитам – второстепенная [12]. В таких озерах прозрачность воды низкая из-за массового развития планктонных водорослей в фотическом слое воды, а также из-за затеняющего эффекта бактериально-водорослевой пленки на поверхности воды в период цветения. В типично фитопланктонных озерах Прибайкалья в настоящее время формируется планктоногенный сапропель [6, 8]. В некоторых озерах, расположенных на массивах верховых болот, формируется сапропель гетерогенного состава ОВ (планктон – автохтонный компонент, остатки зеленых и сфагновых мхов – аллохтонный) [9].

Целью данной работы явилось выявление источников органического вещества в исследуемых озерах на протяжении всего периода накопления сапропелевых толщ в голоцене на основе биостратиграфического расчленения вертикального разреза отложений по данным комплексного биологического анализа.

**Объекты и методы.** В качестве объектов исследования были выбраны: типовое макрофитное озеро Минзелинское (юг Западной Сибири) и озеро Очки, расположенное на массиве верхового болота Выдринское (Прибайкалье). Отложения этих озер представлены сапропелями.

В центральной части оз. Очки (с глубины 3 м) скважиной вскрыты 3,2 м сапропеля и слой подстилающих пород (3,2–3,5 м). Радиоуглеродное датирование озерных отложений (Л.А. Орлова, ИГМ СО РАН) показало, что их накопление началось около 10760 лет и продолжалось в течение всего голоцена. Сапропель представлен слоистой толщей, состоящей из прослоек мелкодисперсного органического вещества и слаборазложившихся остатков сфагновых и зеленых мхов с незначительной примесью тонкого песка и алеврита. Базальный слой, обогащенный минеральным веществом, разделяет сапропель и подстилающую песчаную морену с валунами. Основным источником автохтонного ОБ в озере в летнее время при максимальном прогреве воды (27°C) является смешанный планктон (фито- и зоопланктон). Осенью при снижении температуры воды до 11°C вспышку биомассы обычно дают колониальные золотистые водоросли *Dinobryon cylindricum*, что характерно для олиготрофных озер (определение вида выполнено в ЛИН СО РАН Кузьминой А.Е.). Расположение оз. Очки в непосредственной близости от верхового болота Выдринское обуславливает периодическое поступление со сплавинных берегов аллохтонного ОБ – остатков зеленых и сфагновых мхов [9].

В юго-западной мелководной части оз. Минзелинское (залив с заболоченными сплавинными берегами, глубина 0,35 м) скважиной вскрыты 5,4 м донных отложений. Мощность осадков озерного генезиса составила 4,6 м. На основании датирования их радиоуглеродным методом (Л.А. Орлова, ИГМ СО РАН) установлено, что эта толща сформировалась во второй половине голоцена за период 5905 лет. КERN неоднороден по вещественному составу, явно выделяются стратифицированные горизонты, что обусловлено различными источниками ОБ. Верхняя часть (0–295 см) серого цвета представлена макрофитогенным сапропелем с остатками растительности и редко встречающимися обломками раковин моллюсков. По химическому составу верхняя часть разреза (0–295 см) отнесена к известковистым (карбонатным) сапропелям [10]. Ниже по разрезу (295–355 см) залегает более темный торфянистый сапропель, в составе которого (интервал 307–313 см) встречается масса раковин рачков остракод (*Ostracoda*). Сапропель в интервале 355–420 см имеет еще более темную окраску, а также большое количество раковин брюхоногих моллюсков семейства *Planorbidae*. Самая нижняя часть органогенных отложений (интервал 420–455 см) представлена более плотным и менее обводненным сильноразложившимся черным материалом с остатками раковин. Озерные отложения подстилаются песком (455–540 см).

Биостратиграфическое расчленение седиментационных разрезов озерных отложений проведено на основе данных количественного комплексного биологического анализа – послойного определения по вертикальному разрезу отложений количества остатков водных организмов, наземной и болотной растительности согласно методическому подходу [3, 4]. По мнению автора данного анализа Н.В. Кордэ, наиболее детальное расчленение толщи озерных отложений возможно на основе альгологических (фитопланктонных) диаграмм. Обосновывается данное утверждение тем, что пыльцевые диаграммы отражают только наиболее резкие колебания климатической обстановки, приводящие к изменению характера наземной растительности. Диаграммы же, построенные на основе изучения распределения по профилю озерных отложений зоопланктона, обычно дают однородную картину по всей толще, так как животные организмы не связаны обменом веществ непосредственно с водной средой.

**Результаты и их обсуждение.** Полученные данные по биостратиграфии голоценовых разрезов сапропелей оз. Очки (Южное Прибайкалье) и оз. Минзелинское (юг Западной Сибири) дали нам возможность выявить условия формирования этих



сапропелевых толщ в голоцене и получить представление об источниках и генезисе захороненного (фоссилизированного) органического вещества.

На первом этапе были исследованы современные биоценозы этих озер, выделены доминирующие виды-продуценты ОВ (сапропелеобразователи), дающие наибольшую биомассу. Тем самым был установлен современный источник поставки автохтонного ОВ в озерные осадки [1, 2, 9]. Чтобы установить источники поступления в осадок автохтонного и аллохтонного ОВ на протяжении всего периода накопления сапропелей в голоцене, было проведено биостратиграфическое расчленение кернов бурения на основе данных комплексного биологического анализа (рис. 1).

Биостратиграфия голоценового разреза сапропеля оз. Очки (рис. 1 А) указывает на гетерогенное происхождение ОВ: остатки фито- и зоопланктона – автохтонный источник ОВ, а хлопья гумуса, остатки зеленых (*Drepanocladus*) и сфагновых (*Sphagnum*) мхов – аллохтонный. Количество остатков планктона в верхней части разреза (0–190 см) колеблется в пределах 90–40% с тенденцией к уменьшению с глубиной. В слое 195 см отмечен их минимум (10%). В нижней части отложений (200–305 см) наблюдается постепенное увеличение содержания остатков планктона до 40–60%.

Из трех компонентов, отнесенных в этом разрезе к аллохтонному ОВ, наиболее представительными являются хлопья гумуса, содержание которых имеет явную тенденцию к увеличению с глубиной. Так, если в верхней метровой части отложений количество этой составляющей редко превышает 20%, то во многих горизонтах нижней части оно достигает 40–50%. Гумусовое вещество грубое вследствие обогащения остатками тканей сосудистых растений-торфообразователей (пушица, злаки, осоки).

Остатки моховой растительности практически всегда участвуют в сложении толщи озерных осадков. Тем не менее, обращает на себя внимание слой отложений в интервале 180–230 см, где, в отличие от выше- и нижележащих слоев, найдены остатки не зеленых, а сфагновых мхов, причем в значительных количествах (до 50%). По всему керну единично встречается пыльца хвойных деревьев.

Таким образом, на протяжении 10760 лет в озере формировался преимущественно планктоногенный сапропель (автохтонный источник ОВ). С заболоченных берегов в озерный осадок поступали остатки тканей зеленых и сфагновых мхов, гумусовые вещества (аллохтонный источник ОВ). Гетерогенное происхождение ОВ сапропеля подтверждают также биомаркеры – комплекс индивидуальных органических соединений, выявленных методом пиролиз-хромато-масс-спектрометрии. Продукты разложения полисахаридов маркируют ОВ автохтонного генезиса – фитопланктона, компоненты белково-протеинового комплекса – ОВ зоопланктона, а нечетные длинноцепочечные *n*-алканы маркируют ОВ аллохтонного генезиса – сфагновых и зеленых мхов [11]. Согласно данным пигментного анализа, отложения оз. Очки на протяжении голоцена накапливались и сохранялись практически без изменений (или с малыми изменениями) пигментных характеристик. Это возможно лишь в случае быстрой консервации растительного материала, обусловленной наличием у дна бескислородной зоны. Также отмечается хорошая сохранность по глубине разреза остатков зоопланктона. Слой сапропеля на глубине 75–150 см, образовавшийся в период с 3585 по 2880 лет назад, не только характеризуется максимальной скоростью осадконакопления, но и соответствует периоду максимальной продуктивности экосистемы водоема.

Биостратиграфия голоценового разреза сапропеля оз. Минзелинское (рис. 1 Б) также указывает на гетерогенное происхождение ОВ: остатки погруженных и полупогруженных макрофитов, сначала рогоза и телореза, а затем, главным образом, телореза, – автохтонный источник ОВ в самом начале накопления, остатки зеленых мхов – аллохтонный источник ОВ. Верхняя толща отложений до горизонта 300 см представлена макрофитогенным сапропелем, который выглядит под электронным микроскопом в виде бесструктурной аморфной массы темно-серого цвета [10].

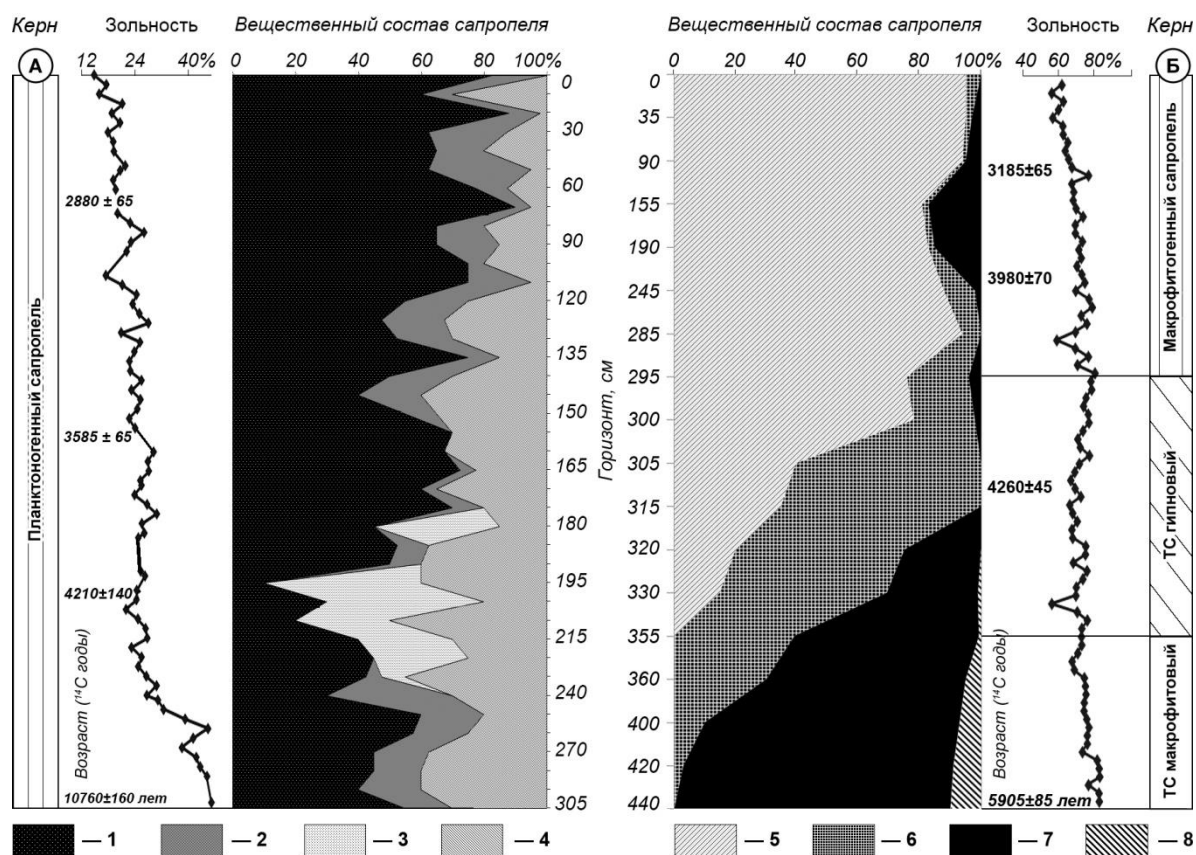


Рис. 1 – Биостратиграфическое расчленение голоценовых разрезов сапрпеля оз. Очки (А) и оз. Минзелинское (Б) по данным биологического анализа. 1 – планктон; 2 – зеленые мхи; 3 – сфагновые мхи; 4 – хлопья гумуса; 5 – макрофиты погруженные; 6 – гипновые (зеленые) мхи; 7 – макрофиты полупогруженные; 8 – раковины моллюсков. ТС – торфянистый сапрпель

Оформленные остатки погруженных макрофитов (гидриллы, телорез), так называемой «мягкой» водной растительности, не сохраняются в разрезе сапрпеля и представлены аморфным детритом (до 80%). Напротив, остатки «жесткой» водной растительности (полупогруженных макрофитов – тростник, рогоз) сохраняются и варьируют в пределах 2–7%. Встречаются скопления бентосных диатомовых водорослей – пиннулярий (*Pinnularia*).

По глубине разреза макрофитогенный сапрпель постепенно сменяется торфянистым (гипновым) сапрпелем темно-шоколадного цвета высокой степени разложения (до 50% и более). Доля остатков (зеленых) гипновых мхов (*Drepanocladus aduncus* – плавающий фенотип) постепенно увеличивается с 15% в горизонте 300 см до 50–60% в горизонте 335 см. В интервале керна 335–360 см торфянистый сапрпель почти черного цвета, высокой степени разложения (около 70%). Остатков макрофитов (рогоз широколистный, телорез алоэвидный) – 60–70%, гипновых мхов – 40–30%. В интервале керна 360–366 см торфянистый сапрпель очень высокой степени разложения (85–90%). Много обломков раковин моллюсков семейства *Planorbidae* диаметром от 0,8–1 мм до 2,5–3 мм, а также раковин мелких двустворчатых моллюсков (*Bivalvia*). Доля остатков гипновых мхов составляет 30%. В интервале керна от 396 см до 440 см степень разложения торфянистого сапрпеля изменяется от 90 до 99%. В его составе преобладают остатки полупогруженных макрофитов – рогоза, реже камыша, остатки гипновых мхов единичны, встречается большое количество обломков раковин.

Предполагается, что в период времени, датированного в 5905 лет, в юго-западной части оз. Минзелинское, которая в настоящее время является мелководным заливом со сплавинными берегами, начались процессы заболачивания. Сильно гумусированная

высокозолевая масса сапропеля (интервал 440–420 см), насыщенная раковинами моллюсков, по-видимому, свидетельствует о том, что это был мелководный водоем, обильно поросший макрофитами. Затем началось формирование очень обводненного низинного гипнового болота и накопление торфянистого гипнового сапропеля с преобладанием *Drepanocladus aduncus*. В последующие временные периоды (3980 и 3185 лет) из-за повышения уровня воды в озере произошло подтопление низинного болота и началось формирование мелководного залива и накопление сапропеля с преобладанием в качестве основных источников автохтонного ОВ фито- и зоопланктона, а также погруженных макрофитов. Процесс формирования макрофитогенного сапропеля продолжается и в настоящее время.

При анализе диаграмм рассматриваемых разрезов сапропелей обращает на себя внимание факт синхронного изменения характера осадконакопления в начале суббореального периода голоцена (примерно около 4,5–4,1 радиоуглеродных л.н.). В керне оз. Очки в это время в большом количестве появились остатки сфагновых мхов, а в керне оз. Минзелинское – зеленых мхов, являющихся источником аллохтонного ОВ. Вероятно, в это время происходило существенное понижение уровня воды в озерах, которое обусловило временное превалирование процессов болотообразования.

**Заключение.** Таким образом, для 3-метрового разреза оз. Очки (Прибайкалье) установлено гетерогенное происхождение ОВ сапропеля: на протяжении  $10760 \pm 160$  лет автохтонным источником ОВ являлся фито- и зоопланктон, а аллохтонным источником – зеленые и сфагновые мхи.

Для 4,4-метрового разреза оз. Минзелинское (юг Западной Сибири) также установлено гетерогенное происхождение ОВ сапропеля. Погруженные и полупогруженные макрофиты, а также гипновый мох *Drepanocladus aduncus* в интервале разреза 360–312 см (на стадии обводненного низинного гипнового болота) – источник поставки автохтонного ОВ в озерный осадок, остатки зеленых мхов – источник аллохтонного ОВ.

### Литература

1. Ермолаева Н.И., Зарубина Е.Ю., Романов Р.Е., Леонова Г.А., Пузанов А.В. Гидробиологические условия формирования сапропелей в озерах юга Западной Сибири // Водные ресурсы. – 2016. – Т. 43. – № 1. – С. 79-91.
2. Зарубина Е.Ю. Первичная продукция макрофитов трех разнотипных сапропелевых озер юга Западной Сибири (в пределах Новосибирской области) в 2012 году // Мир науки, культуры и образования. – 2013. – Т. 42. – №5. – С. 441-444.
3. Кордэ Н.В. Биостратиграфия и типология русских сапропелей. – М.: Изд-во АН СССР, 1960. – 219 с.
4. Кордэ Н.В. Биостратиграфия отложений озера Котокель // Мезозойские и кайнозойские озера Сибири. – М.: Наука, 1968. – С. 150-170.
5. Леонова Г.А., Мальцев А.Е., Бобров В.А., Кривоногов С.К., Богущ А.А., Тихова В.Д. Биогеохимические особенности формирования сапропелей с различным генезисом органического вещества – планктонным и макрофитовым (на примере озер Сибирского региона) // Осадочные бассейны, седиментационные и постседиментационные процессы в геологической истории. Материалы VII Всероссийского литологического совещания. – Новосибирск: Изд-во ИНГГ СО РАН, 2013. – Т. 2. – С. 171-175.
6. Леонова Г.А., Бобров В.А. Осадкообразующая роль планктона в малых озерах юга Сибири // Геология морей и океанов. Материалы XX Международной научной конференции (Школы) по морской геологии. – М.: ГЕОС, 2013. – Т. III. – С.44-49.
7. Леонова Г.А., Бобров В.А., Богущ А.А., Мальцев А.Е. Сапропели: богатства со дна озер // Наука в России. – 2014. – №1. – С. 28-35.

8. Леонова Г.А., Бобров В.А., Мальцев А.Е., Богуш А.А., Кривоногов С.К. Биогеохимия планктоногенного сапропеля озера Котокель (Прибайкалье) // Биогеохимия техногенеза и современные проблемы геохимической экологии. Материалы IX международной биогеохимической школы. – Барнаул: ООО «Пять плюс». – 2015. – Т. I. – С. 53-56.
9. Леонова Г.А., Бобров В.А., Кривоногов С.К. Богуш А.А., Бычинский В.А., Мальцев А.Е., Аношин Г.Н. Биогеохимические особенности формирования сапропеля в бессточных озерах Прибайкалья (на примере озера Очки) // Геология и геофизика. – 2015. – Т. 56. – № 5. – С. 949-970.
10. Мальцев А.Е., Лазарева Е.В., Леонова Г.А., Бобров В.А., Мирошниченко Л.В. Минеральный состав и геохимия голоценового разреза сапропеля озера Минзелинское (Новосибирская область) // Геология и минерально-сырьевые ресурсы Сибири. – 2014. – № 3с. – Ч.2. – С. 118-122.
11. Меленевский В.Н., Леонова Г.А., Бобров В.А., Каширцев В.А., Кривоногов С.К. Трансформация органического вещества в голоценовых осадках озера Очки (Южное Прибайкалье) по данным пиролиза // Геохимия. – 2015. – № 10. – С. 925-944.
12. Покровская Т.Н., Миронова Н.Я., Шилькрот Г.С. Макрофитные озера и их евтрофирование. – М.: Наука, 1983. – 152 с.

## ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО И БИОГЕННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ОБЪЕКТАХ ГИДРОСФЕРЫ. ИСТОЧНИКИ ПОСТУПЛЕНИЯ, ВНУТРИВОДОЕМНЫЕ ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ И ТРАНСФОРМАЦИИ

Лозовик П.А.

*Институт водных проблем Севера Карельского научного центра РАН, г. Петрозаводск,  
Россия*

*e-mail: lozovik@nwpi.krc.karelia.ru*

**Аннотация.** Рассмотрено содержание органического вещества и биогенных элементов во всех объектах гидросферы. Представлены основные формы их нахождения в природных водах. Установлены кинетические закономерности трансформации и круговорота органического вещества и биогенных элементов в водных объектах. На новой кинетической модели описаны продукционно-деструкционные процессы в поверхностных водах Карелии. Выявлены отличительные кинетические особенности круговорота, трансформации лабильных веществ и продукции органического вещества в воде Онежского озера.

**Ключевые слова:** биогенные элементы, органическое вещество, природные воды, гидросфера, внутриводоемные процессы

## ORGANIC MATTER AND NUTRIENTS IN THE OBJECTS OF THE HYDROSPHERE. SOURCES, INTRABASIN PROCESSES OF FORMATION AND TRANSFORMATION

Lozovik P.A.

*Northern Water Problems Institute, Karelian Research Centre RAS, Petrozavodsk, Russia*

*e-mail: lozovik@nwpi.krc.karelia.ru*

**Abstract.** The content of organic matter and nutrients in the objects of the hydrosphere was considered. The main forms of their occurrence in natural waters were described. The kinetic laws of transformation and cycling of organic matter and nutrients in water bodies were established. The production and destruction processes in the Karelian surface waters were described with a new kinetic model. Distinctive kinetic features of the cycle, the transformation of labile substances and production of organic matter in water of Lake Onega were found.

**Keywords:** nutrients, organic matter, natural waters, hydrosphere, intrabasin processes

### Органическое вещество в объектах гидросферы

Органическое вещество (ОВ) природных вод подразделяют на две большие группы – автохтонное, образующееся в самом водоеме за счет протекания продукционно-деструкционных процессов, и аллохтонное, которое привносится с водосборной территории или поступает со сточными водами.

Автохтонное и аллохтонное ОВ имеют отличительные признаки более чем по 10 показателям. Хорошо известны давно ставшие классическими такие признаки, как отношения ПО/БО и С/Н. Сейчас дополнительно к ним установлены еще 9. Так, по светопоглощению в видимой области аллохтонное ОВ более чем в 9 раз превышает автохтонное. Хорошо известный признак – автохтонное ОВ – биохимически легкоокисляемое, аллохтонное – трудноокисляемое – впервые подтвержден константами окисления ОВ, которые отличаются в 10 раз. Так, константа скорости окисления автохтонного ОВ в период открытой воды при 20° С составляет 0,013 сутки<sup>-1</sup>, а аллохтонного ОВ – 0,0013 сутки<sup>-1</sup>. Также имеются отличия в элементном составе. В автохтонном ОВ больше содержится С (62 %), Н (11 %), N (3,5 %), чем в аллохтонном (С – 54 %, Н – 5, N – 1,3%), а кислорода – наоборот (27 % в автохтонном, и 33 % в аллохтонном ОВ). По этой причине электрохимическая валентность углерода в автохтонном ОВ – -1,2, а в аллохтонном – +0,2,  $C_{орг}/ХПК$  – 0,294 и 0,397 соответственно.

Особенность отличительных признаков связана с тем, что аллохтонное ОВ представлено главным образом высокомолекулярными веществами ароматической природы, а автохтонное ОВ – большей частью низкомолекулярными алифатическими соединениями. В составе автохтонного ОВ обнаружены свободные углеводы (28 %),

липиды (3,4 %), белки (3,4 %) [1]. Кроме того, в него входят летучие органические кислоты, нуклеиновые кислоты и другие продукты.

Для оценки содержания автохтонного и аллохтонного ОВ используется эмпирическая формула:  $\rho_{\text{авт}} = 0,62\text{ХПК}/\sqrt{\text{Hum}} - 0,35$  [4]. В настоящее время разработан метод разделения автохтонного и аллохтонного ОВ адсорбцией на ДЭАЭ-целлюлозе в динамическом режиме [5]. Оба метода дают близкие значения долей автохтонного и аллохтонного ОВ.

В морских и океанических водах до 98 % приходится на автохтонное ОВ. Что касается поверхностных вод, то их содержание достаточно обширно. Чем меньше удельный водосбор, больше период водообмена ( $\tau$ ) и уровень трофии, тем выше содержание автохтонного ОВ [4]. В оз. Байкал автохтонное ОВ достигает 95 % (период водообмена 377 лет), в Ладожском – 60 %, Онежском – 40 %. В Великих Американских озерах – свыше 90 %, поскольку у них очень высокий  $\tau$  (более 100 лет).

Объекты гидросферы отличаются между собой по общему содержанию ОВ. Так, в подземных водах практически отсутствует ОВ, в атмосферных осадках его очень мало (<2 мг/л), морские воды также характеризуются низким содержанием ОВ, в большей части океана меньше 4 мг/л, и только в фотическом слое его содержание может достигать 10 мг/л. Наиболее высокая вариабельность концентрации ОВ характерна для поверхностных вод (от единиц до сотен мг/л). Последнее свойственно для высокогумусных вод.

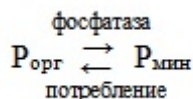
#### **Распределение форм фосфора в объектах гидросферы**

В природных водах могут содержаться следующие формы фосфора: минеральная ( $P_{\text{мин}}$ ), растворенная ( $P_{\text{раств}}$ ), взвешенная ( $P_{\text{взв}}$ ), железосвязанный ( $P_{\text{Fe-связ}}$ ). Суммарное содержание всех форм именуют общим фосфором ( $P_{\text{общ}}$ ). Аналитически можно установить в воде содержание  $P_{\text{мин}}$ ,  $P_{\text{раств}}$ ,  $P_{\text{общ}}$ . По разности  $P_{\text{общ}}$  и  $P_{\text{раств}}$  вычисляется  $P_{\text{взв}}$ . А вот определение  $P_{\text{орг}}$  при наличии в воде железосвязанного фосфора представляет определенные трудности. Если провести адсорбцию аллохтонного ОВ на ДЭАЭ-целлюлозе, то после адсорбции мы можем определить в воде содержание растворенных форм фосфора ( $P_{\text{мин}} + P_{\text{орг}}$ ) [8]. После вычитания из последнего значения  $P_{\text{мин}}$ , можно найти  $P_{\text{орг}}$ , а если из  $P_{\text{общ}}$  в исходной воде вычесть сумму  $P_{\text{мин}}$ ,  $P_{\text{орг}}$  и  $P_{\text{взв}}$ , то установить  $P_{\text{Fe-связ}}$ .

В распределении форм фосфора имеются определенные отличия в объектах гидросферы. Так, в атмосферных осадках превалирует  $P_{\text{мин}}$  (80 % от  $P_{\text{общ}}$ ). В морских водах в основном преобладает  $P_{\text{мин}}$ , имеются незначительные количества  $P_{\text{орг}}$  и  $P_{\text{взв}}$ , которых больше всего в фотическом слое. В подземных водах преобладает  $P_{\text{мин}}$  и практически отсутствуют  $P_{\text{орг}}$  и  $P_{\text{взв}}$ . Наибольшее разнообразие форм фосфора отмечено для поверхностных вод. Для Карельского гидрографического района выявлены следующие основные формы фосфора (табл. 1).

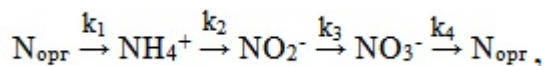
Если сравнивать исходный  $P_{\text{мин}}$  и после адсорбции, то увидим существенную разницу между ними (4,1 и 1,7 соответственно). Первый фосфор в зарубежной литературе принято называть реакционноспособный, т.е. тот фосфор, который реагирует с реактивом Морфи и Райли. Скорее всего, дополнительный вклад в минеральный фосфор вносит  $P_{\text{взв}}$ . Если просуммировать процентное содержание всех форм фосфора, включая  $P_{\text{мин}}$  (реакционноспособный), то получим 109 % (первый столбец табл. 1). Если учесть только  $P_{\text{мин}}$  (растворенный), то сумма будет равна 100 %. По-видимому, указанные во втором столбце табл. 1 формы фосфора наиболее реально отражают истинные формы нахождения фосфора в природных водах гумидной зоны. Процентное содержание  $P_{\text{взв}}$  и  $P_{\text{орг}}$  имеют близкие значения (37-39 %),  $P_{\text{Fe-связ}} - 18 \%$ ,  $P_{\text{мин}} - 6 \%$ .

В природных водах активно протекает круговорот форм фосфора. Органический фосфор под действием щелочной и кислой фосфатаз превращается в минеральный, который в первую очередь потребляется живыми организмами [9]:



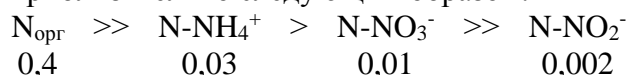
### Распределение форм азота в объектах гидросферы

В объектах гидросферы происходит непрерывный круговорот форм азота:

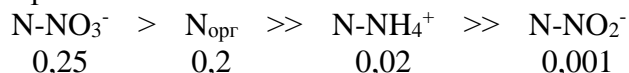


представляющий собой циклическую цепь последовательных реакций первого порядка [10]. Константа скорости аммонификации  $k_1$  меньше константы скорости нитрификации ( $k_1 < k_2 < k_3$ ), поэтому в водной среде не происходит накопление  $\text{NH}_4^+$  и в чистых природных водах хорошо насыщенных кислородом концентрации  $\text{NH}_4^+$  низкие ( $< 0,05 \text{ мгN/л}$ ). При дефиците  $\text{O}_2$  (до 20-30 % насыщения) возможна неполная нитрификация, превращение  $\text{NH}_4^+$  в  $\text{N}_2\text{O}$ , и в системе будет наблюдаться потеря общего азота. Если кислород будет отсутствовать ( $Eh \ll 0$ ), то нитрификация идти не будет и в воде будет накапливаться  $\text{NH}_4^+$ .

Если рассмотреть распределение форм азота в поверхностных водах гумидной зоны, то оно выглядит приблизительно следующим образом:



Среди форм азота преобладает органическая, концентрации  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{NO}_2^-$  достаточно низкие. В морских водах и в больших стратифицированных озерах больше нитратной формы, чем органической.



Нитраты при низких температурах и в темноте являются консервативным компонентом экосистем и накапливаются в них. В Онежском и Ладожском озерах их содержание стабильно и устойчиво, а в Великих Американских озерах наблюдается тренд увеличения концентрации  $\text{NO}_3^-$  [11], что связано с избыточным поступлением  $N_{\text{орг}}$  в эти озера.

В атмосферных осадках сумма минеральных форм больше  $N_{\text{орг}}$ . Особенностью подземных вод является отсутствие в них  $N_{\text{орг}}$  как и органического вещества, а содержание  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{NH}_4^+$  зависит от ок-ред условий.

### Трансформация ОВ и БЭ

В водных объектах происходит трансформация лабильных веществ и удаление их из водной среды за счет седиментации и биохимического окисления. Кинетическая модель трансформации веществ в озерных системах [6] позволяет установить константы скорости трансформации ( $k$ ), время полупревращения ( $\tau_{1/2}$ ) аллохтонного ОВ и в его составе  $N_{\text{орг}}$ , а также  $P_{\text{общ}}$ :  $k = \frac{1}{\tau} \frac{R}{1 - R e^{-1/\tau}}$ ,  $\tau_{1/2} = \ln 2/k$ , где  $R$  – удерживающая способность водоема,  $\tau$  – период его водообмена по стоку.

Для водоемов Карелии, для которых имеются данные по химическому балансу, вычислены  $R$  и  $k$  для ОВ,  $N_{\text{орг}}$  и  $P_{\text{общ}}$  (табл. 2).

Как видно из табл. 2, для озер с близким водообменом для исследованных веществ получены близкие значения  $R$  и  $k$ , что свидетельствует о схожем механизме их трансформации: в больших озерах ( $\tau_{\text{ср}} = 9,4$ )  $R = 0,69$ ,  $k = 0,15 \text{ год}^{-1}$ ,  $\tau_{1/2} = 4,6$  года; в средних ( $\tau_{\text{ср}} = 2,7$ )  $R = 0,46$ ,  $k = 0,26 \text{ год}^{-1}$ ,  $\tau_{1/2} = 2,7$  года; в малых ( $\tau_{\text{ср}} = 0,92$ )  $R = 0,36$ ,  $k = 0,52 \text{ год}^{-1}$ ,  $\tau_{1/2} = 1,3$  года. Наиболее медленно процесс трансформации протекает в больших озерах, где ОВ и БЭ достаточно сильно трансформированы и  $\tau_{1/2}$  достигает 4,6 года. Наиболее быстро процесс идет в малых озерах с периодом водообмена около года ( $\tau_{1/2} = 1,3$  года). В озерах с  $\tau < 3$  месяца трансформация веществ практически не наблюдается в

связи с малым временем нахождения воды в озерах. Полученные данные позволяют их сгруппировать по озерам в зависимости от водообмена (табл. 3).

Установленные значения скоростей трансформации по группам озер были сопоставлены со средней величиной коэффициента их условного водообмена, который является обратным периоду водообмена озер ( $1/\tau$ ).

Наблюдается очень высокая степень линейной корреляции между скоростью трансформации и коэффициентом условного водообмена (коэффициент корреляции более 0,99). Этот факт позволяет констатировать, что скорость трансформации лабильных веществ зависит в первую очередь от периода водообмена озер: чем он меньше, тем выше скорость.

Полученные линейные зависимости позволяют установить предельные минимальные скорости трансформации веществ при  $\tau \rightarrow \infty$ . При  $\tau \rightarrow \infty$  получены следующие значения скоростей трансформации (мкг/л в год):  $v_{O_2} = 460$ ,  $v_{P_{общ}} = 1,3$ ,  $v_{Fe} = 7$ ,  $v_{N_{орг}} = 15$ ,  $v_{Si} = 29$ .

### Продукционно-деструкционные процессы

Как уже отмечалось, автохтонное ОВ образуется в результате протекания продукционно-деструкционных процессов. Для оценки продукционных и деструкционных характеристик водных объектов разработана новая кинетическая модель [2], в основу которой положен факт, что результатом протекания продукционно-деструкционных процессов является образование автохтонного ОВ. Для расчета продукционно-деструкционных характеристик требуется знание скорости потребления кислорода в водном объекте, которая равна сумме скоростей окисления автохтонного и аллохтонного ОВ:

$$v_{O_2} = v_{алл} + v_{авт}.$$

Выразив скорости окисления последних компонентов по аналогии с реакциями первого порядка, получим кинетическое уравнение:

$$БПК_{полн} \cdot K = ХПК_{алл} \cdot k_{алл} + ХПК_{авт} \cdot k_{авт}.$$

Поделив последнее уравнение на ХПК исходной воды, установим кинетическое уравнение для природных вод:  $\rho \cdot K = \rho_{алл} \cdot k_{алл} + \rho_{авт} \cdot k_{авт}$ . Из него, зная  $\rho_{авт}$  и  $k_{алл}$ , можно вычислить  $k_{авт}$  и далее по соответствующим формулам рассчитать при 20° С продукцию ОВ:  $P_{20} = \rho_{авт} \cdot ХПК_{исх}(e^{-k_{авт}} - 1)$ , общую деструкцию:  $(D_{общ})_{20} = БПК_{полн} (1 - e^{-K \cdot O_2})$ , деструкцию автохтонного ОВ:  $(D_{авт})_{20} = \rho_{авт} \cdot ХПК_{авт} (1 - e^{-k_{авт}})$ , деструкцию аллохтонного ОВ:  $(D_{алл})_{20} = (D_{общ})_{20} - (D_{авт})_{20}$  и новообразование ОВ и выделение  $O_2$  в водную среду:  $(O_2 + O_2)_{20} = (P_{авт})_{20} - (D_{авт})_{20} = \rho_{авт} \cdot ХПК_{авт} (e^{k_{авт}} + e^{-k_{авт}} - 2)$ .

Новая модель позволяет определить значительно большее число показателей, чем классическая модель Винберга. По последней только продукцию и общую деструкцию ОВ. Зачастую по Винбергу для низкопродуктивных водоемов продукция имеет отрицательное значение, что не имеет физического смысла.

Если получить значение скоростей потребления  $O_2$  при различных температурах, то можно рассчитать температурный коэффициент ( $\gamma$ ):

$$\frac{v_{t_2}}{v_{t_1}} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}.$$

Зная среднесезонную температуру в водном объекте, используя  $\gamma$ , можно вычислить продукционно-деструкционные характеристики для каждого из сезонов года ( $P_t$ ,  $D_t$  и т.п.):

$$\begin{aligned} (D_{общ})_t &= (D_{общ})_{20} / \gamma^{\frac{20-t}{10}} \\ P_t &= (P)_{20} / \gamma^{\frac{20-t}{10}} \\ (D_{авт})_t &= (D_{авт})_{20} / \gamma^{\frac{20-t}{10}} \\ (D_{алл})_t &= (D_{общ})_t - (D_{авт})_t \\ (O_2 + O_2)_t &= (O_2 + O_2)_{20} \gamma^{\frac{20-t}{10}}. \end{aligned}$$



Ниже в табл. 4 представлены годовые продукционно-деструкционные характеристики водных объектов Карелии обследованных в 2012-2016 гг. Уровень трофии указан по содержанию  $P_{\text{общ}}$  с учетом гумусности воды по [3]. Как видно из табл. 4, чем выше уровень трофии, тем больше годовая продукция и деструкция, а также новообразование ОВ и выделение  $O_2$  в водную среду.

Полученные кинетические параметры по круговороту и трансформации веществ, а также по продукционно-деструкционным процессам, позволяют сравнить их интенсивность протекания в водной среде. Как видно из рисунка, на примере Онежского озера самые низкие константы скорости характерны для трансформации лабильных веществ ( $\tau_{1/2}$  составляет годы). Круговорот веществ протекает на порядки быстрее, а время их полупревращения – в течение суток–двух недель. Продукционно-деструкционные процессы, судя по константе скорости потребления  $O_2$ , по своей интенсивности занимают промежуточное положение (время половинного потребления кислорода составляет около месяца).

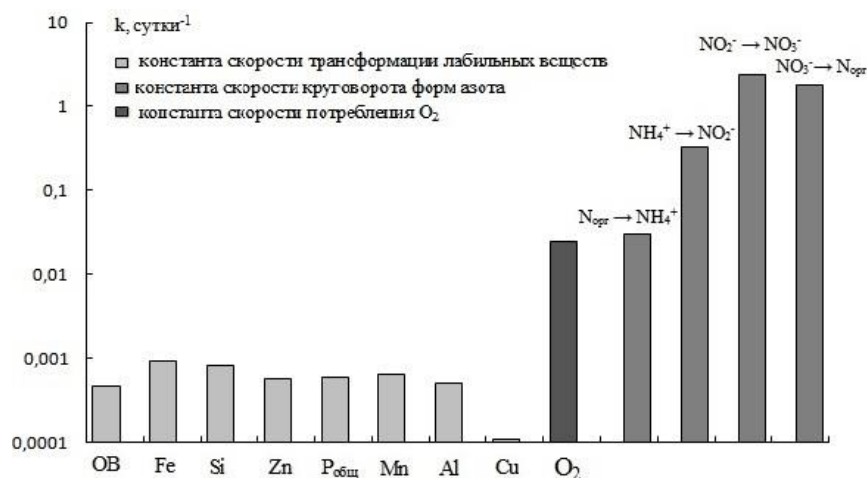


Рис. – Константы скоростей трансформации лабильных веществ, потребления  $O_2$  и круговорота форм азота в Онежском озере

### Литература

1. Ефремова Т.А., Сабылина А.В., Лозовик П.А. Углеводы и липиды в поверхностных водах Карелии // Вода: химия и экология. – 2014. – №1. – С. 11-19.
2. Лозовик П.А. Органическое вещество и биогенные элементы как показатели функционирования водных экосистем // Органическое вещество и биогенные элементы во внутренних водоемах и морских водах. Материалы V Всероссийского симпозиума с международным участием. 10-14 сентября 2012 г., г. Петрозаводск, Республика Карелия, Россия. – Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2012. – С. 361-366.
3. Лозовик П.А. Геохимическая классификация поверхностных вод гумидной зоны на основе их кислотно-основного равновесия // Водные ресурсы. – 2013. – № 6. – С. 583-588.
4. Лозовик П.А., Морозов А.К., Зобков М.Б. и др. Аллохтонное и автохтонное органическое вещество в поверхностных водах Карелии // Водные ресурсы. – 2007. –Т. 34. – №2. – С. 225-237.
5. Лозовик П.А., Мусатова М.В. Методика разделения органического вещества природных вод адсорбцией на диэтиламиноэтилцеллюлозе на автохтонную и аллохтонную составляющие // Вестник МГОУ. Серия «Естественные науки». – 2013. – № 3. – С. 63-68.
6. Лозовик П.А., Рыжиков А.В., Сабылина А.В. Процессы трансформации, круговорота и образования веществ в природных водах // Труды КарНЦ РАН. – 2011. – № 4. – С. 21-28.

7. Озера Карелии. Справочник / Под ред. Н.Н. Филатова, В.И. Кухарева. – Петрозаводск, 2013. – 464 с.
8. Рыжаков А.В., Зобкова М.В., Лозовик П.А. Особенности содержания и распределения форм фосфора в водоемах гумидной зоны // Труды КарНЦ РАН. – 2016. – № 9. – С. 33-45.
9. Рыжаков А.В., Сабылина А.В. Фосфатазная активность и скорость оборота фосфора в воде Ладожского и Онежского озер // Экологическая химия. – 2015. – Т.24. – Вып. 2. – С.111-115.
10. Ryzhakov A.V. Kinetic parameters of the transformation nitrogen-containing compounds in natural water // Russian Journal of General Chemistry. – 2013. – Vol. 83. – № 13. – P. 2618-2623.
11. The Book of Canadian Lakes. Canadian Association of water quality. Monograph № 3. –1994. – 598 p.

Таблица 1 – Содержание форм фосфора в поверхностных водах Карелии

Форма	Средняя концентрация, мкг/л	Доля от P <sub>общ</sub> , %	
P <sub>мин</sub> (реакционноспособный)	4,1	15	-
P <sub>орг</sub>	10,5	39	39
P <sub>Fe-связ</sub>	4,7	18	18
P <sub>взв</sub>	9,9	37	37
P <sub>мин</sub> (растворенный)	1,7	-	6
P <sub>общ</sub>	26,8	109	100

Таблица 2 – Период водообмена удерживающая способность и константы трансформации веществ в озерах Карелии

Озеро	$\tau$	OB		N <sub>орг</sub>		P <sub>общ</sub>	
		R	k, год <sup>-1</sup>	R	k, год <sup>-1</sup>	R	k, год <sup>-1</sup>
Онежское	15,6	0,72	0,14	0,64	0,10	0,72	0,14
Ладожское	11,7	0,70	0,17	0,69	0,16	0,63	0,13
Сегозеро	10,0	0,68	0,18	0,70	0,19	0,68	0,18
Сямозеро	3,1	0,52	0,27	0,45	0,21	0,48	0,24
Венюрокское	2,3	0,60	0,42	0,43	0,26	0,30	0,16
Исо-Пюхярви	1,3	0,35	0,33	0,27	0,25	0,39	0,38
Остер	1,2	0,40	0,42	0,31	0,31	0,26	0,38
Селецкое	0,95	0,44	0,55	0,42	0,52	0,42	0,52
Крошнозеро	0,88	0,39	0,51	0,38	0,49	0,47	0,63
Пряжинское	0,79	0,48	0,70	0,13	0,17	0,31	0,44
Водлозеро	0,50	0,35	0,74	0,45	0,97	0,27	0,57
Суоярви	0,41	0,13	0,33	0,04	0,11	0,00	0,00

Таблица 3 – Скорости трансформации ОВ и БЭ в озерных экосистемах

Озеро	ОВ	N <sub>орг</sub>	P <sub>общ</sub>
	МГ/Л В ГОД		МКГ/Л В ГОД
1. Онежское	0,87	0,016	1,26
2. Ладожское	1,46	0,027	2,36
3. Сегозеро	1,15	0,027	1,08
Большие озера ( $\tau = 9,4, 1/\tau = 0,11$ )	1,16	0,023	1,56
4. Сямозеро	3,24	0,065	3,84
5. Венюрокское	3,02	0,075	3,04
Средние озера ( $\tau = 2,7, 1/\tau = 0,37$ )	3,13	0,070	3,44
6. Исо-Пюхьярви	5,94	0,140	6,46
7. Остер	5,38	0,112	5,32
8. Селецкое	6,77	0,166	5,32
9. Крошнозеро	8,06	0,240	33,39
10. Пряжинское	11,06	0,058	20,24
11. Водлозеро	15,32	0,281	18,24
Малые озера ( $\tau = 0,92, 1/\tau = 1,09$ )	8,76	0,166	5,83*

\* – без учета эвтрофных озер Крошнозеро, Пряжинское, Водлозеро.

Таблица 4 – Годовые продукционно-деструкционные характеристики водных объектов Карелии

Объект	(P <sub>t</sub> ) <sub>год</sub>	P <sub>t</sub> [7]	(D <sub>авт</sub> ) <sub>год</sub>	(D <sub>общ</sub> ) <sub>год</sub>	(D <sub>алл</sub> ) <sub>год</sub>	(ОВ+O <sub>2</sub> ) <sub>год</sub> · 10 <sup>3</sup>	P <sub>t</sub> /D <sub>общ</sub>	D <sub>алл</sub> /D <sub>общ</sub>	Трофия
	МГ O <sub>2</sub> /Л В ГОД						%		
Оз. Уросозеро	11,2	51,5	11,0	11,9	0,9	158	94	8	Олиготрофное
Оз. Вендюрокское	13,9	20,9	13,7	15,2	1,5	167	91	10	Мезотрофное
Оз. Вегарусьярви	7,4	17,6	7,3	10,0	2,7	91	74	27	Олиготрофное
Оз. Салоньярви	13,0	-	12,8	17,5	4,7	164	74	27	Мезотрофное
Оз. Крошнозеро	31,7	61,3	31,3	34,3	3,7	426	92	27	Эвтрофное
Оз. Святозеро,	101,7	62,4	95,1	98,2	3,1	6687	104	11	Высоко-эвтрофное
Оз. Валгомозеро	18,8	15,8	18,6	19,4	0,8	236	97	3	Мезотрофное
Оз. Яндомозеро	24,4	54,6	24,2	25,6	1,5	307	95	4	Мезотрофное
Оз. Уросозеро	8,7	5,3	8,6	9,3	0,7	128	94	6	Олиготрофное
Петрозаводская губа (2013 г.)	9,9	5,2	9,8	12,1	2,3	97	82	19	Олиготрофное
Р. Шуя	28,8	-	27,6	42,0	14,4	1937	69	34	Мезо-эвтрофное
Онежское озеро, центр (2013 г.)	6,4	1,3	6,3	7,7	1,4	51	82	18	Олиготрофное
Кондопожская губа	8,6	6,2	8,5	9,8	1,4	101	87	14	Олиготрофное
Оз. Сямозеро	13,6	12,3	13,5	15,5	2,0	118	88	13	Мезотрофное
Оз. Шотозеро	10,9	23,2	10,7	18,6	7,9	228	59	43	Олиготрофное
Онежское озеро, литораль	10,7	-	10,6	12,4	1,8	77	86	15	Олиготрофное
Оз. Верхнее	21,4	-	21,0	33,8	12,7	378	63	38	Мезотрофное
Петрозаводская губа (2015 г.)	7,7	8,2	7,7	9,4	1,7	60	83	14	Олиготрофное
Онежское озеро, центр (2015 г.)	8,6	1,3	8,5	9,6	1,9	131	90	12	Олиготрофное

## МЕЖЛАБОРАТОРНОЕ СЛИЧЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА И БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

Лозовик П.А., Ефременко Н.А., Галахина Н.Е.

*Институт водных проблем Севера Карельского научного центра РАН,  
г. Петрозаводск, Россия*

*e-mail: lozovik@nwpi.krc.karelia.ru*

**Аннотация.** Представлены основные итоги межлабораторного сличения результатов анализа, которое было проведено в 2015 г. с участием 13 лабораторий. В целом количество сопоставимых результатов по всем определяемым компонентам составило около 60 %. Расхождение результатов анализа связано с особенностями методик анализа. К примеру, определение  $\text{NH}_4^+$  с реактивом Несслера или капиллярным электрофорезом. В некоторых случаях, как при определении  $\text{SiO}_2$ , неучет холостого поглощения пробы воды приводит к завышению результата. При определении  $P_{\text{общ}}$  важно, чтобы при термической обработке пробы были вскрыты створки бактерий. Для цветности воды получено наибольшее расхождение, что связано с разной светопоглощающей способностью стандарта цветности и образцов воды. Для фотометрического определения цветности близкого к визуальной требуется сузить спектральный диапазон интегрирования до 400-450 нм.

**Ключевые слова:** органическое вещество, биогенные элементы, природные воды, химический анализ, межлабораторное сличение.

## INTERLABORATORY COMPARISON OF RESULTS OF ANALYSIS OF ORGANIC SUBSTANCES AND BIOGENIC ELEMENTS IN NATURAL WATERS

Lozovik P.A., Efremenko N.A., Galakhina N.E.

*Northern Water Problems Institute Karelian Research Centre RAS, Petrozavodsk, Russia*

*e-mail: lozovik@nwpi.krc.karelia.ru*

**Abstract.** The main results of interlaboratory comparison of the analysis were presented. It was carried out in 2015 and involved 13 laboratories. In general, the number of comparable results for all analyzed components was about 60 %. The discrepancy between the results of the analysis is associated with the methods of analysis, for example, the evaluation of  $\text{NH}_4^+$  with the Nessler's reagent or by capillary electrophoresis. In some cases, as in the determination of  $\text{SiO}_2$ , the neglect of the blank absorbing water samples leads to an overestimation of the result. What is important when determining  $P_{\text{tot}}$ , is that sash bacteria should be open during the heat treatment of the samples. The largest discrepancy is obtained for the color of water, which is associated with different light-absorbing ability of the standard chromaticity and water samples. For photometric color detection close to a visual, it is necessary to narrow the spectral integration range to 400-450 nm.

**Keywords:** organic matter, nutrients, natural waters, chemical analysis, interlaboratory comparison.

На V Всероссийском симпозиуме «Органическое вещество и биогенные элементы во внутренних водоемах и морских водах», который состоялся в г. Петрозаводске в 2012 г., было принято решение об организации межлабораторного сличения результатов анализа органического вещества (ОВ) и биогенных элементов (БЭ) в природных водах. Цель данного проекта – обеспечение аналитической репрезентативности данных определения содержания этих элементов в природных водах. Сложность проведения заключалась в том, что большинство определяемых компонентов относятся к лабильным веществам, и их анализ требуется выполнять сразу после отбора проб (так называемые анализы первого дня). В то же время подобная работа может быть выполнена, если использовать незагрязненные природные воды, которые отличаются стабильностью состава и характеризуются равновесным состоянием.

Межлабораторное сличение было поручено провести лаборатории гидрохимии и гидрогеологии ИВПС КарНЦ РАН, которая выполнила его в марте-апреле 2015 г.

Приглашения для участия были направлены в 24 учреждения России, Беларуси и Украины. Свое согласие подтвердили 14 организаций, а результаты представили 13 лабораторий: ИВПС КарНЦ РАН (Петрозаводск), ИВП РАН (Конаково), ИБВВ РАН (Борок), ОАО «ПКС – Водоканал» (Петрозаводск), УНБ МГУ им. М. В. Ломоносова (Москва), Северная аналитическая лаборатория (Петрозаводск), ЦЛАТИ (Петрозаводск),

Лимнологический институт СО РАН (Иркутск), Нарочанская биологическая станция (Нарочь, Беларусь), ФГБУ "Гидрохимический институт" (Ростов-на-Дону), ИЭПС УрОРАН (Архангельск), Южный федеральный университет (Ростов-на-Дону), ФГБНУ "АзНИИРХ" (Ростов-на-Дону).

### Образцы воды

Для проведения межлабораторного сравнения результатов анализа были приготовлены три образца воды. Два из них (*A* и *C*) представляли собой воду, отобранную из поверхностных водных объектов (*A* – Петрозаводская губа Онежского озера, *C* – устье р. Шуи). Образец *B* был приготовлен на основе образца *A* с добавкой к нему салициловой кислоты (ХПК – 28,1 мгО/л), трилона Б ( $N_{\text{орг}}$  – 0,21 мгN/л, ХПК – 1,9 мгО/л),  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (0,21 мгN/л),  $\text{KNO}_3$  (0,21 мгN/л),  $P_{\text{мин}}$  (26,3 мкгP/л). Расчетное значение ХПК органических добавок составило 30,0 мгО/л, а их ПО, судя по анализу, 24,5 мгО/л.

Пробы воды для анализа были отобраны в емкости вместимостью 20 л и перед розливом выдерживались в лаборатории в течение суток при комнатной температуре. Разлив и отправка проб осуществлялись в один день (27.03.2015 г.). В Петрозаводские лаборатории пробы были доставлены в тот же день, остальным – отправлены почтой России наложенным платежом. Их доставка заняла от трех дней до двух недель.

Выбор времени отбора и отправки проб не случаен. В марте достаточно холодно, на многих водоемах ледостав, и показатели качества природной воды достаточно устойчивы. В это период времени нет новообразования ОВ, а имеющееся в воде ОВ достаточно трансформировано и характеризуется низкими скоростями окисления. Именно такую закономерность отразили образцы *A* и *C*, в которых показатели мало менялись во времени. Что касается пробы *B*, то в течение недели произошла адаптация микрофлоры к салициловой кислоте, и в присутствии добавок БЭ произошло быстрое ее разложение, о чем свидетельствовала опалесценция пробы воды, обусловленная бактериальной микрофлорой, а также снижение ХПК и ПО воды на второй неделе. Одновременно наблюдалась потеря аммонийного азота за счет неполной нитрификации.

С момента отправки проб в лаборатории гидрохимии и гидрогеологии еженедельно осуществлялся контроль состава воды. В течение всего времени пробы хранились в холодильнике. Анализ всех образцов проводили в двух повторностях. Внутренний контроль правильности осуществлялся методом добавки, а также путем анализа контрольных стандартных образцов.

### Сравнение результатов анализа

В связи с небольшим количеством участников проекта, к сожалению, невозможно было провести полноценную статистическую обработку данных, тем не менее, сравнение полученных результатов позволило сделать ряд выводов об их репрезентативности [4].

Сравнение результатов анализа было проведено для каждого показателя одновременно по образцам *A* и *C* в виде эллипсоидной диаграммы, центр которой лежит на пересечении медианных значений, полученных из данных анализа всех лабораторий. Если результаты какой-либо лаборатории оказывались «запредельными», их не учитывали при статистической обработке данных. За приемлемые значения результатов анализа принимались данные, лежащие в пределах эллипса. Для всех показателей за допустимый предел было принято среднее отклонение от медианного значения, но эта величина не меньше, чем двукратная погрешность определения параметра (ХПК – 4 мгО/л, ПО – 1 мгО/л, ЦВ – 10 град,  $\text{NH}_4^+$  – 0,02 мгN/л,  $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$  – 0,04 мгN/л,  $N_{\text{орг}}$ ,  $N_{\text{общ}}$  – 0,1 мгN/л,  $P_{\text{мин}}$  – 2 мкг/л,  $P_{\text{общ}}$  – 4 мкг/л, Si – 0,1 мг/л,  $C_{\text{орг}}$  – 0,2 мг/л).

Для образца *B* рассматривалась разность концентраций веществ в пробах *B* и *A*, то есть сравнивалось, в какой степени эта разность соответствовала добавке. За допустимый предел бралась двукратная погрешность определения параметра. Поскольку для этого образца было характерно уменьшение ряда показателей (ХПК, ПО,  $C_{\text{орг}}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $N_{\text{общ}}$ ,  $P_{\text{мин}}$ ) на вторую неделю, то за истинное значение для первой недели принималась величина

добавки, а для 3-4 недели – медианные значения разницы концентраций веществ в образцах *B* и *A*.

В качестве примера приведена обработка данных для ХПК и  $P_{\text{общ}}$  (рис. 1, 2).

### Перманганатная окисляемость (ПО)

Для определения ПО всеми лабораториями использовался один и тот же метод – титриметрический в кислой среде по Кубелю [8]. Результаты анализа образца *A* и *C* пяти лабораторий из восьми оказались близкими и сопоставимыми между собой. Что касается образца *B*, то в первую неделю ПО составляло около 33 мгО/л, а  $\Delta\text{ПО}$  (*B-A*) – 24 мгО/л, что согласуется с добавкой (24,5 мгО/л). Через 2 недели ПО образца *B* уменьшилось до 10 мгО/л. Большинство лабораторий делало анализы именно в этот период, и их результаты соответствуют указанному значению (10 мгО/л). В целом по ПО к действительным относится 64 % результатов.

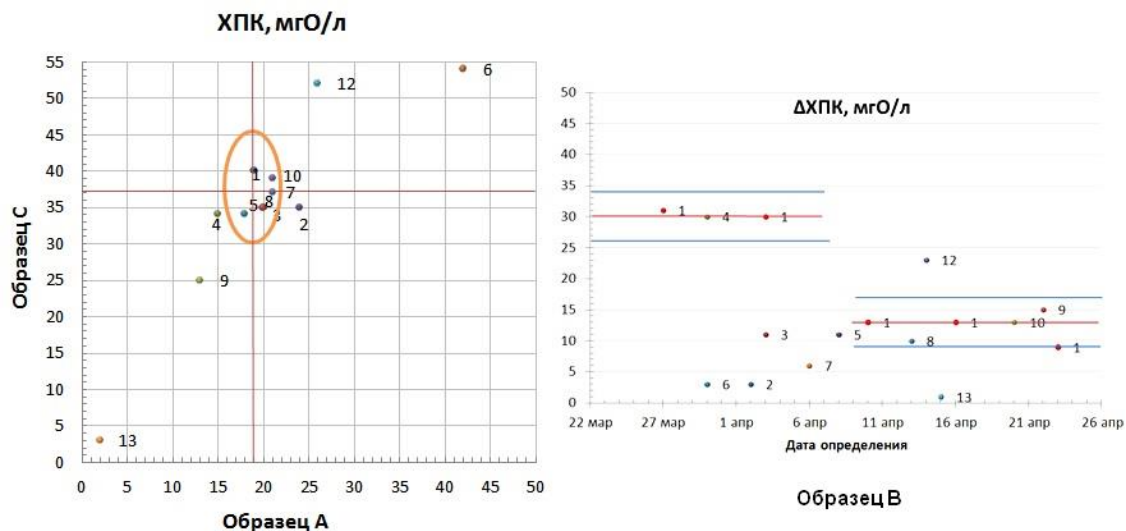


Рис. 1 – Результаты определения ХПК в образцах воды

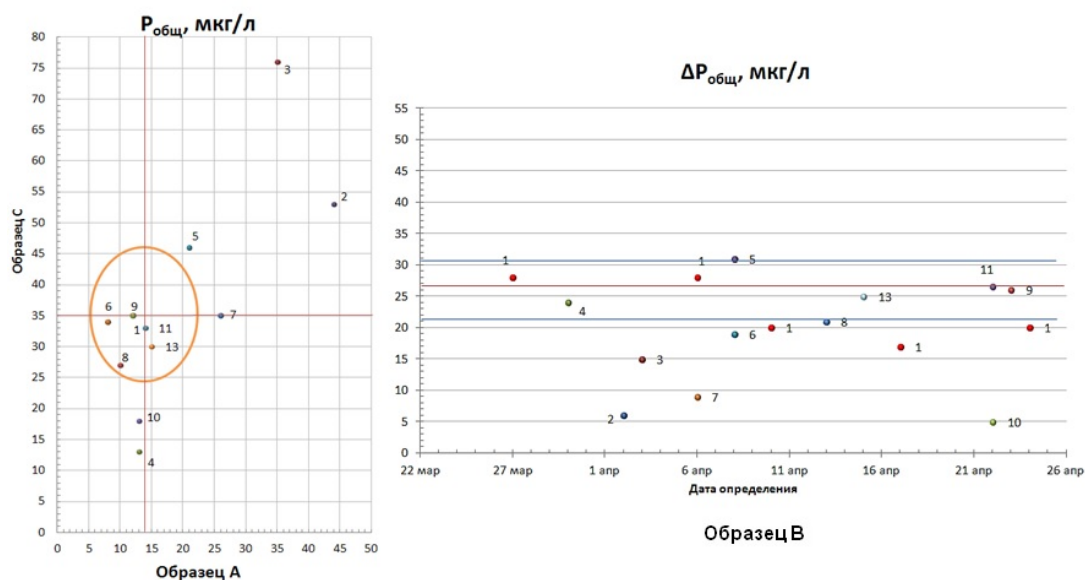


Рис. 2 – Результаты определения  $P_{\text{общ}}$  в образцах воды

### Химическое потребление кислорода (ХПК)

ХПК воды определялось титриметрическим (с ферроином или фенилантраниловой кислотой [7, 15] или фотометрическим методом после окисления ОВ дихроматом калия в сернокислой среде при высокой температуре в течение двух часов в закрытых пробирках или в колбах с холодильниками. Одна лаборатория определяла ХПК по укороченному варианту (кипячение 15 мин). Большинство лабораторий, за исключением четырех, по образцам *A* и *C* попали в эллипсоид (рис. 1). Что касается образца *B*, в первую неделю

ХПК его воды соответствовало добавке, а в третью-пятую неделю оно было уже на уровне 29-30 мгО/л (рис. 2). Необходимо отметить, что при определении ХПК большое значение имеет ХПК холостой пробы. Использование неочищенной  $H_2SO_4$  приводит к заниженным результатам. В целом получено, что к сопоставимым результатам относится только 60 % данных лабораторий.

### Цветность

При определении цветности лаборатории использовали различные методы: фотометрические при определенной длине волны ( $\lambda = 380, 410, 436$  нм) [9, 17] или по интегральной интенсивности поглощения света в видимой области спектра (400–700 нм) [3], визуальные титриметрические методы [1] или визуальные с использованием компаратора. Несмотря на простоту анализа, полученные результаты значительно различаются. Прежде всего, цветность, определяемая визуально, имеет меньшее значение, чем цветность, установленная по светопоглощению. Отмечается также расхождение цветности, определяемой фотометрическим методом при различных длинах волн. Причины расхождения фотометрических результатов анализа связаны не с погрешностями самих определений, а с существенным отличием светопоглощающей способности стандартов цветности и природной воды, в связи, с чем измерения на разных длинах волн дают различные значения цветности воды. При визуальном определении со стандартом цветности выравнивается только желтый оттенок воды, и цветность воды будет меньше, чем светопоглощение воды во всей видимой области спектра. Спектрофотометрическое определение цветности воды, где градуировочный график строится по оптическим плотностям и значениям цветности, установленной визуально [21], позволяет улучшить сходимость результатов.

Для получения фотометрическим путем цветности, близкой по своему значению к визуальной, необходимо для интегрирования сузить спектральный диапазон для образцов воды (400–450 нм), который соответствует желтому оттенку в окраске воды. Для расчета визуальной цветности используется тот же калибровочный коэффициент, что и для цветности, устанавливаемой во всем спектральном диапазоне в видимой области. Связано это с тем, что при визуальном определении цветности сопоставляется окраска стандартов во всем видимом диапазоне с желтым оттенком воды.

### Углерод органический ( $C_{орг}$ )

$C_{орг}$  определяли только 4 лаборатории, используя для этого анализаторы углерода (3 лаборатории) или фотохимическое персульфатное окисление в системе непрерывного газового потока (1 лаборатория). Результаты трех лабораторий были близки, а четвертой, использующей анализатор  $C_{орг}$ , выше. По образцам *A* и *C* получено 68 % сопоставимых результатов, а по *B* – только 38 %.

### Минеральный и общий фосфор

Определение  $P_{мин}$  всеми лабораториями проводилось в виде восстановленной фосфорно-молибденовой гетерополикислоты. В качестве восстановителя использовалась в основном аскорбиновая кислота (метод Дениже-Аткинса) [10, 12, 22], а в одном случае –  $SnCl_2$ . Для образца *A* наблюдалось значительное расхождение данных: 5 лабораторий дали низкие концентрации (3-5 мкгР/л), а другие 5 – явно завышенные значения (10-16 мкгР/л). Такое расхождение вероятно связано с низкой концентрацией  $P_{мин}$  в этом образце, которая близка к пределу обнаружения. По образцам *C* и *B*, в которых концентрации  $P_{мин}$  выше, расхождение данных было меньше, чем в пробе *A*.

$P_{общ}$  определялся всеми лабораториями персульфатным окислением в кислой среде при нагревании ( $t = 100^\circ C$ ) [10, 14]. Одна лаборатория проводила окисление при  $130^\circ C$  и давлении 1,5 атм [22].

Содержание  $P_{общ}$  в образцах *A* и *C* отличалось стабильностью за весь период наблюдений. Что касается образца *B*, то большинство лабораторий показали более низкое его содержание в последние три недели, хотя количество  $P_{общ}$  не должно было уменьшиться. Только три лаборатории, одна из которых проводила окисление под

давлением и при более высокой температуре, дала тот же результат, что и в исходной воде. В образце В по истечении двух недель происходило образование бактериальной взвеси, и, по-видимому, створки бактерий не разрушались при  $t = 100^\circ \text{C}$ , для их разрушения потребовались более жесткие условия проведения окисления (температура  $130^\circ \text{C}$  и давление 1,5 атм). Таким образом, при обычном кипячении проб воды не всегда удается полностью окислить все формы Р до фосфатов.

#### Соединения азота

Для определения  $\text{NH}_4^+$  использовалось 3 фотометрических метода: индофенольный, с реактивом Несслера и салицилатный [5, 13, 19, 22]. Одна лаборатория осуществляла определение  $\text{NH}_4^+$  капиллярным электрофорезом на «Капели». Результаты, полученные с реактивом Несслера и капиллярным электрофорезом значительно выше, чем результаты, полученные другими методами. С реактивом Несслера реагируют многие вещества, в том числе Fe, определение  $\text{NH}_4^+$  в этом случае невозможно без предварительной пробоподготовки. В результате по образцам А и С хорошая сходимость была получена при применении индофенольного фотометрического метода.

Что касается образца В, то на вторую неделю концентрация  $\text{NH}_4^+$  упала до очень низких значений, при этом не наблюдалось увеличения содержания ни ( $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ ), ни  $\text{N}_{\text{орг}}$ . Из этого следует, что произошла неполная нитрификация с образованием  $\text{N}_2\text{O}$  [2], сопровождающаяся потерей  $\text{NH}_4^+$ . Такая картина часто имеет место в сточных водах при дефиците кислорода. По образцу В число сопоставимых результатов выше, чем для образцов А и С (67 %), так как в этом случае оценивалась разность, а не абсолютные значения.

Содержание  $\text{NO}_3^-$  определяли фотометрическим методом после восстановления до  $\text{NO}_2^-$  на Cd-редукторе [18], высокоэффективной жидко-жидкостной хроматографией, фотометрическим методом с салицилатом Na [6], и капиллярным электрофорезом на «Капели». Для образцов А и С результаты определения суммы ( $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ ) первыми двумя методами близкие, а третьим и четвертым – выше и не соответствуют действительности. Для образца В первые две недели содержание нитратов соответствовало добавке, а в дальнейшем оно было ниже. В то же время метод жидкостной хроматографии показывает отсутствие нитратов, а восстановление на Cd-колонке наличие  $\text{NO}_2^-$  и  $\text{NO}_3^-$ . Для образцов А и С количество сопоставимых результатов – 50 %, а для В – всего 29 %.

Проектом не предусматривалось отдельное определение  $\text{NO}_2^-$  в связи с их очень низким содержанием в природных водах. Четыре лаборатории выполняли их определение. Большинство результатов свидетельствует о низком содержании  $\text{NO}_2^-$  в пробах воды, в том числе и в образце В. В то же время методом капиллярного электрофореза получены, как и в случае  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{NO}_3^-$ , высокие результаты.

Что касается  $\text{N}_{\text{орг}}$  и  $\text{N}_{\text{общ}}$ , то оценку их содержания проводили только 4 ( $\text{N}_{\text{орг}}$ ) и 5 ( $\text{N}_{\text{общ}}$ ) лабораторий. Одной лабораторией  $\text{N}_{\text{орг}}$  определялся классическим методом Кьельдаля путем разложения ОВ концентрированной серной кислотой в запаянных ампулах при  $t = 350\text{--}375^\circ \text{C}$  в течение 10 часов, а остальными – по разности  $\text{N}_{\text{общ}}$  и  $\text{N}_{\text{мин}}$ . Азот общий определяли после персульфатного окисления в щелочной среде до  $\text{NO}_3^-$ . Содержание  $\text{NO}_3^-$  устанавливалось либо после восстановления на Cd-редукторе до  $\text{NO}_2^-$  [11], либо по светопоглощению  $\text{NO}_3^-$  в УФ-области спектра [20]. Две лаборатории определяли  $\text{N}_{\text{общ}}$  на анализаторе. При определении  $\text{NO}_3^-$  по их УФ поглощению получены завышенные значения  $\text{N}_{\text{общ}}$ , что связано с мешающим влиянием Fe. В целом установлены близкие значения как  $\text{N}_{\text{орг}}$ , так и  $\text{N}_{\text{общ}}$  по восстановлению  $\text{NO}_3^-$  до  $\text{NO}_2^-$ . Количество действительных результатов по  $\text{N}_{\text{орг}}$  и  $\text{N}_{\text{общ}}$  по всем образцам составляет около 60 %.

#### Диоксид кремния

Для определения  $\text{SiO}_2$  большинство лабораторий использовали один и тот же фотометрический метод в виде желтой кремниймолибденовой гетерополикислоты [16], одна лаборатория определяла  $\text{SiO}_2$  в виде восстановленной гетерополикислоты [22].



Несмотря на то, что применялся один и тот же метод, получены разные результаты. Причина различий, скорее всего, кроется в том, что не учитывалось светопоглощение самих проб воды при  $\lambda = 380$  или  $410$  нм. Если обратиться к данным лабораторий, то 3 из них в образце *A* дали более низкие концентрации  $\text{SiO}_2$  (0,65-0,79 мгSi/л), а остальные – выше (1,01-1,10 мгSi/л). Учитывая многолетние данные по Онежскому озеру и то, что вода, которая отбиралась для анализа, формируется из воды Онежского озера и р. Шуи, удалось вычислить примерное содержание  $\text{SiO}_2$  в этом образце (0,80 мгSi/л). В результате получено, что по образцам *A* и *C* только 43 % данных сопоставимы, а по образцу *B* – 50 %.

#### Заключение

Цель проекта не заключалась в оценке качества работы той или иной лаборатории. Была сделана попытка оценить репрезентативность получаемых данных, сравнить результаты анализов не только консервативных компонентов, но лабильных. В целом количество сопоставимых результатов по всем определяемым показателям составило около 60 %. По-видимому, это нельзя считать удовлетворительным.

Межлабораторное сравнение результатов показало, что некоторые расхождения связаны с особенностями методик анализа. Определение  $\text{NH}_4^+$  с реактивом Несслера и капиллярным электрофорезом приводит к существенному завышению результатов анализа. Определение  $P_{\text{общ}}$  лучше проводить под давлением и более высокой температуре, что способствует полному окислению фосфора в створках бактерий. Что касается цветности воды, то ее фотометрическое определение при разных длинах волн дает несопоставимые результаты в связи с различной светопоглощающей способностью природной воды и стандартов цветности. Следует также иметь в виду, что цветность визуальная существенно отличается от определяемой фотометрически. В нашем случае по средним значениям получилось 1,3 кратное их расхождение. Для получения фотометрическим путем цветности, близкой по своему значению к визуальной, необходимо для интегрирования сузить спектральный диапазон для образцов воды (400–450 нм), который соответствует желтому оттенку в окраске воды. По  $\text{SiO}_2$  выявлено завышение результатов анализа в том случае, если не учитывается светопоглощение самих проб. Использование капиллярного электрофореза для определения  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$  и  $\text{NO}_3^-$  показало существенные отличия данных анализа от остальных методов.

В целом, межлабораторное сравнение результатов анализа, проведенного в 2015 г. показало, что это нужное и весьма полезное мероприятие. Его можно проводить не только по консервативным компонентам, но и по лабильным.

#### Литература

1. ГОСТ 31868-2012. Вода. Методы определения цветности. – М.: Стандартформ, 2014. – 12 с.
2. Кузнецов С.И., Саралов А.И., Назина Т.И. Микробиологические процессы круговорота углерода и азота в озерах. – М.: Наука, 1985. – 213 с.
3. Лозовик П.А. Определение прозрачности, цветности и мутности воды по интегральной интенсивности поглощения света в видимой области спектра // Вестник МГОУ. Серия «Естественные науки». – 2013. – № 4. – С. 59-66.
4. Межлабораторное сличение результатов анализа органического вещества и биогенных элементов в природных водах. – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2015. – 66 с.
5. ПНД Ф 14.1:2.1-95. МВИ массовых концентраций ионов аммония в природных и сточных водах фотометрическим методом с реактивом Несслера. – М., 2004. – 22 с.
6. ПНД Ф 14.1:2.4.4-95. МВИ массовой концентрации нитрат-ионов в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с салициловой кислотой. – М., 1995 (изд. 2011 г.). – 13 с.
7. ПНД Ф 14.1:2.100-97. МВИ химического потребления кислорода (ХПК) в пробах природных и очищенных сточных вод титриметрическим методом. – М., 1999 (изд. 2012). – 12 с.

8. ПНД Ф 14.1:2:4.154-99. Методика измерений перманганатной окисляемости в пробах питьевых, природных и сточных вод титриметрическим методом. – М., 1999 (изд. 2012). – 12 с.
9. ПНД Ф 14.1:2:4.207-04. МВИ цветности питьевых, природных и сточных вод фотометрическим методом. – М., 2004. – 12 с.
10. ПНД Ф 14.1:4.248-07. МВИ массовых концентраций ортофосфатов, полифосфатов и фосфора общего в питьевых, природных и сточных водах фотометрическим методом. – М., 2007 (ред. 2013). – 10 с.
11. РД 52.24.364-2007. Массовая концентрация общего азота в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом после окисления персульфатом калия. – Ростов-на-Дону, 2007. – 39 с.
12. РД 52.24.382-2006. Массовая концентрация фосфатов и полифосфатов в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом. – Ростов-на-Дону, 2006. – 27 с.
13. РД 52.24.383-2005. Массовая концентрация аммиака и ионов аммония в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом в виде индофенолового синего. – Ростов-на-Дону, 2005. – 35 с.
14. РД 52.24.387-2006. Массовая концентрация фосфора общего в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом после окисления персульфатом калия. – Ростов-на-Дону, 2006. – 26 с.
15. РД 52.24.421-2012. Химическое потребление кислорода в водах. Методика выполнения измерений титриметрическим методом. – Ростов-на-Дону, 2012. – 19 с.
16. РД 52.24.433-2005. Массовая концентрация кремния в поверхностных водах суши. Методика выполнения измерений фотометрическим методом в виде желтой формы молибдодокремниевой кислоты. – Ростов-на-Дону, 2005. – 25 с.
17. РД 52.24.497-2005. Цветность поверхностных вод суши. Методика выполнения измерений фотометрическим и визуальными методами. – Ростов-на-Дону, 2005. – 9 с.
18. РД 52.24.523-2009. Массовая концентрация нитратов в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом с сульфаниламидом и N-(1-нафтил)этилендиамин дигидрохлоридом после восстановления в кадмиевом редуторе. – Ростов-на-Дону, 2009. – 29 с.
19. РД 52.24.530-2015. Массовая концентрация аммонийного азота в водах. Методика измерений фотометрическим методом в виде производных индофенола с салицилатным реагентом. – Ростов-на-Дону, 2015. – 38 с.
20. РД 52.24.532-2016. Массовая концентрация общего азота в водах. Методика измерений спектрофотометрическим методом с минерализацией проб в термореакторе. – Ростов-на-Дону, 2016. – 38 с.
21. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши / Под ред. А.Д. Семенова. – Л.: Гидрометеиздат, 1977. – 542 с.
22. Руководство по химическому анализу морских и пресных вод при экологическом мониторинге рыбохозяйственных водоемов и перспективных для промысла районов Мирового океана. – М.: Изд-во ВНИРО, 2003. – 202 с.

**ПРОСТРАНСТВЕННО-ВРЕМЕННАЯ ДИНАМИКА РАСТВОРЕННОГО  
ОРГАНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА В ВОДОТОКАХ СИСТЕМЫ ВЕРХОВЬЕВ Р.  
УССУРИ (ЮГ ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА РОССИИ)**

Луценко Т.Н.<sup>1</sup>, Шамов В.В.<sup>1</sup>, Гарцман Б.И.<sup>2</sup>, Губарева Т.С.<sup>2</sup>, Кожевникова Н.К.<sup>3</sup>,  
Болдескул А.Г.<sup>1</sup>, Лупаков С.Ю.<sup>1</sup>

*1 Тихоокеанский институт географии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия*

*2 Институт водных проблем РАН, Москва, Россия*

*3 Федеральный научный центр биоразнообразия ДВО РАН, г. Владивосток, Россия*

*e-mail: luts@tig.dvo.ru*

**Аннотация.** Исследована пространственно-временная динамика концентраций, светопоглощения в УФ-видимом диапазоне и флуоресценции растворенного органического углерода (РОУ) в малом горно-лесном водосборе, относящемся к системе верховьев р. Уссури. Установлено, что динамика оптических показателей, в основном, синхронна с изменением расходов воды. Выявлен тренд, свидетельствующий о том, что при прохождении циклонических осадков из почв мобилизуются в раствор разные фракции РОУ: вначале более подвижные и низкомолекулярные соединения РОУ, затем – менее миграционно-способные и высокомолекулярные. Неоднозначный характер распределения  $SUVA_{254}$  и интенсивности флуоресценции может быть связан с тем, что в макромолекулах компонентов РОУ различные структурные группировки ответственны за поглощение УФ-света, эмиссию и гашение флуоресценции.

**Ключевые слова:** РОУ, УФ-поглощение, флуоресценция, р. Уссури

**SPACIO-TEMPORAL DYNAMICS OF DISSOLVED ORGANIC CARBON IN THE  
STREAMS OF SYSTEM OF THE UPPER USSURI RIVER (SOUTH OF THE FAR EAST  
OF RUSSIA)**

Lutsenko T.N.<sup>1</sup>, Shamov V.V.<sup>1</sup>, Gartsman B.I.<sup>2</sup>, Gubareva T.S.<sup>2</sup>, Kozhevnikova N.K.<sup>3</sup>,  
Boldescul A.G.<sup>1</sup>, Lupakov S.Yu.<sup>1</sup>

*<sup>1</sup> Pacific Institute of Geography, FEB RAS, Vladivostok, Russia*

*<sup>2</sup> Water Problems Institute RAS, Moscow, Russia*

*<sup>3</sup> Federal scientific center of biodiversity FEB RAS, Vladivostok, Russia*

*e-mail: luts@tig.dvo.ru*

**Abstract.** The spacio-temporal dynamics of concentrations, UV-vis absorption and fluorescence of dissolved organic carbon (DOC) in a small mountain-forest watershed of the system of the upper reaches of the Ussuri River was studied. The peculiarity of all the  $SUVA_{254}$  profiles is in their distribution during the cyclonic rains showing the mobilization from the soil into the solution first, of more aliphatic and low-molecular-weight DOC, and then more aromatic, high-molecular-weight fractions. Lack of coincidence of  $SUVA_{254}$  profiles with fluorescence is probably explained by the influence of the DOC different structural fragments responsible for the absorbance of the UV-light at 254 nm and DOC fluorescence behavior.

**Keywords:** DOC, UV-vis, fluorescence, upper Ussuri River

**Введение.** Растворенный органический углерод (РОУ) является динамичным компонентом цикла углерода и играет важную биогеохимическую роль в природных водах. Он участвует в мобилизации и транспорте типоморфных, биогенных и микроэлементов, ксенобиотиков и поллютантов. Реакционные свойства РОУ связаны с особенностями его состава и молекулярной структуры, которые определяются природными условиями синтеза и возможным антропогенным влиянием. РОУ представляет собой сложную смесь органических веществ, преимущественно почвенного происхождения. Среди них – специфические гуминовые вещества (фульво- и гуминовые кислоты) и неспецифические соединения – белки, углеводы, органические кислоты, фенолы и т.д.

Отличительной чертой исследуемой территории, как и всего юга Дальнего Востока, является высокая вариабельность факторов почвообразования, связанная со сложностью горного рельефа, меридиональной протяженностью хребтов, крайне разнородными материнскими породами, контрастностью климата, широким спектром биоценозов [1]. Поэтому структура почвенного покрова представляет собой сложный набор почвенных комбинаций, находящихся в тесной связи с конкретными условиями почвообразования. Как

и органическое вещество в целом, из-за своей сложности РОУ все еще остается недостаточно изученным таксоном, однако в последние десятилетия наметился некоторый прогресс, связанный с применением оптических методов для характеристики состава и свойств различных фракций РОУ. Целью данного исследования является оценка пространственно-временной динамики концентраций и оптических свойств РОУ малого горно-лесного водосбора, принадлежащего системе верховьев р. Уссури.

**Материалы и методы.** Исследования проводились на территории Верхнеуссурийского стационара Федерального научного центра биоразнообразия Дальневосточного отделения РАН, расположенного в бассейне р. Правая Соколовка, которая входит в систему верховьев р. Уссури и является ее притоком IV порядка. Правый борт бассейна сложен древними метаморфическими породами основного состава возраста окраинской свиты юры и триаса (габброиды и др.), а левый борт преимущественно молодыми отложениями приморской свиты позднего мела – небольшими полями вулканитов (туфы) и субвулканическими породами кислого и среднего состава (граниты, диориты, сиениты).

Климат района исследований формируется под влиянием восточноазиатского муссона умеренных широт и в целом характеризуется как влажный умеренно-холодный. Средняя годовая температура воздуха составляет  $0,7^{\circ}\text{C}$ . За год выпадает в среднем 780 мм осадков, более 80 % из них – с апреля по октябрь. Величины осадков по годам сильно варьируют, в летне-осенний период отклонения могут составлять 40–170% нормы. Максимальные суточные суммы осадков, достигающие 100–200 мм, связаны с выходом во второй половине лета тропических циклонов.

По своим природным характеристикам территория типична для среднегорного пояса южного Сихотэ-Алиня и служит своеобразным эталоном южной тайги с господством широколиственно-кедровых и пихтово-еловых лесов. Под хвойно-широколиственными лесами в поясе гор от 500 до 800–900 м над ур. м. на аллювиальных отложениях распространены горно-долинные, а на склоновом делювии – горнолесные бурые почвы. В поясе от 800 до 1100 м под пихтово-еловыми лесами на элювиальных и элювиально-делювиальных отложениях вершин водоразделов и склонов гор выделены буротаежные иллювиально-гумусовые почвы [3].

Основные наблюдения сосредоточены в пределах водосборов ручьев Еловый (площадь водосбора 3,48 кв. км) и Медвежий Ключ (площадь водосбора 7,5 кв. км), являющихся, соответственно, левым и правым притоками р. Правая Соколовка.

В 60-е годы верховья и средняя часть бассейна руч. Еловый, составляющие более половины водосбора, были подвергнуты экспериментальным вырубкам. Коренные широколиственно-кедровые и кедрово-еловые леса сохранились в истоках Елового и в нижней части склонов [3].

Площадь бассейна руч. Медвежий Ключ в 60-х годах была пройдена условно-сплошными щадящими рубками. В настоящее время здесь сформировался хвойно-березовый лес. Коренные леса с кедром, пихтой и елью в составе древостоев оставлены на крутых склонах и в истоках ручья. Отличительной особенностью бассейна руч. Медвежий Ключ является послепожарная сукцессия лесного покрова. Низовыми пожарами 50-летней давности были уничтожены часть верхнего слоя почвы, подстилка, напочвенный покров, кустарники и тонкомерные стволы деревьев. В составе леса сейчас доминируют широколиственные породы [2].

Руч. Резервный (площадь бассейна 0,98 кв. км), впадающий в Еловый в его верхнем течении (в 50 м ниже плотины), является эталонным водосбором. На его склонах сохранились коренные кедровники с возрастом господствующих пород 120–260 лет [3]. Бассейн руч. Резервного не подвергался рубкам, также отсутствуют сведения о пожарах на его территории.

Исследуемые ручьи имеют гидрокарбонатно-кальциевый состав воды, но отличаются по минерализации: руч. Еловый характеризуется более низкой минерализацией (20–30 мг/л), в отличие от руч. Резервный (29–39 мг/л) и Медвежий Ключ (70–120 мг/л), Таблица 1.

Пробоотбор и гидрологические измерения проводили в основные гидрологические сезоны 2014 года на руч. Еловый, Резервный и Медвежий Ключ; в 2015 г. – на ручьях Еловый и Медвежий Ключ. Отбор речных вод осуществлялся одновременно с измерением расхода воды. На руч. Еловый были оборудованы два гидрологических створа: в верхнем течении (плотина) и устье. На руч. Медвежий Ключ и Резервный створы находились в устьевой части.

В день отбора пробы фильтровались под вакуумом через мембранные фильтры (0,4 мкм) в лаборатории стационара. В лаборатории геохимии ТИГ ДВО РАН пробы воды анализировали стандартными гидрохимическими методами на содержание основных ионов. Концентрацию РОУ определяли методом термokatалитического окисления с ИК-регистрацией (анализатор ТОС-VCPN, Shimadzu). Коэффициент вариации анализа проб и стандартов не превышал 3%. Электронные спектры поглощения фильтратов были записаны в интервале длин волн 200-600 нм на спектрофотометре Shimadzu UV-2450 PC в кварцевой кювете толщиной 1 см относительно бидистиллированной воды. Стандартный спектральный коэффициент  $SUVA_{254}$  рассчитывали как отношение поглощения при длине волны 254 нм к концентрации РОУ [4].

Флуоресцентные эмиссионные спектры получены на спектрофлуориметре RF-5301 PC (Shimadzu) в кварцевой кювете 1 см при постоянной длине волны возбуждения 370 нм. Пробы, имеющие поглощение при длине волны 350 нм, выше 0,02 разбавляли бидистиллятом для подавления эффекта внутреннего фильтра. Спектры эмиссии флуоресценции записывали в диапазоне 380–700 нм в трехкратной повторности. Усредненную величину максимальной интенсивности флуоресценции нормировали на концентрацию РОУ.

### **Результаты**

#### *Концентрации РОУ и УФ-спектроскопия*

Теплые сезоны 2014 и 2015 гг. резко отличались по гидрологическим условиям. 2014 году предшествовал аномально влажный 2013 г., принесший на территорию Приморья большое количество осадков и катастрофические паводки. Осадки 2014 года, выпавшие на переувлажненные почвы, привели к значительному подъему уровня рек после июльских и августовских дождей. Сезонная изменчивость концентраций РОУ, показателя  $SUVA_{254}$  и интенсивности флуоресценции в 2014 г. представлены на Рис. 1. Расходы на руч. Медвежий Ключ, отличающемся наибольшей площадью водосбора, в августовский пик паводка 2014 г. достигали 260 л/с. В менее водный 2015 год расходы воды в августе здесь не превышали 80 л/с (не показано на рисунке).

Концентрации РОУ и оптические характеристики тесно связаны с расходами воды, это показали наблюдения, как многоводного, 2014, так и маловодного 2015 годов. На исследуемых ручьях все показатели существенно варьировали благодаря различиям в водности, топографии водосборов, водно-физических свойств почв и пород, напочвенного и растительного покрова. Наибольшие значения концентраций РОУ и их динамика наблюдались в августе 2014 г.

В периоды низкой водности (на спаде весеннего половодья и устойчивой осенней межени) концентрации РОУ во всех ручьях были достаточно близкими и сохранялись на уровне 2,5-4 мг/л. Воды руч. Резервного выделялись наибольшими концентрациями РОУ во все теплые месяцы 2014 г. Максимальные концентрации РОУ (9 мг/л) здесь наблюдались 12 августа 2014 г. после циклонических осадков 11 августа. Сравнительно высокими концентрациями РОУ характеризовались также воды р. Медвежий Ключ в июльский паводок 2014 г. и в августе 2014 и 2015 гг. (5-6 мг/л). Концентрации РОУ в руч. Медвежий Ключ на спаде паводка снижались гораздо медленнее, чем в остальных ручьях из-за большего по площади водосбора, почвы которого являются главным источником РОУ.

Показатели  $SUVA_{254}$ , косвенно отражающие молекулярные массы и степень конденсации в составе компонентов РОУ, свидетельствуют о миграции в водах гуминовых веществ с высокой степенью конденсации углерода и ароматических фрагментов в его структуре. Особенностью распределения показателя  $SUVA_{254}$  в июле и августе 2014 г.

является его бимодальный характер: на фоне первого пика расходов концентрации РОУ в несколько раз выше, чем на фоне слабого второго пика, при этом показатели  $SUVA_{254}$ , напротив, выше при спаде паводка в водах руч. Резервный. Аналогичная особенность наблюдалась и в период невысокого подъема воды в августе 2015 г. на руч. Медвежий Ключ и Еловый. По-видимому, при выпадении циклонических осадков из почвенных агрегатов мобилизуются в раствор разные фракции РОУ: вначале более подвижные низкомолекулярные РОУ, затем – менее водорастворимые и мобильные, высокомолекулярные фракции.

#### *Флуоресцентная спектроскопия*

Эмиссионные спектры флуоресценции вод представляют собой широкие пики с максимумом при длине волны 452-462 нм, характеристическом для гуминовых веществ при возбуждении светом с длиной волны около 370 нм. Неразрешенный характер спектров обусловлен наложением флуоресценции многочисленных флюорофоров, присутствующих в структуре компонентов РОУ. Спектральные максимумы смещаются в длинноволновую область с увеличением расходов воды и концентраций РОУ, и – в коротковолновую область, когда расходы и концентрации РОУ снижаются, таким образом качественно отражая поступление хромофоров более высокомолекулярных фракций РОУ с конденсированными связями углерода из органогенных горизонтов почв, и, соответственно-низкомолекулярных, более алифатических – из минеральных почвенных горизонтов.

Пространственно-временная динамика профилей флуоресценции носит более сложный характер, чем профилей концентраций РОУ и  $SUVA_{254}$ . По данным 2014–2015 годов максимумам самых высоких расходов, концентраций РОУ и  $SUVA_{254}$ , в основном, соответствуют минимальные значения нормированных интенсивностей флуоресценции. Данный характер вариабельности флуоресценции соответствует представлениям о том, что в присутствии высокомолекулярных структур РОУ с конденсированными сетками углерода происходит тушение эмиссии флуоресценции. Наоборот, более высокая интенсивность флуоресценции соответствует миграции в водах более низкомолекулярного РОУ с низкой степенью ароматической поликонденсации [5]. Динамика флуоресценции в периоды высокой водности показывала резкое падение интенсивности для руч. Медвежий Ключ в июле и августе 2014 и августе 2015. Однако для остальных ручьев картина не была четкой. Такой неоднозначный характер динамики  $SUVA_{254}$  и флуоресценции может быть связан с тем, что в сложном составе компонентов РОУ могут присутствовать различные хромофорные соединения, ответственные за поглощение УФ-света, эмиссию и гашение флуоресценции.

Особенно выражен сложный характер распределения оптических параметров в водах руч. Медвежий Ключ. Дренируемые породы ландшафтов руч. Медвежий имеют средний и основной состав, они менее устойчивы к физико-химическому выветриванию по сравнению с кислыми материнскими породами, формирующими литологическую основу бассейна руч. Еловый и Резервный. В водах руч. Медвежий выше значение pH и содержание ионов кальция, магния, гидрокарбоната в несколько раз, чем в водах руч. Еловый и Резервный. Этот тренд также характерен для содержания взвеси, что в целом отражает более интенсивно протекающие процессы современного выветривания. Биоценоотическое отличие ландшафтов водосбора руч. Медвежий Ключ от таковых руч. Еловый заключается в более высокой доле широколиственных пород по сравнению с хвойными. Коэффициент отношений хвойные-лиственные, соответственно, составляет 0,4 и 0,6. Опад широколиственных пород достаточно быстро минерализуется, высвобождая значительное количество катионов щелочноземельных элементов, в первую очередь  $Ca^{2+}$ , который образует малоподвижные комплексы с гуминовыми веществами.

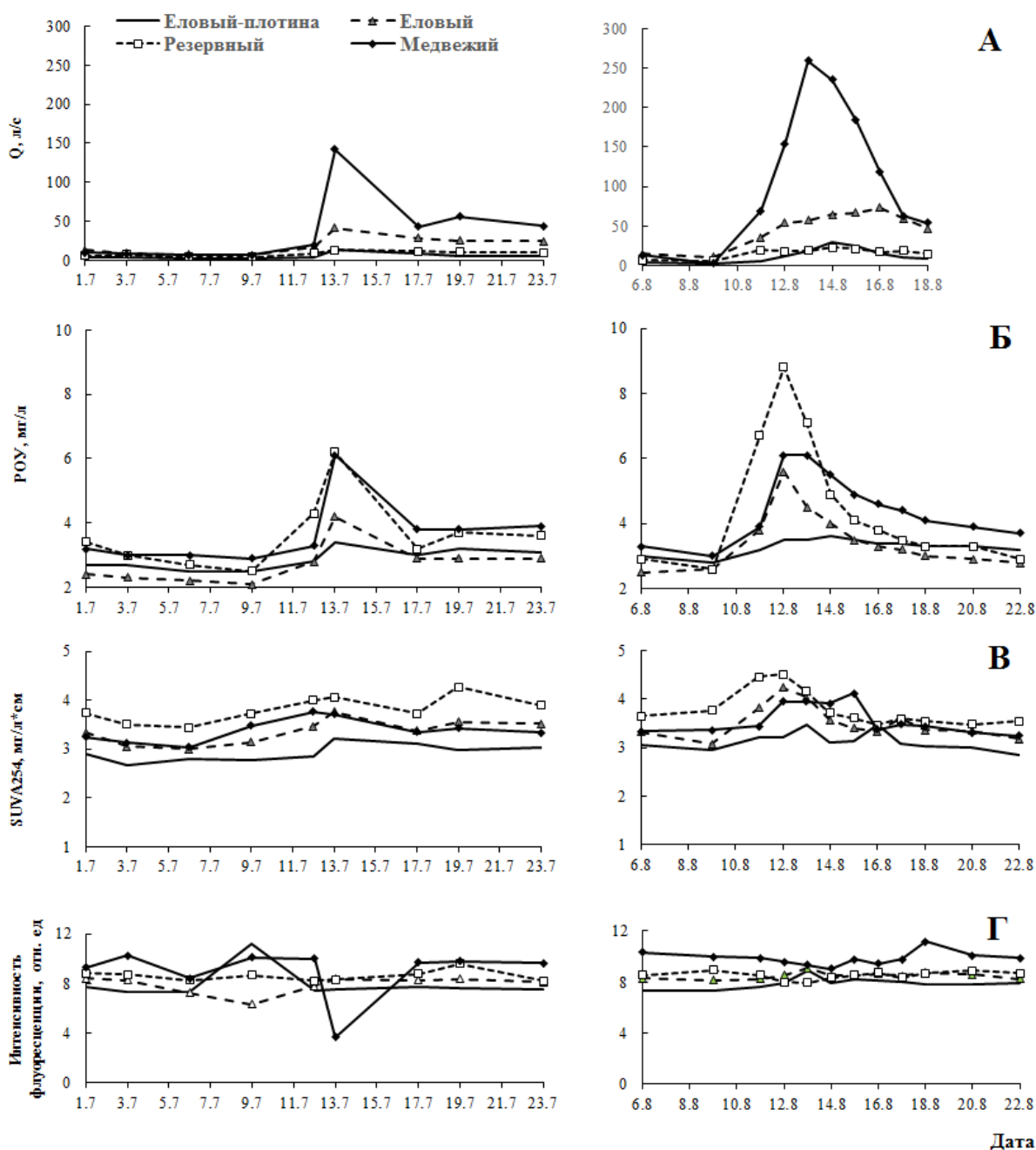


Рис. 1 – Пространственно-временная динамика расходов воды (А), РОУ (Б), SUVA<sub>254</sub> (В), интенсивности флуоресценции (Г) в бассейне р. Правая Соколовка в июле-августе 2014 г.

По-видимому, главным биогеохимическим процессом, влияющим на распределение и характер РОУ, является его сорбция на поверхности почвенных минералов. При более высоких рН вод руч. Медвежий Ключ макромолекулы гуминовых веществ занимают больший гидродинамический объем, при этом их ионизированные функциональные группы более доступны для реакций взаимодействия с катионами типоморфных элементов – кальцием, магнием, железом, алюминием. При более низких рН вод руч. Еловый, Резервный макромолекулы гуминовых веществ представляют собой компактные «клубки» с более плотной упаковкой функциональных групп и характеризуются стерически затрудненным взаимодействием с катионами типоморфных элементов. Таким образом, наиболее высокомолекулярные фракции РОУ руч. Медвежий Ключ в большей степени сорбируются и аккумулируются в почве, на поверхности первичных минералов, чем в руч. Еловый и Резервный, где они в большей степени транспортируются потоком воды в минеральные горизонты и водотоки.

### Выводы

1. Исследования показали, что в горно-лесных ландшафтах системы верховий р. Уссури, отличающихся высоким разнообразием природных характеристик, мигрирует РОУ, различный по концентрациям, составу и свойствами его компонентов. Концентрации РОУ и оптические свойства связаны с расходами воды, это показали наблюдения, как многоводного, 2014, так и маловодного 2015 годов.

2. Особенностью распределения показателя  $SUVA_{254}$  в июле и августе 2014 г. является его бимодальный характер: соотношения максимумов расходов и концентрации РОУ, с одной стороны, и  $SUVA_{254}$ , с другой, – различны в зависимости от фазы паводка. Предполагается, что при прохождении циклонических осадков из почв мобилизуются в раствор разные фракции РОУ: вначале более растворимые и низкомолекулярные гуминовые вещества, в дальнейшем – менее водорастворимые и высокомолекулярные.

3. Спектральные максимумы интенсивности флуоресценции смещаются в длинноволновую область с увеличением расходов воды и концентраций РОУ, и – в коротковолновую область, когда расходы и концентрации РОУ снижаются, таким образом качественно отражая поступление хромофоров более высокомолекулярных фракций РОУ с конденсированными связями углерода из органогенных горизонтов почв, и, соответственно-низкомолекулярных, более алифатических–из минеральных почвенных горизонтов.

4. Характер вариабельности флуоресценции вод соответствует представлениям о том, что в присутствии высокомолекулярных структур РОУ с конденсированными сетками углерода происходит тушение флуоресценции. При высоких расходах воды максимумы на кривых хода концентраций и  $SUVA_{254}$  совпадают с минимумами хода кривых флуоресценции. Однако лишь для ручья Медвежий Ключ наблюдались резкие минимумы интенсивности флуоресценции в летние паводки 2014 и 2015 гг. Неоднозначный характер динамики  $SUVA_{254}$  и флуоресценции вод ручьев требует дальнейшего изучения.

5. Почвы ландшафтов руч. Медвежий Ключ представляют собой более эффективный геохимический барьер для РОУ по сравнению с таковым руч. Еловый и Резервный, в которых высокомолекулярные фракции РОУ сорбируются и аккумулируются не так интенсивно и транспортируются потоком воды сильнее в минеральные горизонты и затем в ручьи.

### Литература

1. Иванов Г.И. Почвообразование на юге Дальнего Востока. – М.: Наука, 1976. – 198 с.
2. Комарова Т.А., Сибирина Л.А., Ли Д.К, Кан Х.С. Демутационные сукцессии после пожаров в лианово-разнокустарниковых широколиственно-кедровых лесах южного Сихотэ-Алиня // Лесоведение. – 2008. – № 4. – С. 10-19.
3. Жильцов А.С. Гидрологическая роль горных хвойно-широколиственных лесов Южного Приморья. – Владивосток: Дальнаука, 2008. – 331 с.
4. Weishaar J., Aiken G., Bergamaschi B., Fram M., Fugii R., Mopper K. Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon // Environ. Sci. Technol. – 2003. – Vol. 37. – P. 4702-4708.
5. Senesi N., Miano T.M., Provenzano M.R., Brunetti G. Characterization, differentiation, and classification of Humic Substances by fluorescence spectroscopy // Soil Sci. – 1991. – Vol. 152(4), – P. 259-271.

Таблица 1 – Макросостав вод бассейна р. Правая Соколовка в теплый сезон 2014 г. (средние данные)

Место отбора	М	pH	HCO <sub>3</sub>	Cl	SO <sub>4</sub>	NO <sub>3</sub>	Ca	Mg	K	Na	Si
Руч. Еловый-плотина	21,4	5,69	2,1	0,8	9,4	2,71	3,1	0,5	1,2	1,5	5,8
Руч. Еловый	27,0	6,55	8,9	0,8	7,5	2,04	4,1	0,5	0,9	2,4	6,9
Руч. Резервный	33,8	6,73	12,5	0,8	7,0	3,83	5,6	0,6	0,9	2,5	7,0
Руч. Ключ Медвежий	90,2	7,34	48,8	0,8	3,2	3,24	17,4	3,9	0,5	2,6	6,0



## ТРАНСФОРМАЦИЯ ЗАХОРОНЕННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА НА ПРИМЕРЕ СОВРЕМЕННЫХ ОСАДКОВ КОНТИНЕНТАЛЬНЫХ ВОДОЕМОВ СИБИРИ

Мальцев А.Е.,<sup>1</sup> Леонова Г.А.,<sup>1</sup> Меленевский В.Н.,<sup>2</sup> Бобров В.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск, Россия*

<sup>2</sup> *Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН,  
г. Новосибирск, Россия*

*e-mail: maltsev@igm.nsc.ru*

**Аннотация.** исследованы основные закономерности трансформации органического вещества (ОВ) в раннем диагенезе осадков на примере сапропелевых озер Западной Сибири и Прибайкалья. Установлена тенденция уменьшения содержаний органического углерода ( $C_{\text{орг}}$ ) и азота в нижних горизонтах сапропелей по сравнению с содержанием в поверхностном слое в процессе анаэробной минерализации. Уже в самых верхних интервалах осадка ОВ подвержено глубоким процессам трансформации и существенно отличается по составу от ОВ продуцентов. Распад попадающего в осадки ОВ начинается уже в верхних интервалах сапропеля на самых ранних стадиях диагенеза. В первых 5 см осадка в составе ОВ было установлено присутствие керогена.

**Ключевые слова:** биогеохимия, диагенез, органическое вещество, поровые воды, сульфатредукция

## TRANSFORMATION OF ORGANIC MATTER CONTEMPORARY DEPOSITS OF CONTINENTAL LAKES OF SIBERIA

Maltsev A.E.,<sup>1</sup> Leonova G.A.,<sup>1</sup> Melenevsky V.N.,<sup>2</sup> Bobrov V.A.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, Novosibirsk, Russia*

<sup>2</sup> *A.A. Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS, Novosibirsk, Russia*

*e-mail: maltsev@igm.nsc.ru*

**Abstract.** There were studied regularities of transformation of organic matter (OM) in the early diagenesis of sediments on the example of sapropel lakes of Western Siberia and the Baikal region. Was found to decrease the content of organic carbon and nitrogen in the lower horizons of sapropels in comparison with the content in the surface layer. The main process in diagenesis causing changes in the chemical composition of sapropel is bacterial sulfatereduction.

**Keywords:** biogeochemistry, diagenesis, organic matter, pore waters, sulfatereduction

Органическое вещество (ОВ), попадающее в осадки в ходе седиментации, претерпевает ряд структурных превращений и включается в окислительно-восстановительные процессы, направленные на установление равновесия между окисленной минеральной составляющей осадка и ОВ, которое выступает в роли восстановителя. Интенсивность таких процессов определяется количеством ОВ, его качественным составом и скоростями осадконакопления. При этом в ходе окислительно-восстановительных процессов изменяется как органическая, так и неорганическая часть осадка [2]. В результате окислительно-восстановительных процессов, происходящих в осадках с большим содержанием ОВ (таких, как сапропели) в анаэробных условиях, содержание органического вещества по вертикали отложений уменьшается. Процесс разложения ОВ растягивается на многие метры осадка и занимает длительные периоды времени. Оценку степени деструкции органического вещества можно производить, оценивая убыль  $C_{\text{орг}}$  и  $N_{\text{орг}}$  в нижних горизонтах сапропелей по сравнению с содержанием в поверхностном слое [2, 3], подразумевая, что условия осадкообразования и исходная концентрация ОВ во время седиментогенеза не изменялись. Анализ форм пирограмм (хроматографические спектры продуктов пиролиза) также дает представление о степени деструкции ОВ донных осадков [4]. Разнообразие аэробных и анаэробных условий способствуют развитию различных физиологических групп микроорганизмов в толще донных отложений. Важнейшая функция микроорганизмов донных осадков – их участие в процессе раннего диагенеза осадочного материала, где одним из ключевых является

круговорот углерода, с которым тесно сопряжены циклы азота, серы, фосфора и других химических элементов [5].

В качестве объектов исследования процессов трансформации ОВ в раннем диагенезе были выбраны четыре сапропелевых озер – 2 озера, расположенных в Западной Сибири (Новосибирская область), Большие Тороки и Минзелинское и 2 озера, расположенных в Восточной Сибири (Прибайкалье), Духовое и Очки. Осадки озер Западной Сибири представлены сапропелем макрофитного генезиса (продуценты ОВ – высшая водная растительность), а осадки озер Прибайкальского региона представлены сапропелем планктонного генезиса (продуценты ОВ – фито- и зоопланктон). Однако, сапропель оз. Очки (расположенного на верховом болоте) имеет смешанный состав, ОВ которого представлено, помимо планктона, остатками мхов и представляет собой торфянистый сапропель. Ненарушенные голоценовые керны сапропелей (на всю толщу озерных отложений, мощностью 1,8–3,5 м) были получены с понтонной установки методом ударного бурения из центральной части водоемов с помощью модифицированного пробоотборника Ливингстона под руководством д.г.-м.н. С.К. Кривоногова.

В лабораторных условиях выполняли детальное описание керна и послойный отбор проб с шагом 5 см на различные виды анализов. Определение зольности проводилось путем озоления сухого образца при температуре 450°C в течение 5 часов. Определение  $C_{орг}$  проведено в Институте почвоведения и агрохимии СО РАН (аналитик Л.Д. Черепяхина). Элементный анализ органического вещества сапропеля (C, H, N, S) выполнен на автоматическом CHNS-анализаторе в лаборатории микроанализа Института органической химии СО РАН (аналитик В.Д. Тихова). Определение численности и распределения различных физиологических групп микроорганизмов по керну сапропеля проведено методом посева проб и подсчета колоний в Институте водных и экологических проблем ДВО РАН (аналитики О.Ю. Морозова и Д.В. Андреева) и Лимнологическом институте СО РАН (аналитик М.Ю. Сулова). Пиролитический анализ в варианте Rock-Eval проводился в ИНГГ СО РАН (аналитик В.Н. Меленевский). Суть метода заключается в нагреве исследуемой пробы в токе гелия по температурной программе, поток газа из реактора поступает на пламенно-ионизационный датчик, который регистрирует только углеводородную составляющую в нем.

Состав ОВ продуцентов и сапропелей приведен в табл. 1. Установлено уменьшение значений  $C_{орг}$  и  $N_{орг}$  (деструкция ОВ) по глубине разрезов сапропелевых отложений разного генезиса. Вниз по разрезам макрофитогенного сапропеля озер Минзелинское и Большие Тороки наблюдается падение значений  $C_{орг}$  с 23,3 и 14,4% до 17,4 и 14,3% соответственно. По глубине колонки планктоногенного сапропеля оз. Духовое наблюдается уменьшение содержания  $C_{орг}$  к нижним горизонтам в сравнении с вышележащими – от 25,7% в первых 2 см до 24,9% уже в интервале 2–10 см и далее до 22,7% в нижней части осадка. В торфянистом сапропеле оз. Очки также наблюдается уменьшение с глубиной показателей  $C_{орг}$  с 29,2% в первых 2-х сантиметрах до 20,3% ниже по разрезу. Помимо этого, в сапропелях всех водоемов установлено уменьшение содержания  $N_{орг}$  с глубиной и увеличение отношения  $C_{орг}/N_{орг}$  в самых нижних интервалах осадка, что свидетельствует о преобразовании в процессе диагенеза ОВ осадка, а в частности, деструкции аминокислот и углеводов. Значения  $C_{орг}/N_{орг}$  отличаются в сапропелях разного генезиса – в планктоногенном сапропеле оз. Духовое они самые низкие, а в торфянистом сапропеле оз. Очки, наоборот, самые высокие (схожие с торфом). Стоит отметить, что торфянистый сапропель обнаруженный в нижних интервалах (120–140 см) осадка оз. Большие Тороки имеет сходные отношения  $C_{орг}/N_{орг}$  с торфянистым сапропелем оз. Очки. Отношения C/N очень близки в сапропелях одинакового генезиса (озера Большие Тороки и Минзелинское). Можно заключить, что сапропель наследует (хотя и с некоторыми изменениями) элементный состав ОВ продуцентов, из которого он образуется.

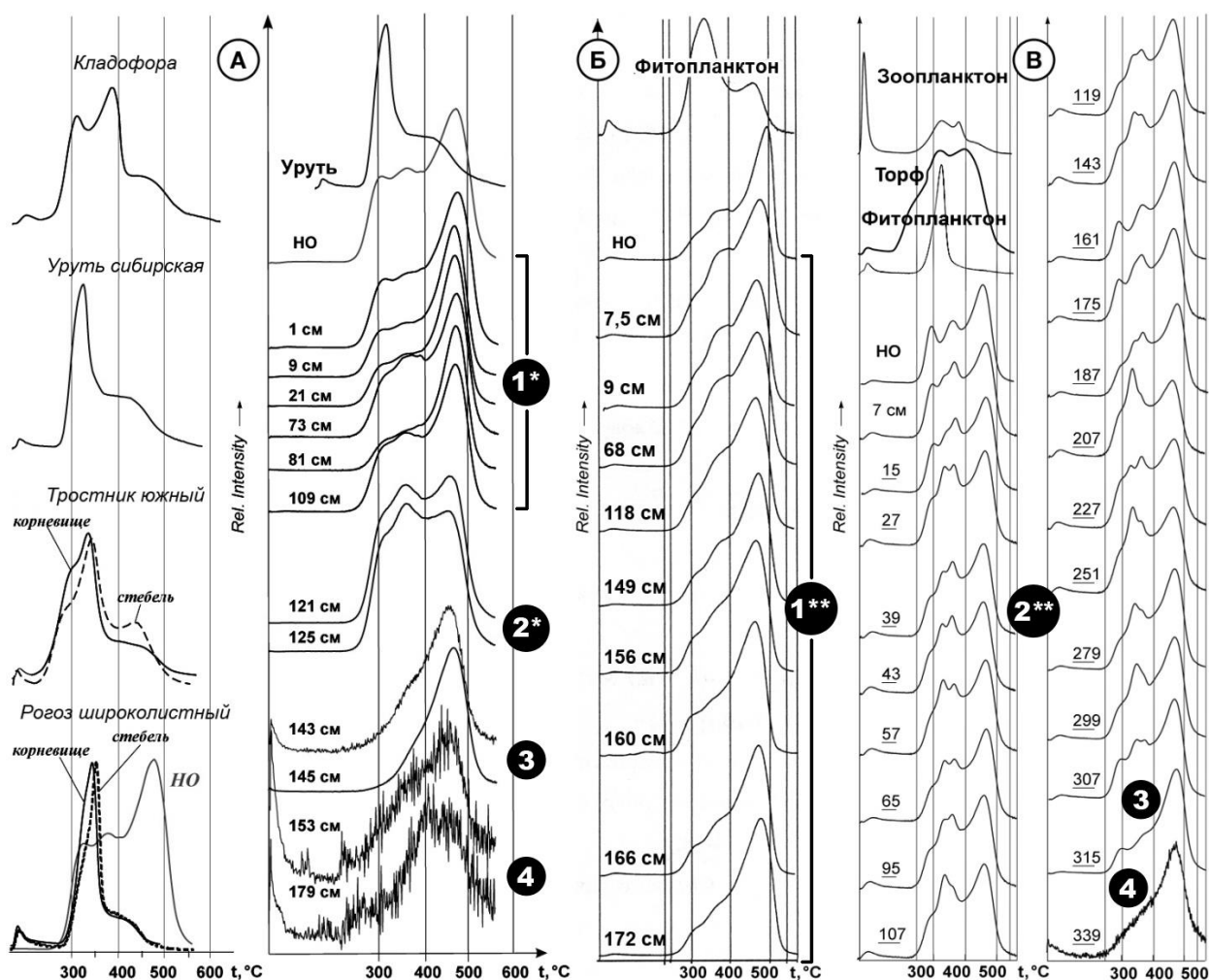


Рис. 1 – Пирограммы продуцентов органического вещества и осадков озер Большие Тороки (А), Духовое (Б) и Очки (В). 1. Сапропель: макрофитогенный (\*) и планктоногенный (\*\*); 2. торфянистый сапропель: гипновые мхи и макрофиты (\*), гипновые мхи и планктон (\*\*); 3. сапропель, смешанный с подстилающими глинами, 4. подстилающие глины. НО – неконсолидированный осадок (0–2 см). Для оз. Очки в качестве примера дан торф верхового болота (на котором расположено озеро), который поступает в осадок с береговых славин. Rel. Intensity – скорость выделения вещества за единицу времени при данной температуре

Данные пиролиза всех исследуемых озер показывают, что уже в самых верхних интервалах осадка ОВ подвержено глубоким процессам трансформации и существенно отличается по составу от ОВ организмов-сапропелеобразователей (продуцентов): макрофитов и планктона (рис. 1). Это хорошо видно при сравнении пирограмм продуцентов и сапропеля, в ОВ которого уже в верхних 5 см отсутствуют низкотемпературные максимумы (330 °C), представляющие собой лабильные компоненты белково-углеводных веществ. В самых верхних интервалах осадка установлено наличие высокотемпературного пика (500 °C), что свидетельствует о присутствии в составе ОВ сапропеля макромолекулярных алифатических структур – керогена (основной компонент фоссилизированного ОВ). Это свидетельствует о том, что распад попадающего в осадки органического вещества (и образование керогена) начинается уже в верхних интервалах сапропеля на самых ранних стадиях диагенеза. При дальнейшем наложении осадков в более глубоких слоях сапропелевой толщи, по-видимому, остается лишь очень стойкое органическое вещество, дальнейший распад которого идет уже крайне медленно. Такие процессы, как распад «нестойкого» ОВ в верхнем слое осадка и захоронение в составе сапропелей «стойкого» ОВ описаны в литературе [1].

Схожесть форм пирогрaмм (одинаковая интенсивность высокотемпературных и низкотемпературных пиков) торфянистого сапропеля оз. Большие Тороки и сапропеля оз. Очки, а также торфа верхового болота, свидетельствует о схожести составов ОВ продуцентов. Данные продуценты представлены «жесткой» наземной растительностью (тростник, рогоз, мхи), которая, в отличие от погруженных макрофитов и планктона, менее фоссилизирована (отсутствие явных высокотемпературных пиков). Присутствие в материале сапропеля оз. Очки ОВ автохтонного генезиса (фито- и зоопланктон) отражается в форме пирогрaмм – высокотемпературные и низкотемпературные пики менее сглажены, в отличие от торфянистого сапропеля оз. Большие Тороки, основную массу которого составляют полупогруженные макрофиты и зеленые мхи. Поэтому формы пирогрaмм торфянистого сапропеля оз. Большие Тороки очень схожи с пирогрaммой торфа верхового болота, представленного сфагновыми мхами. Пирогрaммы макрофитогенного и планктоногенного сапропелей имеют схожие формы – наличие высокотемпературного пика, что свидетельствует о глубокой деструкции фоссилизированного ОВ. В целом, независимо от генезиса сапропелей (планктоногенное или макрофитогенное), трансформация захороненного ОВ идет схожим образом – все лабильные компоненты органики подвергаются деструкции на самых ранних стадиях диагенеза.

Из таблицы 2 хорошо видно, что максимальная общая численность микроорганизмов (ОЧМ) сосредоточена в верхних горизонтах сапропеля, где в так называемом «активном слое» осадка под их действием происходит деструкция лабильных компонентов ОВ в раннем диагенезе осадков. Самые высокие значения численности гетеротрофных бактерий (ГБ), использующих в качестве источника углерода широкий спектр готовых органических соединений, также отмечены в верхних интервалах сапропелей. При этом нижние интервалы осадка, там, где установлено увеличение отношений  $C_{орг}/N_{орг}$ , и увеличение степени минерализации ОВ совпадает с ростом численности сульфатредуцирующих бактерий (СРБ). Это согласуется с тем, что сульфатредукция является основным процессом раннего диагенеза осадков, богатых ОВ, таких как сапропели [2]. Процессы круговорота азота в толще отложений проходят активно, особенно связанные с жизнедеятельностью аммонифицирующих бактерий (АМБ). Данные микроорганизмы участвуют в процессах разложения белка и других органических соединений азота с образованием аммиака при трансформации захороненного в осадках ОВ. Самые высокие численности АМБ были установлены в верхних интервалах сапропелей. Высокая численность в верхних интервалах сапропелей индикаторных групп бактерий, отражающих динамику анаэробных процессов денитрификации и минерализации ОВ, свидетельствует о присутствии лабильных органических компонентов, вовлеченных в современные биогеохимические процессы. Увеличение численности СРБ именно в нижних интервалах осадка свидетельствует о глубоких процессах деструкции ОВ – эти бактерии способны утилизировать сравнительно низкомолекулярную органику, прошедшую предварительную деградацию сложных органических молекул путем окислительных и ферментативных реакций, катализируемых другими микроорганизмами [2]. В целом, процессы круговорота серы проходят менее активно, чем азота и углерода.

Таким образом, распад попадающего в осадки ОВ начинается уже в верхних интервалах сапропеля на самых ранних стадиях диагенеза независимо от генезиса ОВ (макрофитного, планктонного, смешанного). Установлена тенденция уменьшения содержания органического углерода ( $C_{орг}$ ) и азота в нижних горизонтах сапропелей по сравнению с содержанием в поверхностном слое в процессе анаэробной минерализации. Уже в самых верхних интервалах осадка ОВ подвержено глубоким процессам трансформации и существенно отличается по составу от ОВ продуцентов. Распад попадающего в осадки ОВ начинается уже в верхних интервалах сапропеля на самых ранних стадиях диагенеза. В верхних интервалах осадка установлены самые высокие показатели общей численности микроорганизмов.

**Литература**

1. Бруевич С.В. Проблемы химии моря. – М., Наука, 1978. – 335 с.
2. Геохимия диагенеза осадков Тихого океана (трансокеанский профиль). – М.: Наука, 1980. – 288 с.
3. Лисицын А.П. Распределение органического углерода в осадках Берингова моря // Докл. АН СССР. – 1955. – Т. 103. – № 2. – С. 299-302
4. Меленевский В.Н., Леонова Г.А., Бобров В.А., Каширцев В.А., Кривоногов С.К. Трансформация органического вещества в голоценовых осадках озера Очки (Южное Прибайкалье) по данным пиролиза // Геохимия. – 2015. – № 10. – С. 925-944.
5. Намсараев Б.Б., Земская Т.И. Микробиологические процессы круговорота углерода в донных осадках озера Байкал. – Новосибирск: Изд-во «Гео», 2000. – 154 с.
6. Осницкий Е.М., Заров Е.А., Сартаков М.П., Чумак В.А., Новиков А.А. Ботанический и химический состав гуминовых кислот стратиграфической торфяной колонки полевого стационара Мухрино Ханты-Мансиского района // Вестник научных конференций. – 2016. – Т. 2-5. – С. 94-99.

Таблица 1 – Элементный состав продуцентов органического вещества и донных отложений

Объект	Зольность	C	H	N	C	H	N	C/N	C/H
	% от сухого веса				% от ОВ			% от ОВ	
Продуценты ОВ									
Зоопланктон <sup>1</sup>	10,1	45,5	–	9,9	50,6	–	11,1	4,6	–
Фитопланктон <sup>2</sup>	5,2	33,5	–	4,6	35,3	–	4,9	7,3	–
Водоросли <sup>3</sup>	19,5	34,3	5,3	2,6	42,6	6,6	3,2	13,3	6,5
Макрофиты полупогруженные <sup>4</sup>	12,4	35,3	5,2	1,6	40,3	6,0	1,9	22,0	6,8
Макрофиты погруженные <sup>5</sup>	7,3	36,2	5,5	1,5	39,0	5,9	1,6	24,1	6,6
Не консолидированный осадок (НО), интервал ~0–2 см									
Большие Тороки	54,9	14,4	2,9	2,0	48,2	6,4	4,2	11,4	7,5
Минзелинское	26,1	23,3	4,2	2,4	40,6	5,6	3,3	12,3	7,3
Духовое	32,2	25,7	5,1	3,2	51,4	7,5	4,8	10,7	5,0
Очки	14,8	29,2	5,3	3,6	46,2	6,3	4,3	10,7	7,3
Осадок, интервал 2–10 см									
Большие Тороки	52,5	15,2	3,0	1,9	48,2	6,3	4,1	11,8	7,7
Минзелинское	39,0	18,5	3,3	2,0	42,3	5,5	3,3	12,8	7,7
Духовое	29,0	24,9	5,2	3,3	52,2	7,4	4,7	11,1	8,3
Очки	27,6	28,7	5,3	3,3	51,2	6,3	3,9	13,1	8,1
Осадок, интервал 10–110 см									
Большие Тороки	55,0	14,3	2,6	1,7	48,7	5,8	3,8	12,8	8,4
Минзелинское	38,0	17,4	3,0	1,8	41,0	4,9	2,9	14,1	8,4
Духовое	28,2	22,7	5,3	3,2	53,2	7,3	4,5	11,8	7,3
Очки	20,3	28,2	5,3	3,1	52,8	6,6	3,9	13,5	8,0
Торф <sup>6</sup>	9,2	–	–	–	58,0	5,7	4,2	13,8	10,2

Примечание. 1. Копеподовый зоопланктон и 2. перидиниевые водоросли по [2], 3. кладофора (*Cladophora glomerata*) из оз. Большие Тороки, 4. уруть (*Myriophyllum sibiricum*) и 5. телорез (*Stratiotes aloides*) из оз. Минзелинское, 6. пачка сфагнового торфа (интервал 10–110 см) по [6]. Прочерк – нет данных

Таблица 2 – Численность разных физиологических групп микроорганизмов в донном осадке исследованных озер

Микробы, КОЕ/г	Б. Тороки, 5 см	Б. Тороки, 115 см	Минзелинское, 5 см	Минзелинское, 110 см	Духовое, 5 см	Духовое, 115 см
ОЧМ	$297 \times 10^6$	$230 \times 10^6$	$406 \times 10^5$	$109 \times 10^5$	$634 \times 10^3$	$211 \times 10^3$
ГБ	$20,9 \times 10^5$	$26,4 \times 10^5$	$337 \times 10^5$	$23 \times 10^5$	$300 \times 10^3$	$25 \times 10^3$
СРБ	$70 \times 10^4$	$100 \times 10^4$	–	–	$0,9 \times 10^3$	$21,8 \times 10^3$
АМБ	$11,9 \times 10^5$	$7,7 \times 10^5$	$167 \times 10^4$	$61 \times 10^4$	$200 \times 10^3$	$18 \times 10^3$

Примечание. Микроорганизмы в колониобразующих единицах на грамм (КОЕ/г): ОЧМ – общая численность, ГБ – гетеротрофные, СРБ – сульфатредуцирующие, АМБ – аммонифицирующие. Прочерк – нет данных

## ВЛИЯНИЕ ТАЙФУНА НА СОДЕРЖАНИЕ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ОСАДКАХ ЭСТУАРИЯ РЕКИ РАЗДОЛЬНОЙ (АМУРСКИЙ ЗАЛИВ, ЯПОНСКОЕ МОРЕ)

Марьяш А.А., Ходоренко Н.Д.

*Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева ДВО РАН,  
г. Владивосток, Россия*

*e-mail: annam@poi.dvo.ru*

**Аннотация.** В 2015 г. над Приморским краем прошел тайфун, который сопровождался ливневыми дождями. После окончания тайфуна, были отобраны пробы донных отложений эстуария реки Раздольной и пробы почв с берегов реки. Отобранные пробы исследовали на содержания органического углерода и гуминового вещества. В донных отложениях эстуария концентрации исследуемых параметров на 1–1,5% превышали концентрации в пробах осадков, отобранных ранее (2008, 2010 гг.). В пробах почв с берегов реки, концентрация органического углерода составила 4–4,5%, гуминового вещества 2,2–3,8%. Высокие содержания анализируемых параметров объясняются наличием торфяных почв, которые формируются в большей части долины реки Раздольной.

Распределение органического углерода и гуминового вещества в верхнем слое осадков на разрезе река-лиман-залив повторяют друг друга и не зависят от расхода воды и сезона.

**Ключевые слова:** тайфун, эстуарий, органический углерод, гуминовое вещество.

## THE EFFECT OF TYPHOON ON CONTENT AND DISTRIBUTION OF ORGANIC SUBSTANCE IN SEDIMENTS OF THE RAZDOLNAYA RIVER ESTUARY (AMURSKY BAY, THE SEA OF JAPAN)

Mariash A.A., Khodorenko N.D.

*Pacific Oceanological Institute by V.I. Il'ichev FEB RAS, Vladivostok, Russia*

*e-mail: annam@poi.dvo.ru*

**Abstract.** In 2015, a typhoon poured heavy rains when passing over Primorsky region. Samples of sediments from the estuary and soils from the Razdolnaya river bank were taken after the end of the typhoon. The taken samples were examined for the content of organic carbon and humic substance. The concentrations of organic carbon and humic substances in bottom sediments were higher by 1–1.5% than in 2008 and in 2010. The concentrations of organic carbon in soil samples from the river bank were 4–4.5%. The concentrations of humic substances were 2.2–3.8% in soil samples from the river bank. High levels of organic carbon and humic substance concentrations can be accounted for by the presence of peatlands which form along the most part of the Razdolnaya river bank.

The distributions of organic carbon and humic substance in the upper sediments layer along the river-estuary-bay profile repeat each other and do not depend on water consumption and season.

**Keywords:** typhoon, estuary, organic carbon, humic substance.

**Введение.** Одной из основных форм существования органического вещества (ОВ) в Мировом океане являются донные осадки. Основная масса ОВ с суши поступает с речным стоком в растворенной ( $210 \cdot 10^{12}$  г  $C_{\text{орг}}/\text{Год}$ ) и взвешенной форме ( $370 \cdot 10^{12}$  г  $C_{\text{орг}}/\text{Год}$ ) [9]. Содержание органического углерода ( $C_{\text{орг}}$ ) в верхнем слое осадков Мирового океана варьирует от 0.25 до 2%, более высокие концентрации  $C_{\text{орг}}$  наблюдаются в осадках эстуариев рек и прибрежных акваторий [9].

Известно, что ОВ моря делится на две группы веществ - стойкие и нестойкие к биохимическому окислению. К первым относят гуминовое вещество (ГВ), которое составляет 60–90% всей органики осадков океана [9]. При промывании почв атмосферными осадками, в реки поступает до 13% общего количества ГВ, ежегодно образующегося на суше [1]. ГВ представлено кислотами: гуминовыми (ГК) и фульвовыми (ФК) [6].

Цель работы: определить концентрации  $C_{\text{орг}}$ , ГВ (ГК+ФК) в пробах донных осадков; сравнить распределения и содержания  $C_{\text{орг}}$ , ГВ (ГК+ФК) в донных отложениях эстуария реки Раздольная (Амурский залив, Японское море) до и после прохождения тайфуна (выпадение обильных осадков).

**Объект и методы.** Река Раздольная является крупнейшей рекой южного Приморья, которая существенно влияет на экологическое состояние Амурского залива (Японское море). Среднегодовой расход ее составляет 76 м<sup>3</sup>/с. Эстуарий реки состоит из трех основных частей: речной части, мелководного лимана и залива (рис. 1). В эстуарии резко меняются гидрологические и гидрохимические параметры: соленость, температура, ионная сила, рН и т.д. Эстуарий р. Раздольной характеризуется достаточно высокой биологической продуктивностью [2].

В 2008, 2010 гг. в период ледостава (январь-февраль), в эстуарии реки Раздольной был выполнен разрез из 15 станций (рис. 1). Пробы воды отбирали с поверхностного и придонного горизонтов, используя однолитровый пластиковый батометр. Пробы донных осадков отбирали со льда, с помощью трубки.

В лаборатории в пробах воды измеряли соленость (S‰), в осадках определяли содержания C<sub>орг</sub> и ГВ, разделяя ГК и ФК.

В июле 2015 г. над Приморским краем прошел тайфун “Чан-Хом”, который сопровождался проливными дождями, в результате выпало 67 мм осадков. Отбор проб верхнего слоя осадков реки Раздольной и Тавричанского лимана был проведен через 10 дней после окончания тайфуна. Через месяц (в августе) были отобраны пробы осадков на станциях, находящихся в заливе (рис. 1). Так же были отобраны образцы прибрежных почв в нижней пойме реки.

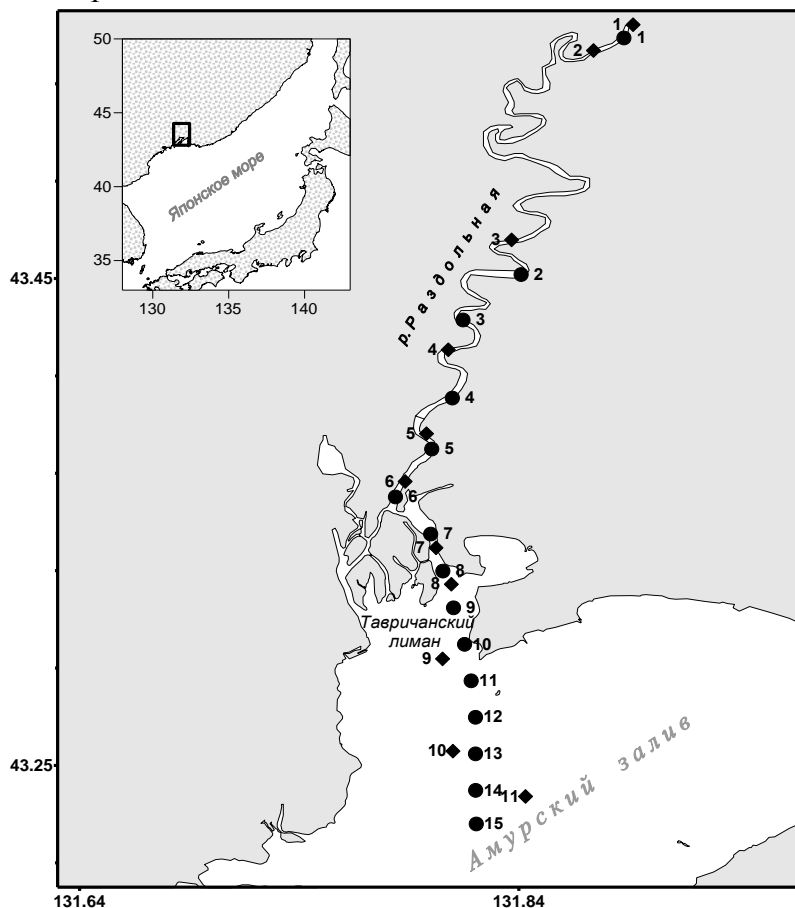


Рис. 1 – Эстуарий реки Раздольная - Амурский залив (Японское море), расположение станций (● - 2008, 2010 гг; ■ - 2015 г.)

**Определение солености воды.** Соленость измеряли с помощью солемера “Guildline Autosal”, модель 8400. Калибровка солемера проводилась с помощью стандартной морской воды IAPSO Standard Seawater (соленость 34.996‰). Для каждой пробы воды проводилось два параллельных измерения.

**Определение концентрации органического углерода** в осадках проводили на анализаторе модели TOC-V<sub>CPN</sub> с приставкой для сжигания твердых проб SSM-5000A



фирмы “Shimadzu”. В основу принципа действия анализатора положен метод измерения поглощения инфракрасного излучения двуокисью углерода, образующейся при сжигании содержащих углерод органических (ОУ) и неорганических (НУ) соединений. Для определения суммарного углерода (ОУ + НУ), сухие навески сжигали в потоке высокочистого кислорода (99,995%) при  $t=905^{\circ}\text{C}$ . Содержание НУ измеряли, подкисляя пробу фосфорной кислотой, с последующим ее сжиганием при  $t = 200^{\circ}\text{C}$ . Величину ОУ находили по разности суммарного и неорганического углерода.

**Определение концентраций гуминовых веществ в осадках.** Выделение ГВ из осадков проводили путем многократного экстрагирования 0,5 N раствором едкого натра при непрерывном перемешивании на водяной бане при  $t=55^{\circ}\text{C}$ . Концентрации фульвовых ( $C_{\text{ФК}}$ ) и гуминовых ( $C_{\text{ГК}}$ ) кислот измеряли на спектрофотометре UV-3600 PC фирмы “Shimadzu” в диапазоне длин волн 200-600 нм. Расчет проводили по формулам:

$$C_{\text{ГК}} = (D_{254} - D_{600}) / (42,7 * l) \text{ (г С/л)} \quad (1)$$

$$C_{\text{ФК}} = (D_{254} - D_{600}) / (30,7 * l) \text{ (г С/л)} \quad (2)$$

где  $D_{254}$  и  $D_{600}$  – величины оптической плотности при 254 и 600 нм,  $l$  – длина кюветы (1 см). Величины 42,7 и 30,7 (л/(г С\*см)) представляют собой коэффициенты экстинкции для ГК и ФК в осадках, соответственно [11]. Содержание  $C_{\text{ГВ}}$  рассчитывали как сумму  $C_{\text{ГК}}$  и  $C_{\text{ФК}}$ .

### Результаты

#### Соленость.

В 2008, 2010 гг. в речной части эстуария (ст.1-6) низкая соленость (менее 5‰) наблюдалась только в тонком поверхностном слое, что объясняется малым стоком реки в этот период. С глубиной соленость возрастала, и в придонном горизонте достигала 22‰, что свидетельствует о заходе морских вод вверх по реке на расстояние более 20 км. Мелководная часть эстуария (ст. 7-11) – зона смешения речных и морских вод характеризуется значительным градиентом солености (от 6 до 26‰). Воды залива (ст. 12-15) имели соленость морской воды - 34‰.

#### Органический углерод, гуминовые вещества.

Известно, что содержание  $C_{\text{орг}}$  в верхнем слое осадков зависит от их гранулометрического состава и подчиняется общему закону увеличения концентраций  $C_{\text{орг}}$  при переходе от крупной фракции к мелкой, т.е. при переходе песок-алеврит-пелит [8]. Сопоставление данных съемок 2008, 2010 гг. и 2015 г. подтверждает наличие общей закономерности (табл. 1). Максимальные содержания  $C_{\text{орг}}$  наблюдались в речной части, где донные отложения представлены пелитами алевритовыми; минимальные – в районе лимана, здесь преобладают псаммит мелкозернистый и миктит алевритовый; в водах залива значения  $C_{\text{орг}}$  вновь возрастают, где осадки представлены алевритами пелитовыми и пелитами алевритовыми [5].

Содержание ГВ в осадках по разрезу эстуария реки Раздольной согласуются с содержанием  $C_{\text{орг}}$ : максимальные концентрации наблюдались в речной части эстуария, минимальные – в районе лимана, промежуточные в заливе (табл. 1).

В целом характер изменений содержания  $C_{\text{орг}}$  и ГВ в верхнем слое донных отложениях эстуария повторяют друг друга. Низкие концентрации измеренных компонентов в осадках в районе лимана объясняются присутствием мелкозернистого песка, высокой динамикой вод в этом районе, периодическим взмучиванием осадков и вымыванием их верхнего слоя в залив.

Несмотря на общую тенденцию в распределении  $C_{\text{орг}}$  и ГВ в осадках при переходе река-лиман-залив, видны количественные различия в содержании  $C_{\text{орг}}$  и ГВ в верхних слоях осадков в рассматриваемые годы. Так в осадках, отобранных в 2015 г., на всем протяжении разреза были определены повышенные содержания  $C_{\text{орг}}$  и ГВ, эти превышения составили 1–1,5% (табл. 1).

Доля ГВ в массе общего  $C_{\text{орг}}$  в осадках реки, лимана и залива, отобранных в 2015 г. также превышает долю ГВ в осадках 2008 и 2010 гг. Доля углерода ГВ в осадках лимана

выше, чем в реке и заливе, т.е. имеет обратную зависимость (табл. 1). Причиной таких различий является то, что в эстуарии происходит резкое изменение гидрологических и гидрохимических параметров. Благодаря резкому снижению скорости течения речной воды в эстуарии происходит интенсивная седиментация крупнодисперсных минеральных и органоминеральных частиц. В 2015 г. доля ГВ в осадках реки и лимана была одинаковой, а в осадках залива уменьшалась (табл. 1).

Для лучшего познания ГВ и их роли в функционировании почв, важно разделить ГВ на группы ГК и ФК [7]. ФК рассматривают и как предшественники ГК, и как продукты трансформации ГК [10]. ГК это соединения с относительно высокой стабильностью и отчетливой реакционной способностью [12].

В 2008 г. содержание ГК на всех станциях эстуария было примерно вдвое меньше содержания ФК. Таким образом, ГВ в эстуарии во время съемки были представлены на 70% ФК и на 30% ГК, что согласуется с результатами исследования ГВ в эстуарных водах Амурского залива с другими авторами [3]. В 2015 г. ФК составляли 54%, а ГК - 46%, что свидетельствует о том, что содержание ГК в ГВ увеличилось, а ФК уменьшилось.

В 2015 г. также были отобраны образцы прибрежных почв в нижней пойме реки Раздольной, в которых определены высокие содержания  $C_{орг}$  и ГВ. Так концентрация  $C_{орг}$  составила 4–4,5%, содержание ГВ было 2,2–3,8%. Высокие концентрации анализируемых параметров могут быть объяснены наличием торфяников в большей части долины реки Раздольной, что подтверждают и другие авторы [4].

Таблица 1 – Содержание органического углерода ( $C_{орг}$ ), гуминовых веществ (ГВ) в эстуарии реки Раздольной (Амурский залив, Японское море) в 2008 г, 2010 г, 2015 г.

Дата отбора проб	$C_{орг}$ (%)	ГВ (%)	Доля ГВ от $C_{орг}$ (%)
<b>2008 г. (январь-февраль)</b>			
Река	2,38	1,3-1,0	40
Лиман	0,66	1,2-0,3	70
Залив	2,09	0,9-0,7	40
<b>2010 г. (февраль)</b>			
Река	2,2-1,9	1,3	50
Лиман	1,1-1,5	0,5	55
Залив	-	-	-
<b>2015 г. (июль-август)</b>			
Река	3,2-2,7	2,3-1,7	70
Лиман	2,5	1,7	70
Залив	2,5-3,9	2,0-1,8	60

**Выводы.** В результате исследования были определены высокие содержания  $C_{орг}$  и ГВ в верхнем слое донных отложений, отобранных в 2015 г., после прохождения тайфуна (выпадения обильных осадков), на всем протяжении эстуария реки Раздольной (Амурский залив, Японское море).

Источником  $C_{орг}$  и его повышенных концентраций в верхнем слое осадков являются торфяные почвы, образованные в пойме реки Раздольной. Во время прохождения тайфуна увеличивается расход реки, обильные осадки смывают торфяники в реку, образуя большое количество органической взвеси, которая со временем частично оседает или выносится течением реки в залив.

Повышенные количества ГВ объясняются тем, что торфяные почвы занимают большую часть долины реки Раздольной и содержат много гуминового вещества.

Характер распределения содержания  $C_{орг}$  и ГВ в донных осадках при переходе река – лиман – залив повторяют друг друга, и не зависят от сезона и от расхода реки.

## Литература

1. Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Баранова Н.Н. Об устойчивости фульвокислот природных вод в гидротермальных условиях // *Геохимия*. – 1984. – №2. – С. 279-283.
2. Звалинский В.И., Недашковский А.П., Сагалаев С.Г. и др. Биогенные элементы и первичная продукция в эстуарии реки Раздольной (Амурский залив Японского моря) // *Биология моря*. – 2005. – Т. 31. – № 2. – С. 107-116
3. Лапин И.А., Аникиев В.В., Винников Ю.А., и др. Биогеохимические аспекты поведения растворенного органического вещества в эстуарии р. Раздольная-Амурский залив Японского моря // *Океанология*. – 1990. – Т. 30. – № 2. – С. 234-240.
4. Македонов А.В. Современные конкреции в осадках и почвах и закономерности их географического распределения. – М.: Наука, 1966. – 284 с.
5. А.А. Марьяш, Н.Д. Ходоренко, В.И. Звалинский, П.Я. Тищенко. Хлорофилл, гуминовые вещества и органический углерод в эстуарии реки Раздольная в период ледостава // *Вестник ДВО РАН*. – 2010. – №6. – С. 44-51.
6. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. – М.: Изд-во МГУ, 1990. – 328 с.
7. Пономарева В.В., Плотникова Т.А. Гумус и почвообразование (методы и результаты изучения). – Л., 1980.
8. Романкевич Е.А., Ветров А.А. Цикл углерода в арктических морях России. – М.: Наука, 2001. – 302 с.
9. Романкевич Е.А., Ветров А.А., Пересыпкин В.И. Органическое вещество мирового океана // *Геология и геофизика*. – 2009. – 50(4). – С. 401-411.
10. Тейт Ш Р. Органическое вещество почвы: Биологические и экологические аспекты / Пер. с англ. – М., 1991.
11. Ходоренко Н.Д., Волкова Т.И., Звалинский В.И., Тищенко П.Я. Кинетика извлечения и количественное определение гуминовых веществ в донных отложениях // *Геохимия*. – 2012. – № 4. – С. 423-430.
12. Muller-Wegener U. Interaction of Humic Substances with Biota // *Humic Substances and Their Role in the Environment* / S. Bernhard. Dahlem Konferenzen / Eds F.H. Frimmel, R.F. Christman Dahlem, 1988.

## ВЛИЯНИЕ ОЧИЩЕННЫХ СТОКОВ НА ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД ФОРМАЛЬДЕГИДОМ И НЕФТЕПРОДУКТАМИ

Носкова Т.В.<sup>1</sup>, Лысенко М.С.<sup>1,2</sup>, Лабузова О.М.<sup>1</sup>, Ильина Е.Г.<sup>2</sup>, Папина Т.С.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Институт водных и экологических проблем СО РАН, г. Барнаул, Россия*

<sup>2</sup> *Алтайский государственный университет, г. Барнаул, Россия*

*e-mail: ntv@iwep.ru*

**Аннотация.** Проведенные исследования показали, что основными источниками загрязнения нефтепродуктами и формальдегидом р. Обь в районе г. Барнаула являются недостаточно очищенные сточные воды. На городских канализационно-очистных станциях (КОС) очистка от нефтепродуктов составляет 96–98%, однако это не является достаточным условием для осуществления безопасного выпуска очищенных сточных вод вследствие превышения природоохранного норматива для водоемов рыбохозяйственного назначения. К тому же в процессе самой водоподготовки в воду дополнительно поступает формальдегид, являющийся побочным продуктом водоочистки.

**Ключевые слова:** нефтепродукты, формальдегид, флуориметрия, поверхностные воды

## INFLUENCE OF TREATED SEWAGE ON POLLUTION OF SURFACE WATER BY FORMALDEHYDE AND OIL PRODUCTS

Noskova T.V.<sup>1</sup>, Lysenko M.S.<sup>1,2</sup>, Labuzova O.M.<sup>1</sup>, Ilna E.G.<sup>2</sup>, Papina T.S.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Institute for Water and Environmental Problems SB RAS, Barnaul, Russia*

<sup>2</sup> *Altai State University, Barnaul, Russia*

*e-mail: ntv@iwep.ru*

**Abstract.** The carried out researches have shown that the main sources of pollution with oil products and formaldehyde of the Ob river in the area of Barnaul are insufficiently treated sewage. At municipal sewage treatment plants, oil products purification is 96–98%, however this is not a sufficient condition for the safe disposal of treated wastewater due to exceeding the environmental standard for fishery fisheries. Moreover, in the process of water treatment, additionally formaldehyde is supplied to the water, which is a by-product of water treatment.

**Keywords:** oil products, formaldehyde, fluorimetry, surface water

Поверхностные воды вблизи населенных и промышленных центров испытывают постоянно возрастающую антропогенную нагрузку от поступления в них сточных вод, которые необходимо предварительно очищать перед сбросом в поверхностные водотоки. Но очистные сооружения либо отсутствуют, либо порой не справляются со своей функцией, что приводит к загрязнению природных вод и пагубному воздействию на водные организмы [1]. Одними из основных загрязнителей, связанных с хозяйственной деятельностью человека, являются такие органические соединения как нефтепродукты и формальдегид, наблюдения, за которыми входит в обязательную программу работы природоохранных организаций. Однако, многолетние мониторинговые исследования, в черте населенных мест, в основном ограничиваются входящим и выходящим створом наблюдения, исключая изучение талых, ливневых и очищенных коммунальных и промышленных стоков. Поэтому невозможно составить объективную оценку влияния городской территории на изменения качества поверхностных вод, что в свою очередь препятствует разработке эффективных мероприятий по охране водных ресурсов.

Цель исследования – оценка степени влияния очищенных коммунально-промышленных сточных вод на уровень загрязнения р. Обь нефтепродуктами и формальдегидом.

В различные гидрологические периоды 2011-2016 гг. для оценки влияния очищенных коммунально-промышленных сточных вод на качество вод р. Обь были отобраны пробы в 100 м выше и ниже выпусков после очистки на КОС-1 и КОС-2 и непосредственно вблизи выпуска. Также для сравнения были отобраны пробы в 7 км выше по течению от г. Барнаула. Для оценки степени очистки КОС в различные периоды

года были проанализированы пробы сточной воды на входе, выходе с КОС-1 и КОС-2 и на разных этапах очистки (механической, биологической).

Анализ проб природной и сточной вод проводили флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02-3М» по соответствующим аттестованным методикам.

Максимально высокие концентрации нефтепродуктов и формальдегида достигающие и превышающие нормативы для вод рыбохозяйственного назначения (ПДКр.х.), обнаружены в речной воде в непосредственной близости от выпуска труб КОС-1 и КОС-2. Ниже по течению реки прослеживается остаточное влияние загрязнения. При этом содержание формальдегида и нефтепродуктов в створе сравнения находится ниже предела определения инструментального метода. Анализ сточной и очищенной сточной вод на КОС показал, что очистка от нефтепродуктов на обеих очистных станциях проходит с эффективностью 96–98%. Однако это не является достаточным условием для осуществления безопасного выпуска очищенных сточных вод вследствие превышения в них природоохранного норматива для водоемов рыбохозяйственного назначения. Содержание формальдегида, напротив, возрастает в процессе водоочистки, что может свидетельствовать о том, что это органическое соединение является побочным продуктом данной технологии водоочистки.

Таким образом, можно отметить, что существующая система водоочистки г. Барнаула не в полной мере справляется с очисткой коммунальных и промышленных сточных вод. Вследствие чего наблюдается загрязнение нефтепродуктами и формальдегидом природных вод р. Обь.

#### **Литература**

1. Дрюпина Е.Ю., Эйрих А.Н., Эйрих С.С., Папина Т.С. Влияние крупных городов на качество речных вод (на примере р. Обь в районе г. Барнаула) // Вода: химия и экология. – 2014. – №7. – С. 3-9.

## ОСНОВНОЙ СОЛЕВОЙ СОСТАВ, КАРБОНАТНОЕ РАВНОВЕСИЕ И РАННИЙ ДИАГЕНЕЗ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ВОДЕ И ДОННЫХ ОСАДКАХ ЭСТУАРИЯ РЕКИ РАЗДОЛЬНОЙ (АМУРСКИЙ ЗАЛИВ, ЯПОНСКОЕ МОРЕ)

Павлова Г.Ю.<sup>1</sup>, Тищенко П.Я.<sup>1</sup>, Вах Е.А.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева ДВО РАН,  
г. Владивосток, Россия

<sup>2</sup> Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, Россия

*e-mail: pavlova@poi.dvo.ru*

**Аннотация.** Результаты сезонных гидрохимических исследований эстуария реки Раздольной показали, что речная вода относится к гидрокарбонатно - кальциевому типу, а наблюдаемая высокая изменчивость солевого состава обусловлена сезонной изменчивостью расхода реки. Установлено, что основные химические компоненты при смешении речных и морских вод ведут себя консервативно, за исключением гидрокарбонат иона, что обусловлено его участием в кислотно-основном равновесии. Для весеннего сезона выявлен существенный вклад анионов слабых органических кислот в солевой баланс речной воды. Результаты геохимических исследований показали, что диагенез органического вещества является главной причиной существенного изменения химического состава поровых вод исследуемых осадков.

**Ключевые слова:** река, основной солевой состав, карбонатное равновесие, органическое вещество, поровая вода.

## THE MAJOR ION COMPOSITION, CARBONATE EQUILIBRIUM AND EARLY DIAGENESIS OF ORGANIC MATTER IN THE RIVER WATER AND SEDIMENT PORE WATER OF THE RAZDOLNAYA RIVER ESTUARY (AMUR BAY, THE SEA OF JAPAN)

Pavlova G.Yu.<sup>1</sup>, Tishchenko P.Ya.<sup>1</sup>, Vakh E.A.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> V.I. Il'ichev Pacific Oceanological Institute FEB RAS, Vladivostok, Russia

<sup>2</sup> Far Eastern Federal University, Vladivostok, Russia

*e-mail: pavlova@poi.dvo.ru*

**Abstract.** The results of the seasonal hydrochemical investigations of the Razdolnaya River estuary showed that the river water depends to a hydrocarbonate calcium type, and the observed high variability of the major ion composition is due to seasonal variability of the water discharge. It was found that the main chemical components by mixing sea and river water behave conservatively, with exception of hydrocarbonate ion, due to its participation in the acid-base equilibrium. For the spring season a significant contribution of anions of weak organic acids in the salt balance was revealed. The results of the geochemical investigations showed that early diagenesis of organic matter accounts for sulfate ion reduction and alkalinity increase in the sediment pore water.

**Keywords:** river, major ion composition, carbonate equilibrium, organic matter, sediment pore water.

**Введение.** Главным и определяющим процессом в эстуариях следует считать смешение пресных и соленых вод, в результате чего создается градиент солености, что в свою очередь определяет изменение характера многих физико-химических и биологических свойств водоема. Это явление часто оказывает неблагоприятное влияние на экологические условия как речной, так и морской экосистемы. Для акватории реки Раздольной, расположенной в зоне муссонного климата с периодически меняющимися свое направление ветрами, сезонное изучение процессов смешения речных и морских вод особенно важно.

Прибрежные и эстуарные экосистемы являются наиболее продуктивными при создании органического вещества. Важная роль при этом отводится реке, поставляющей биогенные элементы (азот, фосфор, кремний) в экосистему, а также микробиологической переработке органического вещества. Именно эти процессы создают неустойчивость экосистемы не только эстуария, но и приемных бассейнов реки. Недавно была обнаружена сезонная гипоксия придонных вод Амурского залива [3]. Было показано, что в формировании гипоксии существенную роль играет р. Раздольная, впадающая в его

северную часть. Отсюда возникает интерес к процессам продукции/деструкции органического вещества в эстуарии этой реки.

**Цель работы** – комплексное изучение основного солевого состава, карбонатного равновесия и диагенеза органического вещества в воде и донных осадках эстуария реки Раздольной.

**Материалы и методы исследования.** Река Раздольная (Суйфун) берет свои истоки на территории Китая и входит в пределы России вблизи села Полтавка. Площадь ее водосбора на территории России составляет 7300 км<sup>2</sup>, протяженность на этом участке равна 192 км. При среднемноголетнем расходе реки, равном 72 м<sup>3</sup>/с, объем водного стока составляет 2,6 км<sup>3</sup> в год. Благодаря муссонному климату расход реки существенно зависит от сезона. Максимальный расход реки в 2011 году наблюдался в мае (рис. 1).

В 2011 году проведены гидрохимические исследования реки Раздольной для разных сезонов. Карта-схема показана на рис. 2. Пробы воды были отобраны в наиболее значимые гидрологические режимы: зимнюю межень (февраль), весенний паводок (май), летнюю (август) и осеннюю межень (октябрь).

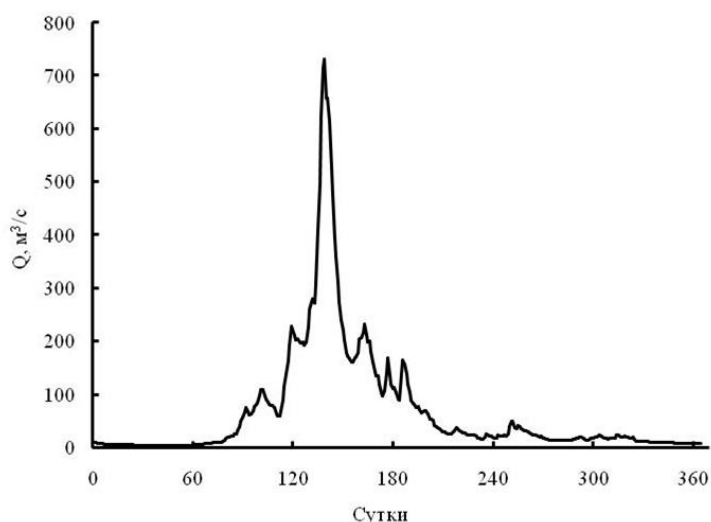


Рис. 1 – Расход воды в 2011 г. Река Раздольная, гидропост с. Тереховка

В феврале отбор проб проводился на участке протяженностью около 30 км на 10-ти станциях, в остальные сезоны – на участке около 40 км на 19-ти станциях. В феврале были проведены комплексные исследования речной воды и поровых растворов донных отложений.

После поднятия трубок в осадках измеряли рН, а на центрифуге при 15000 об/мин были отжаты поровые растворы. В речной воде и в поровых растворах измеряли следующие параметры: рН, общую щелочность (ТА), концентрацию ионов основного солевого состава (Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>), главных биогенных элементов (Si, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>), гуминовых веществ (ГВ) и органического углерода (C<sub>орг</sub>).

Методики измерений гидрохимических параметров и расчета параметров карбонатного равновесия (рН<sub>in situ</sub>, DIC- растворенный неорганический углерод, рСО<sub>2</sub>- парциальное давление двуокси углерода, L<sub>c</sub>- степень насыщенности воды по отношению к кальциу, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> - концентрация ионов гидрокарбоната) подробно описаны в [2].

### Результаты и обсуждение

#### 1. Речная вода

Величина общего солевого состава (ОСС) для речных вод была оценена через рассчитанную по уравнению (1) величину общей минерализации ( $\sum n$ , г/кг), а для морских вод – через измеренную величину солёности (S):

$$\sum n = [\text{Na}^+] + [\text{K}^+] + [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] + [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{Cl}^-] + [\text{HCO}_3^-] \quad (1)$$

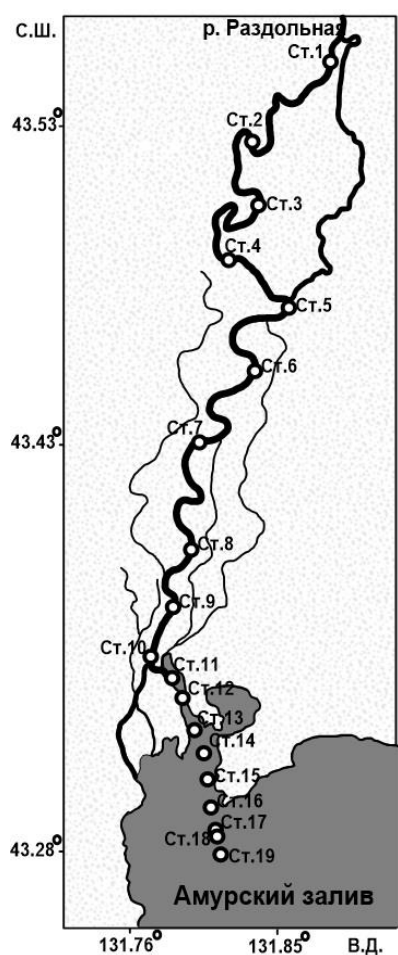


Рис. 2 – Карта-схема расположения станций на разрезе река-море

мг/л, наблюдались в период весеннего половодья, максимальные  $\Sigma n$  (190 мг/л) обнаружены зимой. Во все периоды наблюдений в речной воде среди катионов в наибольшем количестве присутствует ион  $\text{Ca}^{2+}$ , а среди анионов доминирует ион  $\text{HCO}_3^-$ . Ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{HCO}_3^-$  составляют около 43% анионного и катионного баланса весной и около 55% – в остальные сезоны. Таким образом, речная вода во все периоды наблюдения классифицируется как гидрокарбонатно-кальциевая.

### 2. Поведение макрокомпонентов в процессе смешения речных и морских вод

При смешении речных и морских вод в эстуарии р. Раздольной на разрезах река-море происходила смена гидрокарбонатно-кальциевого типа химического состава воды на хлоридно-натриевый. Распределение компонентов основного солевого состава в области смешения речных и морских вод в эстуарии реки Раздольной демонстрируют проникновение морских вод в реку во все периоды наблюдений, кроме весеннего. При максимальном расходе реки в мае морские воды были полностью вытеснены из русла реки.

Выявлено, что основные химические компоненты речной воды при смешении речных и морских вод в эстуарии реки Раздольной проявляли консервативные свойства, т.е. изменялись пропорционально объемам смешивающихся вод. Получена линейная корреляция концентрации этих ионов от солености с коэффициентами детерминации  $R^2 = 0.99-1.00$ . Исключение составляли ионы  $\text{HCO}_3^-$ , консервативное поведение которых наблюдалось только в период весеннего половодья (рис. 3). Зависимость, представленную на рис. 3, можно объяснить, во-первых, изменением содержания гидрокарбонат ионов в

Величины нормализованного зарядного баланса ионов ( $\text{NICB}(\%) = (\text{TZ}^+ - \text{TZ}^-) / \text{TZ}^+ \times 100$ , где  $\text{TZ}^+ = \text{Na}^+ + \text{K}^+ + 2\text{Ca}^{2+} + 2\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{TZ}^- = \text{Cl}^- + 2\text{SO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^-$ ) для речной воды не превышали 2%. Исключение составляли речные воды с низкой соленостью (около 0.06 е.п.с.), отобранные в мае 2011г. Для этих вод были получены высокие (вплоть до 14%) положительные величины  $\text{NICB}$ , что указывает на недостаток анионов в солевом балансе ионов. Мы полагаем, что это анионы органических кислот (АОК). Очевидно, что в период большого расхода воды в реку поступают в большом количестве почвенные воды, содержащие соли органических кислот, поэтому для данного сезона наблюдается большой дисбаланс между измеренными концентрациями катионов и анионов. В реках Приморского края преобладающей фракцией растворенного органического вещества являются гумусовые соединения (гуминовые и фульвокислоты), поэтому мы выполнили оценку АОК в эстуарии реки Раздольной из измеренных концентраций гумусовых соединений [2], после чего несоответствие в балансе эквивалентных концентраций макрокомпонентов речной воды в весенний сезон было полностью устранено. В этом случае для всего набора данных получена следующая корреляция между  $\text{TZ}^+$  и  $\text{TZ}^-$ :  $\text{TZ}^+ = 0.22 + 1.01 \times \text{TZ}^-$ ,  $R^2 = 0.999$ ,  $n=140$ .

Анализ данных по химическому составу показал, что поверхностные воды в р. Раздольной во все периоды наблюдений ультрапресные. Минимальные величины  $\Sigma n$ , равные в среднем 60



речных водах в разные сезоны. Наименьшая концентрация наблюдается в паводковый период, поэтому в весенний сезон все экспериментальные точки лежат на линии консервативного поведения. Во-вторых, гидрокарбонат ион является компонентом кислотно-основного равновесия. В области интенсивной продукции органического вещества увеличивается рН и гидрокарбонат ион частично превращается в карбонат ион, а в области доминирования процесса деструкции органического вещества рН раствора уменьшается и происходит превращение карбонат иона в гидрокарбонат.

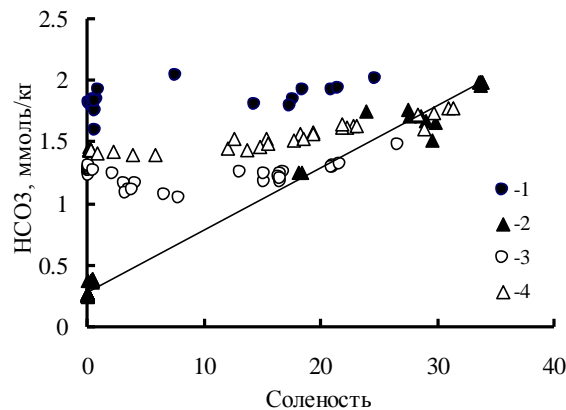
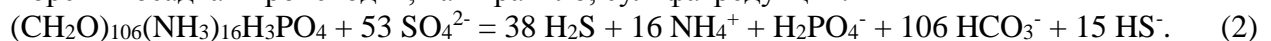


Рис. 3 – Зависимость концентрации гидрокарбонатных ионов ( $\text{HCO}_3^-$ ) от солености в эстуарии реки Раздольной: 1, 2, 3, 4 – февраль, май, август и октябрь 2011 г., соответственно. Сплошной линией показана линейная регрессия экспериментальных данных, полученных в мае ( $[\text{HCO}_3^-] = 0,0504 \times S + 0,287$ ,  $R^2=0,99$ )

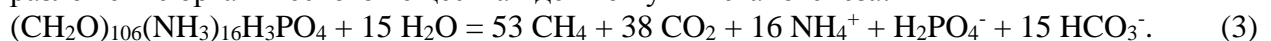
### 3. Карбонатное равновесие и процессы раннего диагенеза органического вещества в осадках

Все отобранные осадки представляли собой восстановленные илы темного серо-зеленого цвета. Некоторые компоненты химического состава поровых растворов колонок К2-К10 приведены в табл. 1. Интерес представляет выявленное аномальное распределение  $\text{SO}_4^{2-}$  - ионов и щелочности (ТА) в поровой воде колонок К3 и К6. Распределение органического углерода и биогенных элементов также демонстрирует необычное поведение по сравнению с другими осадками: самые высокие концентрации органического углерода (35-40 мгС/л), ГВ (11-18 мгС/л), аммонийного азота (2200 мкмоль/л), кремния (580 мкмоль/л) и фосфатов (24 мкмоль/л). Щелочность при этом возрастает до 24 ммоль/кг,  $\text{pCO}_2$  – до 64000 мкатм, а сульфат-ионы практически отсутствуют (табл. 1). Осадки К3 и К6 были отобраны из заглубленных на 2-3 метра относительно дна ложбинок, которые представляли собой ловушки для взвешенного органического вещества. В этих ловушках создавались благоприятные условия для микробиологической деструкции органического вещества.

В зависимости от внешних условий существует несколько путей микробиологической деструкции органического вещества. В обогащенных сульфатами морских осадках происходит, как правило, сульфатредукция:



В тех случаях, когда поровая вода не содержит сульфатов, микробиальное разложение органического вещества идет по пути метаногенеза:



На рис. 4 показана корреляция ТА– $\text{NH}_4^+$  в поровой воде всех отобранных в реке осадков. Из уравнения линейной регрессии между ТА и  $\text{NH}_4^+$  для всех колонок осадков, кроме колонок К3 и К6, следует, что значение  $d\text{TA}/d\text{NH}_4^+ = 5,139(\pm 0,464)$ . Эта величина близка к стехиометрическому отношению Редфилда при изменении DIC и  $\text{NH}_4^+$  в процессе сульфатредукции (реакция (2)), где  $d\text{DIC}/d\text{NH}_4^+ = 6,6$ . Таким образом, доминирующим процессом, в результате которого возрастает щелочность в поровой воде

всех осадков, является сульфатредукция. Наблюдаемое увеличение щелочности в поровой воде колонок К3 и К6 значительно превосходит величины, рассчитанные из стехиометрических отношений Редфилда для процесса сульфатредукции (рис. 4). Очевидно, что в осадках колонок К3 и К6 процесс сульфатредукции прошел практически полностью, т.к. концентрация  $\text{SO}_4^{2-}$ -ионов в поровой воде этих колонок составляет менее 1 ммоль/кг. Однако рост щелочности после этого не прекратился, а продолжился в результате начавшегося процесса метаногенеза (реакция (3)). Действительно, щелочность, рассчитанная из стехиометрии Редфилда в результате реакций (2) и (3), хорошо согласуется с измеренными значениями для поровой воды верхней части колонки К3 (рис. 4). В нижней части этой колонки, а также в колонке К6 обнаружен “избыток” щелочности по сравнению с рассчитанной для реакций (2) и (3) (рис. 4).

Помимо сульфатредукции и метаногенеза, возможны две причины возникновения дополнительного щелочного резерва в поровой воде колонок К3 и К6. Согласно одной из них, увеличение щелочности является результатом химического выветривания силикатных и алюмосиликатных минералов, которые доминируют в осадках эстуария реки Раздольной [1]. Схематично процесс химического выветривания можно представить следующим образом:



Также рассматривается химическое выветривание глинистых минералов, например, превращение Са-плагиоклаза в каолинит:



Вторая возможная причина – бактериальное разложение солей органических кислот (фульватов, гуматов, жирных и уоновых кислот). Комплексы этих соединений с ионами металлов легко подвергаются бактериальной минерализации, конечным продуктом которой является гидрокарбонат того металла, с которым образован комплекс. Схематически этот процесс для альгината кальция в аэробных (речная вода) и анаэробных (поровая вода) условиях можно представить схемами (6) и (7), соответственно:

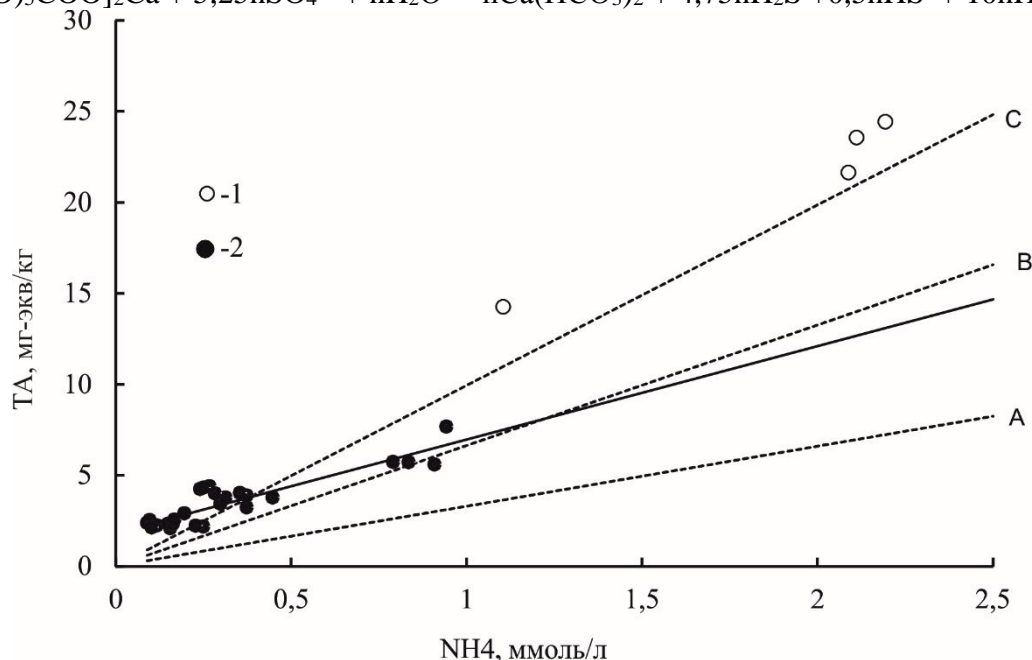
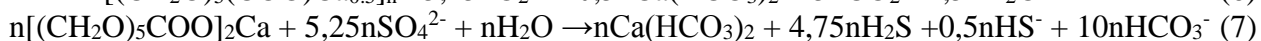
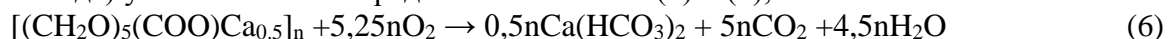


Рис. 4 – Взаимосвязь концентраций  $\text{NH}_4$  и ТА в поровых растворах осадков реки Раздольной: 1 – колонки К3 и К6, 2- остальные колонки. Твердой линией показана линейная регрессия ( $\text{ТА} = 5,139(\pm 0,464) \times \text{NH}_4 + 1,822(\pm 0,182)$ ) для всего набора данных, кроме колонок К3, К6. Пунктирными линиями А, В, С показана взаимосвязь  $\text{NH}_4$  и ТА при метаногенном разложении органического вещества (ур. 3), сульфатредукции (ур. 2) и

как результат полного перехода метаболического CO<sub>2</sub> в гидрокарбонат ион,  
соответственно

**Выводы.** Результаты сезонных гидрохимических исследований эстуария реки Раздольной показали, что речная вода относится к гидрокарбонатно- кальциевому типу, а наблюдаемая высокая изменчивость солевого состава обусловлена сезонной изменчивостью расхода реки. Установлено, что основные химические компоненты при смешении речных и морских вод ведут себя консервативно, за исключением гидрокарбонат иона, что обусловлено его участием в кислотно-основном равновесии. Для весеннего сезона выявлен существенный вклад анионов слабых органических кислот в солевой баланс речной воды.

Результаты геохимических исследований показали, что диагенез органического вещества является главной причиной существенного изменения химического состава поровых вод исследуемых осадков. Были выдвинуты предположения, что химическое выветривание силикатных минералов и бактериальная минерализация солей органических кислот может формировать “избыточную” щелочность поровой воды исследуемых осадков.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 15-05-03796-а*

Таблица 1 – Некоторые компоненты химического состава поровых растворов донных отложений (река Раздольная, февраль 2011 г.)

	Cl <sup>-</sup> г/кг	TA мг-экв/кг	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ммоль/кг	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ммоль/кг	Ca <sup>2+</sup> ммоль/кг	pCO <sub>2</sub> мкатм	pH <sub>in situ</sub>	L <sub>c</sub>
Колонка 2								
8 см	0,174	1,891	0,110	0,436	0,448	2818	7,448	0,132
23 см	0,451	1,923	0,143	0,611	0,481	1357	7,732	0,240
33 см	0,964	1,939	0,185	1,305	0,677	2050	7,514	0,167
43 см	1,624	1,749	0,237	2,226	0,951	2208	7,401	0,130
53 см	2,206	1,779	0,267	2,796	1,284	1853	7,460	0,180
63 см	2,679	1,756	0,294	3,448	1,635	2279	7,350	0,160
73 см	3,098	1,819	0,314	3,887	1,818	2369	7,336	0,170
Колонка 3								
8 см	10,008	21,307	2,088	0,929	5,876	11739	7,607	6,512
17 см	8,221	13,958	1,104	3,253	5,208	7106	7,656	4,620
Колонка 4								
6 см	10,852	2,180	0,229	15,169	6,841	1933	7,396	0,458
16 см	9,211	2,255	0,164	13,704	5,178	2396	7,331	0,333
28 см	9,306	2,516	0,168	14,738	5,004	2400	7,377	0,395
39 см	9,895	2,845	0,196	14,644	5,174	2116	7,478	0,568
Колонка 5								
8 см	12,237	5,497	0,835	14,982	6,633	2020	7,761	2,395
19 см	11,612	7,465	0,943	13,468	6,509	0,0384	7,562	2,090
Колонка 6								
6 см	11,876	23,847	2,193	1,057	6,744	21597	7,380	4,490
18 см	11,859	23,155	2,111	2,178	6,842	64341	6,897	1,474
Колонка 7								
5 см	5,977	5,312	0,790	4,670	3,731	4896	7,448	1,013
13 см	6,738	5,203	0,909	4,457	4,350	4896	7,506	1,248
Колонка 8								
5 см	9,912	3,313	0,299	11,539	5,399	1602	7,659	1,005
15 см	9,123	3,103	0,374	10,830	5,220	1402	7,694	1,027
24 см	9,206	3,596	0,448	9,825	5,220	1512	7,724	1,264
36 см	9,852	3,738	0,374	10,752	5,529	1672	7,693	1,255
50 см	11,290	3,649	0,313	11,720	6,230	1456	7,731	1,420
66 см	12,226	3,877	0,283	12,853	6,720	1712	7,682	1,408
82 см	12,990	3,878	0,354	13,565	7,034	3271	7,404	0,768
98 см	13,239	4,085	0,242	13,951	7,186	3480	7,398	0,810

## VI Всероссийский симпозиум с международным участием

	Cl <sup>-</sup> г/кг	TA мг-экв/кг	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ммоль/кг	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ммоль/кг	Ca <sup>2+</sup> ммоль/кг	pCO <sub>2</sub> мкАтм	pH <sub>in situ</sub>	L <sub>c</sub>
113 см	13,316	4,270	0,267	13,760	7,136	4600	7,297	0,670
127 см	13,398	4,125	0,251	13,711	7,203	860	7,987	3,020
Колонка 9								
5 см	12,309	2,012	0,156	19,642	6,502	1590	7,434	0,405
15 см	12,876	2,240	0,162	18,810	7,144	1401	7,531	0,603
25 см		2,340	0,163		7,089	861	7,754	1,020
33 см	13,037	2,243	0,150	17,791	7,358	905	7,715	0,930
Колонка 10								
4 см	16,427	2,000	0,250	22,504	8,897	621	7,806	1,104
12 см	16,332	2,217	0,155	22,363	8,844	665	7,822	1,260
21 см	16,332	2,470	0,097	22,932	8,736	882	7,750	1,188

### Литература

1. Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1:1 000 000 (третье поколение). Серия дальневосточная. Лист К-(52), 53. – Владивосток. Объяснительная записка. Санкт-Петербург, 2011. – 331 с.
2. Павлова Г.Ю., Тищенко П.Я., Михайлик Т.А. и др. Гидрохимический режим эстуария реки Раздольной (Амурский залив, Японское море) // Вода: химия и экология. – 2014. – № 12 (78). – С. 16-25.
3. Тищенко П.Я., Лобанов В.Б., Звалинский В.И., и др. Сезонная гипоксия Амурского залива (Японское море) // Изв. ТИНРО. – 2011. – Т. 165. – С.108-129.
4. Тищенко П.Я., Михайлик Т.А., Павлова Г.Ю., Тищенко П.П., Колтунов А.М., Jing Zhang. Карбонатное равновесие вод реки Раздольной // Геохимия. – № 3. – С. 236-248.

## ДИНАМИКА СОДЕРЖАНИЯ И РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ВОДЕ ЛАДОЖСКОГО ОЗЕРА В ТЕЧЕНИЕ МНОГОЛЕТНЕГО ПЕРИОДА

Петрова Т.Н., Гусева М.А.

*Институт озераедения РАН, Санкт-Петербург, Россия*

*e-mail: tatianik@mail.ru*

**Аннотация.** В работе рассматривается содержание органического вещества в воде Ладожского озера, как в период интенсивного антропогенного эвтрофирования, так и после снижения поступления фосфора в озеро до уровня расчетной «допустимой» нагрузки. Использование архивных данных и собственных наблюдений позволяет проследить изменения в режиме общего и лабильного углерода за многолетний период, приводятся количественные показатели их содержания в воде озера за последние годы.

**Ключевые слова:** Органическое вещество, режим общего и лабильного органического углерода, антропогенное эвтрофирование

## DYNAMICS OF CONTENT AND DISTRIBUTION OF ORGANIC MATTER IN LAKE LADOGA WATER FOR A MULTI-YEAR PERIOD

Petrova T.N., Guseva M.A.

*Institute of Limnology RAS, Saint-Petersburg, Russia*

*e-mail: tatianik@mail.ru*

**Abstract.** The paper considers the content of organic matter in the water of Lake Ladoga, both during the period of intensive anthropogenic eutrophication, and after the decrease in phosphorus input to the lake to the level of the calculated "permissible" load. The use of archival data and own observations makes it possible to trace long-term changes in the regime of total and labile carbon. The work presents their concentrations in the lake water in recent years.

**Keywords:** Organic matter, total and labile organic carbon regime, anthropogenic eutrophication

В силу географического положения и ландшафтных условий водосборного бассейна, преобладания речного стока в приходной части водного баланса воды Ладожского озера обогащены органическим веществом природного происхождения. К числу важнейших факторов формирования состава органического вещества относятся также внутриводоемные биохимические процессы продуцирования и деструкции. Интенсификация продукционно-деструкционных процессов в экосистеме озера, произошедшая в результате развития процесса антропогенного эвтрофирования, привела к изменениям в режиме такого консервативного показателя, как общий органический углерод.

Изучение органического вещества в экосистеме озера в составе комплексных исследований проводилось Институтом озераедения РАН в 1956–1962 гг. [7], в 1976–1979 гг. [6] и с 1981 по настоящее время [8–10, 2–5].

Цель данной работы – проследить особенности режима органического углерода в озере за многолетний период, включающий как годы интенсивного антропогенного эвтрофирования, так и период после снижения поступления фосфора в озеро до уровня расчетной «допустимой» нагрузки. Использование архивных данных и собственных наблюдений за последние 15 лет позволяют проанализировать изменения в содержании и распределении общего и лабильного углерода в озере, приводятся количественные показатели их содержания в последние годы.

В последние годы наблюдения проводились в периоды гидрологической весны (конец мая – июнь), лета (конец июля – начало августа) и осени (сентябрь – октябрь) по стандартной сетке станций (примерно 20–25 станций) охватывающих всю акваторию. В зависимости от общей глубины станции пробы отбирались на горизонтах 0,3, 10, 25, 50, 100, 150 метров и из придонного слоя (1–2 метра от поверхности дна) с помощью батометра. Средние концентрации органического вещества рассчитывались для каждого сезона с учетом объема лимнических зон озера. Согласно принципам районирования озера

[1] на его акватории выделены четыре лимнические зоны: прибрежная, деклинальная, профундальная и ультрапрофундальная. Объем водной массы этих зон составляет 30, 158, 382 и 338 км<sup>3</sup> соответственно, а средняя глубина соответственно – 9, 30, 66 и 113 м. Расположение станций отбора проб и лимнических зон озера представлены на рисунке 1.

Мелководная прибрежная зона максимально подвержена влиянию процессов на водосборе, в том числе – прямому антропогенному воздействию, химический состав воды в ней напрямую зависит от поступления взвешенных и растворенных веществ с водосбора. Весной и осенью фронт термического бара и характер крупномасштабного переноса в пределах зоны препятствуют свободному водообмену с глубоководной частью озера. Хороший прогрев воды и обеспеченность биогенными веществами способствуют интенсивному развитию биологических процессов. В результате водная масса прибрежной зоны озера отличается от основной водной массы по величине концентрации основных гидрохимических показателей, характеризуется широким диапазоном из значений. В южной части прибрежной зоны озера наибольшую антропогенную нагрузку испытывает Волховская губа.

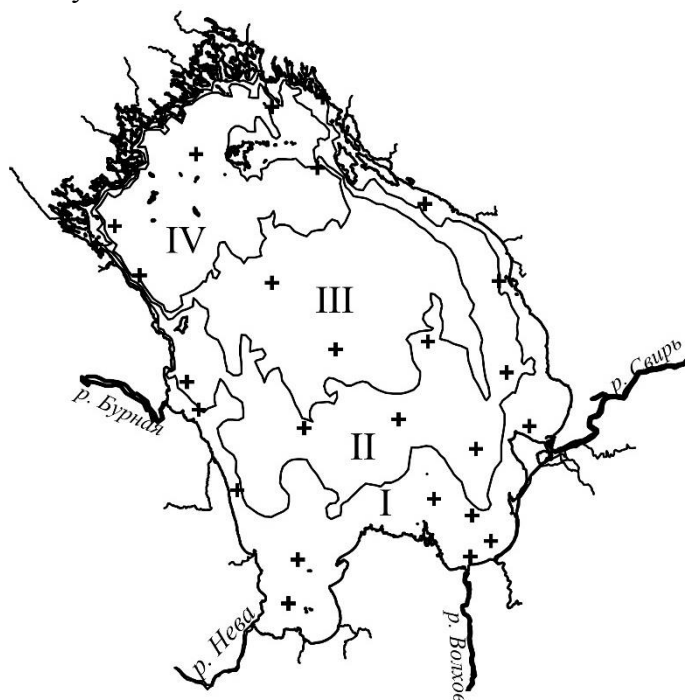


Рис. 1 – Лимнические зоны Ладожского озера и точки отбора проб: I – прибрежная; II – деклинальная; III – профундальная; IV – ультрапрофундальная

Для деклинальной зоны в весенний период характерно существование устойчивого фронта термического бара. Интенсивные биологические процессы, происходящие в прогретой области, приводят к созданию большого количества органического вещества за счет высокой продуктивности весеннего фитопланктона. В начале лета в этой зоне ниже слоя температурного скачка располагается гипolimнион сравнительно небольшой толщины. Таким образом, в зоне с минимальной емкостью гипolimниона сосредоточена значительная доля органического вещества. Следовательно, деклинальная зона является местом первоначального накопления и минерализации органического вещества в гипolimнионе. Глубоководные зоны (профундальная и ультрапрофундальная) представляют собой основную водную массу озера, самую консервативную его область. Их объем составляет около 80 % объема озера, благодаря чему, концентрации химических показателей в воде этих зон определяют гидрохимические характеристики и трофический статус всего озера. Изменение лимнических характеристик этой водной массы может привести к необратимой деградации экосистемы озера.

Сравнительно мелководные прибрежная и деklinальная зоны являются, в основном, областью первичного накопления веществ в озере, профундальная и ультрапрофундальная – областью трансформации этих веществ, вовлечения их в основные экосистемные круговороты и консервации.

Содержание органического вещества в воде озера оценивалось по концентрации общего (ТОС – total organic carbon) и лабильного (ЛОС – labile organic carbon) органического углерода. До 1985 г. общий органический углерод определялся ампульно-персульфатным методом с ИК-регистрацией концентрации  $\text{CO}_2$ , в дальнейшем – методом бихроматной окисляемости. Лабильный органический углерод определялся по величине полного биохимического потребления кислорода, полагая, что 1 г  $\text{O}_2$  эквивалентен 0,375 г С.

Поступление общего углерода с притоками и величина осадконакопления в пелагиали озера за годы наблюдений практически не изменились, также достаточно постоянно содержание неорганического углерода в воде озера [3]. При относительном постоянстве внешнего поступления главным механизмом, регулирующим концентрацию органического углерода в воде озера, является соотношение продукционно-деструкционных процессов. В устойчивой сбалансированной системе динамическое равновесие этих процессов обеспечивает постоянство содержания органического углерода в воде озера. Значительные изменения среднегодовых величин содержания общего и лабильного органического вещества в водоеме при многолетнем ряде наблюдений могут говорить о дисбалансе продукционно-деструкционных процессов, связанном с антропогенным воздействием.

Антропогенное эвтрофирование озера началось с резкого увеличения фосфорной нагрузки на экосистему, связанного с изменением технологии производства на Волховском алюминиевом заводе в 1963–1964 гг. и к 1975 г. поступление фосфора в воду выросло примерно в 3 раза. В дальнейшем, в результате проведенных природоохранных мероприятий и общего спада производства на водосборе озера к началу 2000 годов поступление фосфора снизилось до уровня расчетной допустимой нагрузки [4]. Содержание органического вещества в водной массе озера оставалось довольно постоянным (7536 тыс. тонн С) с периода 1956–1963 гг. до 1981 года. Средняя концентрация по сезонам колебалась в 1976–1979 гг. в пределах 8,1–13,7 мг С л<sup>-1</sup> в мелководных зонах и 8,2–10,4 мг С л<sup>-1</sup> в глубоководных, однако, в среднем для озера оставалась постоянной – 8,3 мг С л<sup>-1</sup>.

Изменение интенсивности и соотношения экосистемных процессов, формирующих общий запас органического вещества, впервые проявилось в резком снижении содержания органического вещества в озере весной 1981 г., когда концентрация ТОС в двух глубоководных зонах составила 4,4 мг С л<sup>-1</sup>. Благодаря огромному объему водной массы этих зон, общее количество органического углерода в озере снизилось до 5811 тыс. тонн. Это был год отчетливо выраженного преобладания процессов деструкции органического вещества в экосистеме Ладоги, связанного, очевидно, с активностью водных грибов, особенно в зимний период. В последующие годы как сезонные колебания ТОС во всех зонах озера, так и изменения среднегодовых концентраций и общего запаса органического углерода стали постоянными. Изменение средних концентраций общего органического углерода за период открытой воды с 1981 по 2016 гг. представлено на рисунке 2. К 1983–1985 гг. общий запас органического вещества в озере значительно вырос (8626 тыс. тонн), что, вероятно, можно объяснить максимальной активностью фитопланктона. Концентрация ТОС в мелководных зонах колебалась в пределах 8,0–24,0 мг С л<sup>-1</sup>, а в глубоководных – 7,6–15,8 мг С л<sup>-1</sup>, средняя концентрация в воде озера была в пределах 9,1–9,5 мг С л<sup>-1</sup>. Следующий, более длительный период пониженного содержания органического углерода в озерной водной массе, начинается в 1988 г. Минимальное для этого периода среднее значение было отмечено в 1991 г. и составило 6,8 мг С л<sup>-1</sup> (запас в объеме озера – 6174 тыс. тонн). Для периода были характерны минимальные нижние пределы амплитуды сезонных колебаний ТОС не только в глубоководных (3,4–11,8 мг С

л<sup>-1</sup>), но и в мелководных зонах (5,5–18,8 мг С л<sup>-1</sup>). Этот цикл закончился к 2000 г., сменившись короткой фазой (2001–2003 гг.) интенсивного накопления органического вещества. В 2003 г. концентрации ТОС в мелководных зонах изменялись в пределах 8,5 – 30,4 мг С л<sup>-1</sup>, а в глубоководных 8,5–30,0 мг С л<sup>-1</sup>, средняя концентрация в озере составляла 10,0 мг С л<sup>-1</sup>, содержание ТОС в объеме озера было максимальным за период наблюдений – 9080 тыс. тонн. [4].

Затем начинается новое достаточно длительное снижение, в 2004 г. средняя за период открытой воды концентрация ТОС составила 8,4 мг С л<sup>-1</sup> [5], а с 2005 по 2013 гг. наступает период относительной стабильности и средняя концентрация ТОС колебалась около значения 7,0 мг С л<sup>-1</sup> (6,4–7,4 мг С л<sup>-1</sup>), что в объеме озера соответствует запасу от 5811 тыс. тонн до 6719 тыс. тонн. Концентрации ТОС в 2009–2013 гг. изменялись в мелководных и глубоководных зонах в пределах 4,8–17,9 мг С л<sup>-1</sup> и 5,7–10,4 мг С л<sup>-1</sup> соответственно.

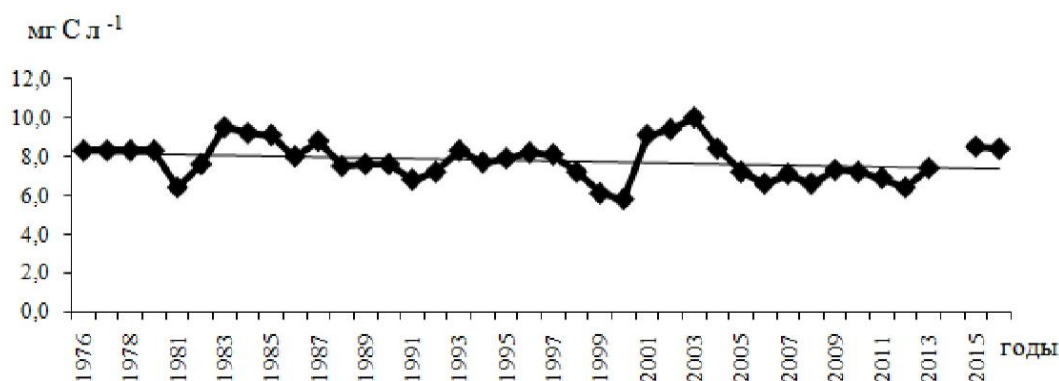


Рис. 2 – Средние за период открытой воды концентрации общего органического углерода (мг С л<sup>-1</sup>) в воде Ладожского озера

В 2014 г. наблюдения на большей части акватории не проводились, поэтому данные отсутствуют. Данные 2011–2013 гг. и 2015 г. следует считать приблизительными, т.к. в эти годы наблюдения проводились только в весенний и летний периоды. В августе 2015 г. средняя для озера концентрация ТОС немного повысилась и была равна 8,5 мг С л<sup>-1</sup>. Это может быть связано с недостаточным числом охваченных наблюдениями станций в глубоководных зонах озера, за счет чего увеличилось среднее значение ТОС в воде этих зон, что сыграло решающую роль в увеличении среднего значения для озера в целом.

В 2016 г. средняя за период открытой воды концентрация выросла до 8,6 мг С л<sup>-1</sup>, что соответствует запасу 7809 тыс. тонн. Возможно, это начало нового этапа роста запаса органического вещества наступающего после периода относительной стабильности.

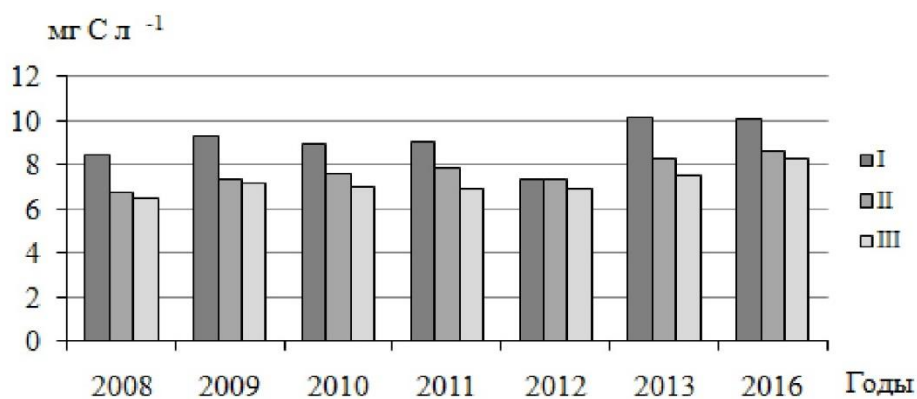


Рис. 3 – Среднее за период открытой воды содержание ТОС в разных лимнических зонах озера: I – прибрежная; II – деklinальная; III – профундальная + ультрапрофундальная



Как видно из рисунка 3, наиболее высокие концентрации ТОС и наиболее широкий диапазон их изменений свойственны прибрежной зоне озера и связаны с поступлением в озеро речных вод. Распределение более высоких концентраций ТОС в воде этой зоны соответствует распределению повышенных значений цветности воды. Особенно высокие значения свойственны водам Волховской губы, вследствие поступления богатых органическим веществом вод р. Волхов, одного из главных притоков озера. В 2008-2013 гг. концентрации вблизи устья Волхова доходили до  $21.1 \text{ мг С л}^{-1}$ , в 2016 г. изменялись в диапазоне  $15.8\text{-}19.2 \text{ мг С л}^{-1}$ . В целом в прибрежной зоне содержание ТОС изменялось от  $4.8$  до  $21.1 \text{ мг С л}^{-1}$  в 2008-2013 гг., а в 2016 г. от  $7.5$  до  $19.2 \text{ мг С л}^{-1}$ . Средние за период открытой воды значения для зоны в эти годы изменялись в пределах  $7.4\text{-}10.2 \text{ мг с л}^{-1}$ .

Средние значения ТОС в воде глубоководных зон более стабильны, в 2008-2013 годах они изменялись в пределах  $6.5\text{-}7.5 \text{ мг С л}^{-1}$ , а в 2016 г. средняя за период открытой воды концентрация в воде этой зоны увеличилась до  $8.3 \text{ мг С л}^{-1}$ .

Лабильный органический углерод (LOC) позволяет оценить ту часть общего органического углерода, которую достаточно быстро путем биохимического окисления могут использовать водные микроорганизмы. В пелагиали озера он представлен в основном клетками фито- и зоопланктона, продуктами их неполной деструкции и растворенными метаболитами, поступающими в воду в процессе жизнедеятельности гидробионтов. Средняя концентрация LOC за вегетационный период является равновесным показателем, характеризующим соотношение протекающих в озере продукционных и деструкционных процессов. При сохранении их равновесия среднегодовое содержание LOC должно оставаться достаточно постоянным. При этом сезонные колебания концентрации LOC естественны, так как процессы продукции и деструкции в озере не совпадают по времени.

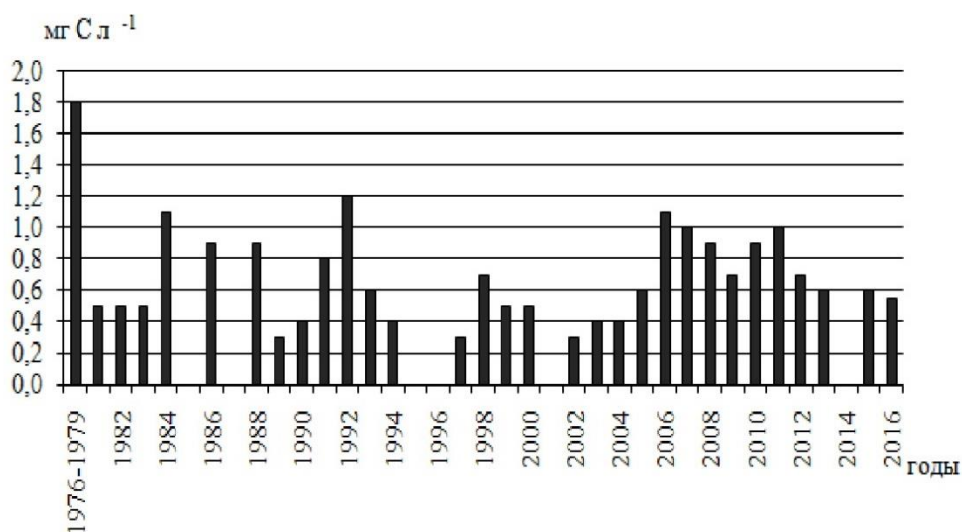


Рис. 4 – Изменения средних за период открытой воды концентраций лабильного углерода в воде Ладожского озера за многолетний период

На первом этапе исследования процесса антропогенного эвтрофирования озера (1976-1979 гг.) средняя концентрация лабильного органического углерода достигала значения  $1.8 \text{ мг С л}^{-1}$  [8], в дальнейшем она снизилась примерно до  $0,5 \text{ мг С л}^{-1}$  и до 2004 г. в основном была равна или ниже этого уровня, хотя встречались годы с высоким среднегодовым содержанием LOC. В основном они были приурочены к периоду 1984–1992 гг. После 2005 г. средняя величина LOC постоянно колеблется от  $0,55$  до  $1,1 \text{ мг С л}^{-1}$ [5]. Это изменение среднегодовой величины LOC говорит о нарушении равновесия продукционно-деструкционных процессов в озере. Изменение средних за период открытой воды значений концентрации LOC в воде озера в течение многолетнего периода представлено на рисунке 4. Как и для ТОС, в 2011–2015 гг. наблюдения за концентрацией LOC проводились только весной и летом, поэтому средние значения в эти годы нужно

считать приблизительными, данные за 2014 г. отсутствуют, т.к. наблюдения не проводились.

Начиная с осени 2006 г. по 2011 г. наблюдалась тенденция увеличения концентрации лабильного углерода и его доли от содержания общего углерода во всех зонах озера, в том числе глубоководных, не только на поверхности, но и в придонном горизонте. В весеннее-летний период повышенные концентрации наблюдались в основном в прибрежной и деклинальной зонах, а осенью также и в воде глубоководных зон озера. Максимальные значения LOC могли составлять 2,0–3,0 мг С л<sup>-1</sup>, а иногда (осенью 2008 г.) они достигали 3,4 мг С л<sup>-1</sup>. Весной и летом 2011–2015 гг. высоких значений лабильного углерода в воде глубоководных зон не отмечено. В 2016 г. содержание лабильного углерода в озере изменялось от 0,3 до 1,7 мг С л<sup>-1</sup>. Значения выше 1,0 мг С л<sup>-1</sup> встречались в воде прибрежной и деклинальной зон по всей вертикали, в воде глубоководных зон отмечены только в поверхностном слое воды в июне и сентябре, что связано с развитием биоты. Значительного увеличения концентрации лабильного углерода на глубинных горизонтах центральной и северной части озера, которые отмечались в 2006–2010 гг. не обнаружено. То, что средняя концентрация лабильного углерода в озере после 2012 г. практически постоянна (0,55–0,60 мг С л<sup>-1</sup>), говорит о улучшении сбалансированности продукционно-деструкционных процессов в последние годы.

В 2009–2010 гг. количество лабильного углерода составляет достаточно большую долю от общего. В 2009 г. доля лабильного углерода чаще всего составляла 10–15 %, но в некоторых случаях увеличивалась до 25 %, а осенью в единичных случаях она составляла 43 %. Весной 2010 г. доля LOC в большинстве случаев также составляла 10–16 %, но могла увеличиться до 27 %. Летом этого года доля лабильного углерода на отдельных горизонтах в глубоководной зоне достигала 20–30 %, а в одном случае даже составляла 40 % [5]. Увеличение доли LOC в воде глубоководной зоны по всему столбу воды в эти годы говорит о происшедшем дисбалансе процессов накопления и минерализации органического вещества в экосистеме.

Весной 2011 г. и летом 2012 г., доля лабильного углерода снизилась, в большинстве случаев ее значения оставались в пределах 10–16 %, в бухте Петрокрепость весной 2011 г. и в Свирской губе летом 2012 г. она не превышала 20 %.

В 2013 г. в большинстве случаев доля LOC была ниже 10 %, максимальная величина ее составляла 22 %, по вертикали на станциях в глубоководных зонах доля LOC изменялась от 4 до 9 %. В 2015–2016 гг. эта тенденция сохранилась, доля лабильного углерода изменялась от 2 до 14 %, в основном она была ниже 10 %, доля лабильного углерода выше 10% встречалась только в поверхностном слое воды на глубоководных станциях и на станциях в прибрежной зоне.

В результате процесса антропогенного эвтрофирования Ладожского озера нарушился баланс между продукцией и деструкцией органического вещества. Это привело к колебаниям величины такого, прежде достаточно стабильного показателя, как среднегодовая концентрация общего органического углерода и к изменениям общего запаса органического вещества в озере. В результате в озере наблюдались периоды чередования фаз относительной стабильности запаса органического вещества с фазами резких изменений этого запаса, как в сторону увеличения, так и в сторону уменьшения. Последний период относительной стабильности среднегодовой концентрации ТОС продолжался с 2005 по 2013 гг. Начиная с 2015 г. среднегодовая концентрация его начинает расти, что может означать начало нового этапа роста запаса органического веществ в озере.

О происходящем дисбалансе процессов накопления и минерализации органического вещества в экосистеме говорят и значительные изменения среднегодовых концентраций LOC, а также увеличение концентрации и доли лабильного углерода от общего в воде глубоководных зон не только в поверхностном слое, но и по всему столбу воды в период 2006–2010 гг. После 2012 г. средняя концентрация лабильного углерода в

озере практически постоянна, наблюдается тенденция снижения как концентрации лабильного углерода, так и его доли от общего, что говорит о улучшении сбалансированности продукционно-деструкционных процессов в этот период.

### Литература

1. Гусаков Б.Л., Тержевик А.Ю. Лимническое районирование и особенности озерных процессов в лимнических зонах // Ладожское озеро – критерии состояния экосистемы / Под ред. Петровой Н.А., Тержевика А.Ю. – СПб.: Наука, 1992. – С. 21-26.
2. Коркишко Н.Н., Кулиш Т.П., Петрова Т.Н., Черных О.А. Водное гуминовое вещество в воде озера и процесс его трансформации // Ладожское озеро – прошлое, настоящее, будущее / Под ред. Румянцева В.А., Драбковой В.Г. – СПб.: Наука, 2002. – С. 111-116.
3. Кулиш Т.П. Гидрохимические исследования системы органического углерода озерной воды // Ладожское озеро – прошлое, настоящее, будущее / Под ред. Румянцева В.А., Драбковой В.Г. – СПб.: Наука, 2002. – С. 107-111.
4. Петрова Н.А., Петрова Т.Н., Сусарева О.М., Иофина И.В. Особенности эволюции экосистемы Ладожского озера под влиянием антропогенного евтрофирования // Водные ресурсы. – 2010. – Т. 37. – № 5. – С. 580-590.
5. Петрова Т.Н., Игнатъева Н.В. Органическое вещество // Ладога. / Под ред. Румянцева В.А., Кондратьева С.А. – СПб.: Нестор-История, 2013. – С.202-211.
6. Расплетина Г.Ф. Кислородный режим, величина рН, содержание органического вещества // Антропогенное евтрофирование Ладожского озера. – Л.: Наука, 1982. – С. 101-105.
7. Расплетина Г.Ф., Ульянова Д.С., Шерман Э.Э. Гидрохимия Ладожского озера // Гидрохимия и гидрооптика Ладожского озера. – Л., 1967. – С. 60-122.
8. Трегубова Т.М., Кулиш Т.П. Кинетика биохимического потребления кислорода в воде озера // Антропогенное евтрофирование Ладожского озера / Под ред. Петровой Н.А. – Л.: Наука, 1982. – С.106-116.
9. Трегубова Т.М., Кулиш Т.П. Формирование запаса органического вещества в озере.// Ладожское озеро – критерии состояния экосистемы. / Под ред. Петровой Н.А., Тержевика А.Ю. – СПб.: Наука, 1992. – С. 219-239.
10. Трегубова Т.М., Кулиш Т. П., Капустина Л.Л. Особенности режима органического вещества в современный период // Современное состояние экосистемы Ладожского озера / Под ред. Петровой Н.А., Расплетинной Г.Ф. – Л.: Наука, 1987. – С. 149-166.

## ЛИПИДНЫЕ БИОМАРКЕРЫ КАК ИНДИКАТОРЫ АЛЛОХТОННОГО / АВТОХТОННОГО ИСТОЧНИКА ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

Пинтаева Е.Ц., Раднаева Л.Д.

*Байкальский институт природопользования СО РАН, г. Улан-Удэ, Россия*

*e-mail: e-pintaeva@yandex.ru*

**Аннотация.** В работе исследованы липидные фракции донных отложений озер Дикое, Бормашево, Духовое, Котокель Республики Бурятия методом газо-хромато-масс-спектрометрии. Среди липидных компонентов доминировали насыщенные (НЖК), мононенасыщенные (МНЖК) прямоцепочечные и разветвленные жирные кислоты (ЖК), жирные спирты и гидроксикислоты (ГК). Присутствует ряд альдегидов, дикарбоновых кислот (ДКК) и стероидов. Для оценки вклада автохтонного/аллохтонного органического вещества (ОВ) было применено соотношение суммы короткоцепных НЖК к сумме длинноцепных НЖК. Для оценки уровня деградации ЖК использовали индекс четности углерода - соотношение жирных кислот с четным и нечетным количеством атомов углерода.

**Ключевые слова:** донные отложения, липидные маркеры, органическое вещество, аллохтонные источники, автохтонные источники

## LIPID BIOMARKERS AS INDICATORS ALLOCHTHONOUS / AUTOCHTHONOUS SOURCES OF SURFACE SEDIMENTS ORGANIC MATTER

Pintaeva E.Ts., Radnaeva L.D.

*Baikal Institute of Nature Management SB RAS, Ulan-Ude, Russia*

*e-mail: e-pintaeva@yandex.ru*

**Abstract.** Lipid biomarkers distributions in surface sediments were determined using gas chromatography (GC) and GC-mass-spectrometry in order to investigate the lipid biomarkers signature in sediments of Dikoe, Bormashevoe, Dukhovoe and Kotokel lakes and an attempt to evaluate the sources of organic matter. The major components of lipid fraction were saturated fatty acids, followed by monounsaturated normal and branch fatty acids, fatty alcohols and hydroxy acids. Also aldehydes, dicarboxylic acids and sterols are found in surface sediments. The ratio  $\Sigma$ short-chain fatty acids/ $\Sigma$ long-chain fatty acids was applied to identify spatial and temporal variations in the contribution of marine vs. terrestrial sources for the saturated fatty acids. The ratio of even- over odd-numbered carboxylic compounds - carbon preference index (CPI) was used to assess the level of FA degradation based on the fact that unaltered biological material usually shows a strong even-over-odd predominance of its FAs whereas microbially altered material reveals higher amounts of odd-numbered FAs and, accordingly, lower CPI values.

**Keywords:** sediments, lipid biomarker, organic matter, allochthonous sources, autochthonous sources

Озерные илы (донные отложения) являются динамической системой и в значительной степени отражают состояние водоема в целом. Они формируются из аллохтонных и автохтонных материалов. Аллохтонные материалы поступают в озера с поверхностным стоком, автохтонные формируются за счет продуктов жизнедеятельности гидробионтов, их остатков после отмирания, а также продуктов физико-химических и биологических процессов в водоеме. Процессы взаимодействия воды с донными отложениями играют весьма важную роль в формировании экологического состояния водных объектов, что и определяет необходимость изучения биогеохимии донных отложений. В данном направлении изучение состава молекулярных структур органического вещества (ОВ) донных отложений (липидных маркеров) представляет определенный интерес. Изучение липидных компонентов как биохимических маркеров является важным для анализа источников (оценки происхождения) и путей трансформации органического вещества в водных экосистемах [1, 2]. Поскольку биогеохимия органического вещества в озерах Дикое, Бормашево, Духовое, Котокель Республики Бурятия изучена недостаточно, а исследования липидных маркеров их донных отложений прежде не проводились, была поставлена цель определить состав липидных компонентов донных отложений озер и выявить основные липидные биомаркеры – индикаторы аллохтонного/автохтонного источника органического вещества.

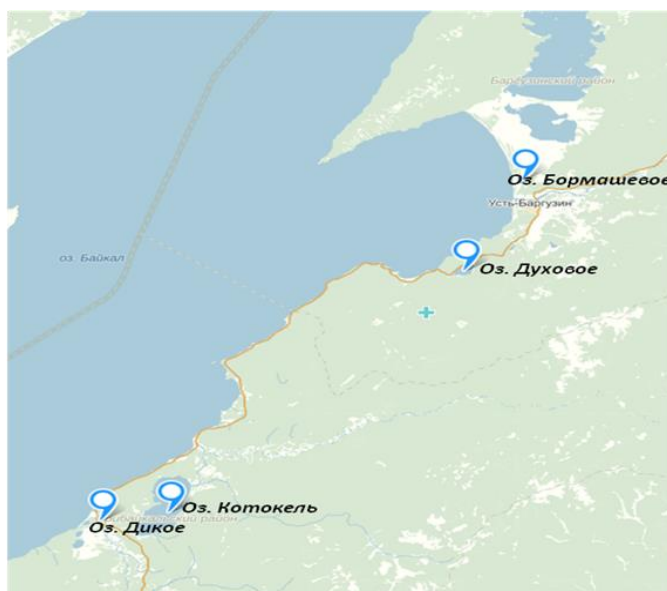


Рисунок 1 – Карта отбора проб воды и донных отложений озер Дикое, Котокель, Духовое и Бормашевое

Исследованы четыре озера, расположенные на восточном побережье оз. Байкал (рисунок 1). Озера располагаются на расстоянии не более 3.5 км от берега озера Байкал и, тем не менее, имеют особенности в макро- и микрокомпонентном составе. Озеро Бормашевое - минеральное, общая минерализация достигает 1155 мг/л, оно относится к гидрокарбонатному натриевому типу. Озеро располагается на перешейке полуострова Святой Нос в 1.5 км от берега Баргузинского залива и имеет минерализацию на целый математический порядок выше, чем оз. Байкал. В других трех озерах (Духовое, Дикое, Котокель) вода относится к гидрокарбонатному магниевому-кальциевому-натриевому типу.

Пробы донных отложений отбирали с помощью ковшового дночерпателя. Усредненные образцы проб высушивали до воздушно-сухого состояния и в таком состоянии хранили до проведения анализа. Липидные компоненты экстрагировали методом кислого метанолиза, при котором происходит освобождение жирных кислот и альдегидов из сложных липидов микроорганизмов и других клеток ткани в виде метиловых эфиров и диметилацеталей. Затем получали триметилсилильные эфиры оксикислот и стеролов используя силилирующий агент (N,O-бис(триметил-силил)-трифторацетамид). Для идентификации всего компонентного состава выполняли полное ионное сканирование. Анализ хроматограмм проводили с помощью штатной программы NIST11.L ГХМС системы AT-6890/5973N. Статистическая обработка данных проведена с помощью прикладных программ Excel 2007 и программного пакета Sirius version 6.0, фирмы Pattern Recognition Systems a/s (г. Берген, Норвегия).

При исследовании липидной фракции донных отложений озер обнаружено и идентифицировано 108 соединений. Среди липидных компонентов доминировали насыщенные (НЖК), мононенасыщенные (МНЖК) прямоцепочечные и разветвленные жирные кислоты (ЖК), жирные спирты и гидроксикислоты (ГК). Присутствует ряд альдегидов, дикарбоновых кислот (ДКК) и стероидов. Прямоцепочечные НЖК являются наиболее распространенными из липидных компонентов в донных отложениях водных экосистем. Наибольшее количество НЖК наблюдается в образцах донных отложений отобранных в озерах Котокель, Бормашевое. Они составляют 56,14% до 58,95% от общего количества липидных компонентов, соответственно. Распределение этих кислот носит бимодальный характер, первый пик – гексадекановая кислота, второй – в области длинноцепных ЖК. Это обусловлено высоким содержанием гексадекановой кислоты (20,95–35,60 %), которая наряду с октадекановой кислотой (4,57–11,08 %) является биологическим маркером фитопланктона. Среди длинноцепных НЖК в наибольшем количестве представлены тетракозановая (до 3,29%), докозановая (до 2,66%) и

эйкозановая (до 2,28%) кислоты. Они ассоциируются с терригенным (наземным, в первую очередь от высших растений) происхождением ОВ. Соотношение суммы короткоцепных НЖК к сумме длинноцепных НЖК – было применено для оценки вклада автохтонного/аллохтонного ОВ [3], так преобладание короткоцепных НЖК, отмеченное во всех исследуемых образцах, свидетельствует о большем вкладе автохтонного источника ОВ.

Еще одним биомаркером служит индекс четности углерода ( $CP_{in}$ ), соотношение ЖК с четным и нечетным количеством атомов углерода [4]. Этот индекс используется для оценки уровня деградации ЖК, основанный на том, что недеградированное ОВ показывает преобладание ЖК с четным количеством атомов над нечетным. Так, в оз. Духовое отмечается более высокое значение  $CP_{in}$  (12,77), свидетельствующее о более низкой степени деградации ЖК; большее содержание НЖК с нечетным количеством атомов углерода отмечено в озерах Котокель, Дикое и Бормашево – более низкое значение  $CP_{in}$  от 0,11 до 2,90.

Среди МНЖК в наибольших количествах представлены различные изомеры 16:1 и 18:1 кислот. Практически во всех образцах донных отложений обнаружена 16:1d9 кислота – основной ЖК-маркер диатомовых водорослей [3], а также жирнокислотные маркеры копепоид – 20:1d11 и 22:1d13 [5], причем в донных отложениях озер Котокель и Бормашево их значительно больше. ПНЖК в исследуемых образцах представлены изомерами гексадекадиеновой и октадекадиеновой кислот, синтезируемые зелеными водорослями и цианобактериями [6]. В исследуемых образцах обнаружен широкий ряд  $\alpha$ -ГК от C14 до C27, из  $\beta$ -ГК обнаружены только гексадекановая и гептадекановая ГК. Большее количество длинноцепных ГК свидетельствует о преобладании в данных водоемах микроводорослей, C22-C26  $\alpha$ -ГК являются основными липидными компонентами клеточных стенок трех морских хлорофитов, ряд насыщенных C24-C30  $\alpha$ - и  $\beta$ -ГК были обнаружены в некоторых пресноводных эстигматофитах [7]. Короткоцепные (C14-C19)  $\beta$ -ГК были обнаружены в донных отложениях озера Дикое, что свидетельствует о наличии грамм-отрицательных бактерий [7]. Обнаружены ряд  $\omega$ -ГК (C16 – C26), которые встречаются как компоненты суберина. Наибольшее количество ГК отмечено в донных отложениях озера Духовое (11.70 %), тогда как в других водоемах их количество варьировалось от 0,20 до 3,12 %. Существует предположение, что ГК накапливаются в значительных количествах при стрессовых ситуациях. Это в той или иной степени согласуется с индексом четности углерода, показывающего низкую степень деградации ОВ в донных отложениях оз. Духовое. Во всех пробах донных отложений обнаружены жирные спирты от C12 до C28. Четноцепные жирные спирты от C22 и выше ассоциируются с растительными восками и свидетельствуют о терригенном происхождении ОВ [7]. Из дикарбоновых кислот обнаружены короткоцепные (C4, C9, C16, C18) и длинноцепные C20–C24  $\alpha, \omega$ -жирные кислоты. Наибольшее количество ДКК отмечено в донных отложениях оз. Духовое. Среди них преобладают C16 и C18  $\alpha, \omega$ -ДКК, которые являются важнейшими составляющими кутина, и длинноцепные ДКК с четным количеством атомов углерода (C20–C24) играют важную роль в составе суберина. Важным свойством этих соединений является устойчивость их к микробному воздействию [8], что подтверждается высоким значением индекса четности углерода. Среди стероидов в исследуемых донных осадках, в основном, преобладает  $\beta$ -ситостерол, который является одним из наиболее распространенных среди растительных стероидов [7,9]. Наибольшее его количество отмечено в донных отложениях оз. Духовое. Необходимо отметить наличие во всех образцах дегидроабетиновой кислоты, относящейся к смоляным кислотам. Известно, что живицы хвойных растений – сосны (*Pinus*), ели (*Picea*), лиственницы (*Larix*), пихты (*Abies*) – являются богатыми источниками различных терпеноидов, главным образом, монотерпенов, сесквитерпенов и дитерпенов, последние в которых представлены набором смоляных кислот и содержание их в источниках значительно [10].

Таким образом, в данной работе изучены липидные компоненты донных отложений озер Дикое, Бормашево, Духовое, Котокель. Представлены основные липидные биомаркеры как индикаторы аллохтонного/автохтонного источника ОВ.

### Литература

1. Hu J., Zhang H., Peng P. Fatty acid composition of surface sediments in the subtropical Pearl River estuary and adjacent shelf, Southern China // *Estuarine, coastal and shelf science*. – 2006. – Vol. 66. – P. 346-356.
2. Holtvoeth J., Vogel H., Wagner B., Wolff G. A. Lipid biomarkers in Holocene and glacial sediments from ancient Lake Ohrid // *Biogeosciences*. – 2010. – Vol. 7. – P. 3473-3489.
3. Meyers P.A. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic and paleoclimatic processes // *Organic Geochemistry*. – 1997. – Vol. 27. – P. 213-250.
4. Matsudo H., Koyama T. Early diagenesis of fatty acid in lacustrine sediments – II. A statistical approach to change in fatty acid composition from recent sediments and some source // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1977. – Vol. 41. – P. 1825-1834.
5. Brett M.T., Muller-Navarra D.C., Persson J. Crustacean zooplankton fatty acid composition // *Lipids in aquatic ecosystems*. – Springer. New York, 2009. – P.115-146.
6. Махутова О.Н., Пряничникова Е.Г., Лебедева И.М. Сравнение спектров питания дрейссены *Dreissena polymorpha* и *Dreissena bugensis* по биохимическим маркерам // *Сибирский экологический журнал*. – 2012. – №4. – С. 619-631.
7. Volkman, J.K. Lipid markers for marine organic matter. / In: Hutzinger, O. (Ed.-in-Chief) // *The Handbook of environmental chemistry*. Vol. 2: Reaction and processes. In: Volkman, J.K. (Ed.) Part N: Marine Organic Matter: Biomarkers, Isotopes and DNA. – Springer. Berlin, 2006. – P. 27-70.
8. Kolattukudy, P.E. Cutin, suberin, and waxes. / In: Stumpf, P. K., Conn, E.V. (ed.). // *The biochemistry of plants. A comprehensive treatise*, Vol. 4. Lipids: Structure and Function. Academic, New York, 1980. – P. 571-645.
9. Laureillard, J. Biomarkers in organic matter produced in estuaries: a case study of the Krka estuary (Adriatic Sea) using the sterol marker series / J. Laureillard, A. Saliot // *Marine Chemistry*. – 1993. – Vol. 43. – P. 247-261.
10. Пентегова, В.А. Терпеноиды хвойных растений / В.А. Пентегова, Ж.В. Дубовенко, В.А. Ралдугин, Э.Н. Шмидт // – Новосибирск: Наука, 1987. – 96с.

## ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО В ТЕРМАЛЬНЫХ ВОДАХ НИЖНЕПАРАТУНСКИХ ИСТОЧНИКОВ (КАМЧАТКА)

Потурай В.А.

*Институт комплексного анализа региональных проблем ДВО РАН, г. Биробиджан,  
Россия*

*e-mail: Poturay85@yandex.ru*

**Аннотация.** Методом газовой хроматомасс-спектрометрии проведено исследование состава органических соединений средней летучести в Нижнепаратунских термальных водах на Камчатке. Установлено 20 органических соединений, которые принадлежат 7 гомологическим рядам. Органическое вещество представлено, в основном предельными и ароматическими углеводородами. Алканы в изученных водах имеют термогенный генезис.

**Ключевые слова:** Органическое вещество, термальные воды, алканы, генезис

## ORGANIC MATTER IN THE THERMAL WATERS OF THE PARATUNKA (КАМЧАТКА)

Poturay V.A.

*Institute for Complex Analysis of Regional Problems FEB RAS, Birobidzhan, Russia*

*e-mail: Poturay85@yandex.ru*

**Abstract.** The composition of organic compounds in the thermal waters of Paratunka was studied by gas chromatography-mass spectrometry. There are 20 organic compounds that belong to 7 homologous series. Organic matter is represented, mainly by alkanes and aromatic hydrocarbons. Alkanes in the studied waters have a thermogenic genesis.

**Keywords:** Organic matter, thermal waters, alkanes, genesis

В пределах полуострова Камчатка, вулканического региона, известны многочисленные термопроявления, формирующиеся в результате «магматогенного» геотермического режима, то есть, благодаря близкому расположению к поверхности магматического очага. Здесь выходят на поверхность и вскрываются скважинами горячие и перегретые воды и пароводяная смесь с температурой выше 100 °С. Одним из мощных геотермальных районов в юго-восточной части полуострова является Паратунский район, воды которого относятся к азотным термальным водам. К этому району приурочены несколько термальных полей – Верхнепаратунские, Среднепаратунские и Нижнепаратунские источники, а также Банные, Начикинские и Карымшинские термы. Все они подвергаются широкому изучению их общего ионного, микрокомпонентного, газового состава [1, 5], однако состав органических соединений средней летучести изучен не был. Ранее нами уже был исследован состав органического вещества в термальных водах Камчатки [3, 6, 7], однако состав органических компонентов в Паратунских термальных водах не рассматривался. Целью настоящего исследования является определить состав органического вещества в Нижнепаратунских термальных источниках и выяснить различные аспекты его генезиса.

**Общая характеристика района исследования.** Паратунский геотермальный район располагается на п-ове Камчатка, в 25 км западнее г. Петропавловск-Камчатский, севернее п. Паратунка (рис.). Этот район объединяет целый ряд термопроявлений. Это собственно Паратунская гидротермальная система, которая подразделяется на Верхнепаратунские, Среднепаратунские и Нижнепаратунские источники, а также Банные, Начикинские и Карымшинские проявления термальных вод. В данной работе будут рассмотрены Нижнепаратунские источники, вскрываемые скважиной № ГК-9. Термы из этой скважины используются в санатории «Жемчужина Камчатки», который



расположен на полуострове Камчатка, в Елизовском районе Камчатской области. Они выходят в пределах Паратунской депрессии, водовмещающими породами являются породы олигоцен-нижнемиоценового возраста, представленные трещиноватыми базальтами, андезитами и их туфами. В районе широко развиты разноглубинные разломы меридионального простирания, субширотные, северо-восточные и северо-западные. Район характеризуется сложной геотермической обстановкой. Температурный градиент здесь может достигать значений 50–70 °С/100 м. Скважина № ГК-9 имеет глубину 1080 м, температура воды достигает 82,5 и давления 1,5 атмосферы. Воды солоноватые, слабощелочные, хлоридно-сульфатные кальциево-натриевые [1, 5]. В Нижнепаратунских источниках присутствуют различные термофильные и гипертермофильные микроорганизмы [2].

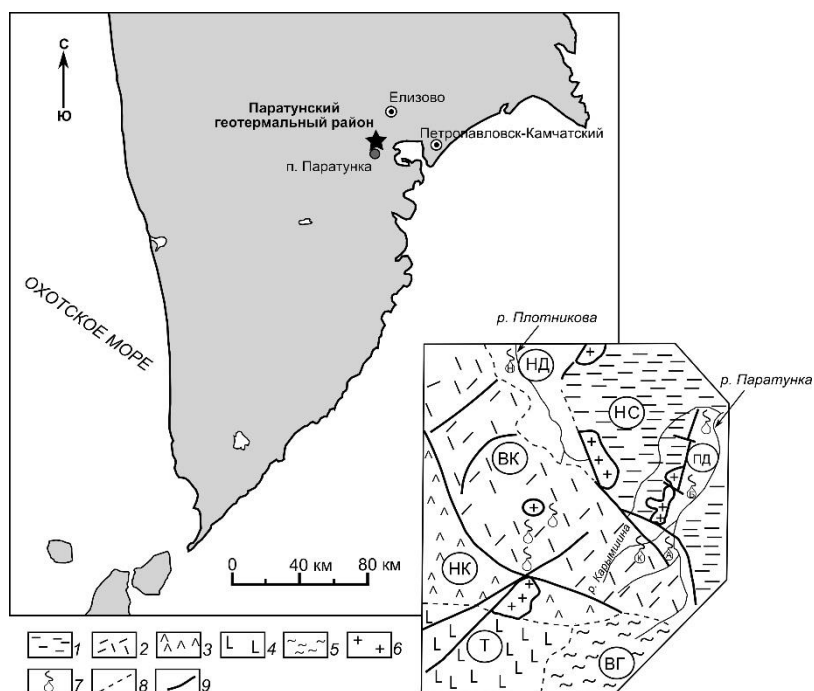


Рис. – Обзорная карта с местоположением Паратунского геотермального района и упрощенная схема геологического строения Паратунского геотермального района, по [5].  
 1 – Начикинская структурная зона (НС); 2 – Верхнекарымчинская вулканическая зона (ВК); 3 – Нижнекарымчинская вулканическая зона (НК); 4 – Толмачевская зона ареального вулканизма (Т); 5 – Северная часть вулкана Горелого (ВГ); 6 – Крупные интрузии; 7 – Термальные источники; 8 – границы структурных зон; 9 – Важнейшие разрывные нарушения; ПД – Паратунская депрессия; НД – Начикинская депрессия; А – Верхнепаратунские источники; Б – Среднепаратунские источники; С – Нижнепаратунские источники; К – Карымшинские источники; Н – Начикинские источники

**Методика проведения исследования.** Пробы воды были отобраны непосредственно из самой скважины № ГК-9 в августе 2009 года. Для отбора использовалась посуда из темного стекла с притертой крышкой, промытая хромовой смесью и дистиллированной водой. Концентрат органических соединений был получен методом твердофазной экстракции непосредственно на месте отбора проб. Через патрон с сорбентом ODS–C18 пропускали 200 мл анализируемой и охлажденной до температуры окружающей среды воды. После высушивания патрона экстракт органических соединений получен путем промывки сорбента 1 см<sup>3</sup> хлористого метилена и последующим упариванием до 100 мкл. Качественный анализ органических соединений проводился на газовом хроматомасс-спектрометре Shimadzu GCMS-QP2010S. Разделение

осуществлялось на кварцевой капиллярной колонке RTX-5 (5 % – фенил, 95 % – диметил-полисилоксан), внутренний диаметр 0,25 мм, толщина слоя неподвижной фазы 0,25 мкм, длина колонки 30 м. Скорость потока газа-носителя (гелий) 1 мл/мин. Для ввода пробы в хроматограф использовался автоматический дозатор Shimadzu AOC-5000. Анализ проводился в режиме полного ионного тока, значения  $m/z$  (масса/заряд) от 50 до 350, частота сканирования 0,2 с. Режим программирования термостата колонки: изотерма 40 °С – 2 мин, подъем температуры со скоростью 10 °С/мин до 100 °С, подъем со скоростью 15 °С/мин до 280 °С, изотерма 280 °С – 10 мин. Идентификация пиков осуществлялась по масс-спектрам и индексам удерживания (индекс Ковача), с использованием библиотечной (NIST, EPA) и собственной базы данных. Оценку относительного содержания соединений в пробе проводили по площадям пиков. Были получены хроматограммы полного (общего) ионного тока (ОИТ), которые представляют собой хроматограммы пиков, соответствующие органическим соединениям средней летучести, содержащимся в воде. Для более надежной идентификации, спектры регистрировали в режиме селективного ионного мониторинга (СИМ) по характеристическим ионам ( $m/z$  57, 73, 91, 120, 128, 134, 142, 178, 192). Для каждого соединения было рассчитано относительное содержание в процентах, сумма всех соединений, установленных в пробе, равнялась 100 %. Некоторые органические соединения, находившиеся в воде в очень низких концентрациях, были определены только по хроматограммам СИМ. Их доля незначительна и не была рассчитана. Элюирование патрона и хроматомасс-спектрометрический анализ проводились в лаборатории Хабаровского краевого центра экологического мониторинга и прогнозирования чрезвычайных ситуаций – КЦЭМП (аналитик – В.Л. Рапопорт).

На полученных в ходе исследования хроматограммах также фиксировались пики эфиров фталевой кислоты. Эти соединения обычно рассматриваются как типичные загрязнители природных сред в результате антропогенного воздействия, так как являются универсальными пластификаторами и широко используются в пластмассовых и резиновых изделиях. С другой стороны, фталаты входят в состав патронов С-18, использованных для экстракции органического вещества из воды. Кроме того, их наличие может быть связано и с инструментальным загрязнением, при котором кусочки резины от септы попадают в испаритель в системе узла ввода пробы (пики фталатов интегрировались и на хроматограммах дистиллированной воды и используемого при экстракции растворителя), что не позволяет определить реальное присутствие гомологического ряда фталатов в природных термальных водах, поэтому при дальнейшем обсуждении результатов, фталаты упоминаться не будут.

**Результаты и обсуждение.** Как уже упоминалось, на выходе из скважины температура воды – 82 °С, поэтому скважина дает не пароводяную смесь, а высокотемпературный раствор. Раствор из глубоких скважин, вскрывающих Нижнепаратунские термальные воды не подвергался микробиологическому анализу, однако учитывая высокую температуру воды на выходе, высокий термоградиент в пределах месторождения (50–70 °С на каждые 100 метров) и глубину скважины (1080 м) наличие здесь термофильных микроорганизмов представляется маловероятным. Кроме этого, скважина, имеющая глубину более 1000 м, вскрывает воды, формирующиеся в безжизненной, необитаемой области гидротермальных систем (температура воды на глубине составляет около 126 °С). Поэтому на глубине это практически стерильная пароводяная смесь, в которой жизни быть не может. При этом, следует отметить и сходство состава органического вещества здесь с составом органического вещества в стерильном конденсате пароводяной смеси скважины № 4-э [3]. Однако, вопрос о наличии в высокотемпературном растворе скважины ГК-9 гипертермофилов остается открытым.

Термальная вода этих источников сравнительно бедна ОВ. Всего здесь установлено 20 органических веществ, принадлежащих 7 гомологическим рядам (табл.). Наиболее распространенными рядами здесь являются ароматические углеводороды с одним бензольным кольцом (около 50 %) и алканы (около 20 %). Причем среди алканов

значительно преобладают низкомолекулярные гомологи. Также здесь найдены ароматические соединения с несколькими бензольными кольцами, кетоны, эфиры, спирты и терпены. Нафталин, найденный в следовом количестве, вероятно, поступил из водовмещающих пород.

Интересным является рассмотрение состава и молекулярно-массового распределения предельных углеводородов, так как на основе этих даны можно судить об источнике органического вещества в водном объекте [4]. Для термальных вод Паратунки хорошо просматривается фракция  $C_{10}$ - $C_{17}$ , с пиком на  $C_{11}$ . Высокомолекулярные гомологи практически отсутствуют и представлены лишь  $C_{25}$ ,  $C_{26}$ ,  $C_{27}$ , сумма которых достигает всего 5 %. Обращает на себя внимание резкое преобладание алканов с короткой цепью над длинноцепочечными гомологами. Здесь гомологи  $C_{10}$ - $C_{14}$ , которые не типичны для микроорганизмов, занимают основную часть УВ, до 78 %, при приблизительно равном соотношении четных и нечетных компонентов (около 43 % приходится на гомологи  $C_{11}$  и  $C_{13}$  и 35 % на четные алканы  $C_{10}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{14}$ ). Практически полное отсутствие высокомолекулярных УВ не позволяет рассчитать индексы нечетности, однако наблюдается слабое преобладание нечетных алканов (отношение нечетных к четным во всей области – 1,4). Также просматриваются алканы гидробионтного происхождения, до 12 %. Вероятно, основная часть УВ здесь – продукт термокаталитического преобразования органических остатков, которые поступили в термы в результате процессов, происходящих в системе вода–порода (возможно при участии летучих компонентов магмы). Рассматривать алканы здесь продуктом бактериальной или фитопланктонной деятельности нет основания, поскольку характерные гомологи или отсутствуют, или имеют незначительное распространение. Конечно, не исключается возможность образование алканов в результате восстановления оксидов углерода водородом, при этом углерод здесь, вероятно, мантийного генезиса, поступившего в результате дегазации магмы. Однако вследствие таких реакций распределение алканов имело бы другой вид – постепенное уменьшение процентного содержания гомологов от низкомолекулярных к высокомолекулярным соединениям. Таким образом, основная доля УВ в Нижнепаратунских источниках – термогенного происхождения (образованных в результате действия высоких температур и давления), с некоторой долей гомологов биогенного происхождения, учитывая присутствие алканов гидробионтного генезиса и слабое преобладание нечетных алканов. Аналогичный вид молекулярно-массового распределения УВ наблюдается и в пароводяной смеси скважин Мутновского геотермального района, также расположенного на п-ове Камчатка [3]. Здесь, при температурах более высоких, чем в Нижнепаратунских источниках (заметно превышающих 100 °С), существование термофилов представляется невозможным (конденсаты пара являются стерильными), соответственно обнаруженные в них органические соединения не могут являться прямыми продуктами деструкции микроорганизмов, что предполагает их генезис за счет абиогенного хемосинтеза, включая и процессы термодиссоциации захороненных органических остатков. В конденсате Мутновских скважин наблюдается подавляющее преобладание низкомолекулярных УВ. Гомологи  $C_{10}$ - $C_{14}$  занимают 86 % в конденсате скважины № 4Э Дачного термального поля (Мутновская геотермальная электростанция) и 85 % в конденсате скважины № 3 Северо-Мутновского термального поля. Фракция высокомолекулярных гомологов если и обнаруживается, то в незначительных долях. Это говорит о схожем механизме образования УВ в Нижнепаратунских источниках и пароводяной стерильной смеси скважин Мутновского геотермального района.

**Заключение.** Таким образом, в результате проведенного исследования был определен состав органических соединений средней летучести в Нижнепаратунских источниках, вскрываемых скважиной ГК-9. Источники имеют бедный состав органического веществ, который представлен преимущественно простыми углеводородами (алканами и ароматическими углеводородами). Всего здесь найдено 20

органических компонентов, принадлежащие 7 гомологическим рядам. Особенности молекулярно-массового распределения предельных углеводов в Нижнепаратунских источниках указывает на термогенный синтез основной части алканов в них.

Таблица – Гомологические ряды и органические соединения в термальных водах Нижнепаратунских источников (скважина № ГК-9)

№ п/п	соединение	Доля, %	№ п/п	соединение	Доля, %
	<b>Алканы</b>	<b>19,3</b>		<b>ПАУ</b>	<b>след</b>
1	декан	2,3	15	нафталин	след
2	ундекан	8,1		<b>Кетоны</b>	<b>9,4</b>
3	додекан	2,8	16	циклопентанон	9,4
4	тетрадекан	1,9		<b>Эфиры</b>	<b>2,6</b>
5	пентадекан	2,8	17	бутилацетат	2,6
6	гексадекан	1,4		<b>Спирты</b>	<b>13</b>
7	тридекан	след	18	циклопентадиол	2,7
8	гептадекан	след	19	2-этил-гексанол	10,3
9	пентакозан	след		<b>Терпены</b>	<b>6,1</b>
10	гексакозан	след	20	сквален	6,1
11	гептакозан	след		<b>Фталаты</b>	
	<b>Ароматические углеводороды</b>	<b>49,6</b>		диэтилфталат	
12	толуол	17,3		диизобутилфталат	
13	м+п-ксилолы	28		дибутилфталат	
14	о-ксилол	4,3		бис(2-этил гексил)фталат	

*Примечание:* аналитик – Рапопорт В.Л., лаборатория КЦЭМП. «след» – соединения установлены только на хроматограммах СИМ.

### Литература

1. Гидрогеология СССР. Т. 29. Камчатка, Курильские и Командорские острова. – М.: Недра, 1972. – 364 с.
2. Ефимов А.А., Ефимова М.В. Альгобактериальные сообщества плавающих матов Нижне-Паратунских горячих источников (Камчатка) // Современные проблемы науки и образования. – 2007. – № 6. – С. 29-33.
3. Компаниченко В.Н., Потурай В.А., Карпов Г.А. Органические соединения в термальных водах Мутновского района и кальдеры Узон // Вулканология и сейсмология. – 2016. – № 5. – С. 35-50.
4. Никаноров А.М. Страдомская А.Г. Роль биогенных углеводов в оценке нефтяного загрязнения пресноводных объектов // Водные ресурсы. – 2009. – Т. 36. – № 1. – С. 61-67.
5. Чудаев О.В., Чудаева В.А., Карпов Г.А., и др. Геохимия вод основных геотермальных районов Камчатки // Владивосток: Дальнаука, 2000. – 162 с.
6. Kompanichenko V.N., Poturay V.A., Shlufman K.V. Hydrothermal systems of Kamchatka as the model for prebiotic environment // Origins of Life and Evolution of Biospheres. – 2015. – Vol. 45. – № 1–2. – P. 93-103.
7. Kompanichenko V.N., Poturay V.A., Rapoport V.L. Organic matter in hydrothermal systems on the Russian Far East in the context of prebiotic chemistry // Origins of life and evolution of biospheres. – 2010. – Vol. 40. – № 6. – P. 516-517.

## КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ И КАЧЕСТВЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАСТВОРЕННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В РЕЧНОМ СТОКЕ СРЕДНЕСИБИРСКОГО ПЛОСКОГОРЬЯ (БАСЕЙН Р. ЕНИСЕЙ)

Прокушкин А.С.<sup>1,2</sup>, Покровский О.С.<sup>3</sup>, Прокушкина М.П.<sup>2</sup>, Корец М.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Институт леса им. В.Н. Сукачева СО РАН, г. Красноярск, Россия*

<sup>2</sup> *Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, Россия*

<sup>3</sup> *Томский государственный университет, г. Томск, Россия*

*e-mail: prokushkin@ksc.krasn.ru*

**Аннотация.** На примере рек Среднесибирского плоскогорья показана пространственно-временная изменчивость количественного и качественного состава растворенного органического вещества (РОВ) в речном стоке. Для выявления терригенных источников РОВ проведен анализ его изотопного состава и оптических свойств. Дана характеристика возраста РОВ речного стока для территории Среднесибирского плоскогорья.

**Ключевые слова:** растворенное органическое вещество, реки, многолетняя мерзлота, оптические свойства, возраст

## QUANTITATIVE AND QUALITATIVE CHARACTERISTICS OF DISSOLVED ORGANIC MATTER IN RIVERS OF CENTRAL SIBERIAN PLATEAU (YENISEI RIVER BASIN)

Prokushkin A.S.<sup>1,2</sup>, Pokrovsky O.S.<sup>3</sup>, Prokushkina M.P.<sup>2</sup>, Korets M.A.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Sukachev Institute of Forest SB RAS, Krasnoyarsk, Russia*

<sup>2</sup> *Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia*

<sup>3</sup> *Tomsk State University, Tomsk, Russia*

*e-mail: prokushkin@ksc.krasn.ru*

**Abstract.** Spatial and temporal variation of quantitative and qualitative composition of dissolved organic matter (DOM) is shown for rivers of Central Siberian Plateau. The analysis of isotopic and spectral characteristics of DOM has been applied to reveal terrigenous sources of riverine DOM during the entire year. For the first time, the age of riverine DOM has been determined for rivers of Central Siberian Plateau.

**Keywords:** dissolved organic matter, rivers, permafrost, spectral characteristics, age

**Введение.** Речной сток терригенного углерода представляет собой важный вектор его миграции за пределы ландшафтов и, за редким исключением, не учитывается при расчетах чистой продуктивности наземных экосистем. В большинстве рек бореальной и субарктической зоны, а также при распространении многолетнемерзлых пород, экспорт углерода с водосборных бассейнов в органической форме сопоставим с величинами его потоков в виде гидрокарбоната. При этом значительная доля последнего может являться продуктом минерализации органического вещества, как в почвах, так и в самих водных объектах.

Многолетние наблюдения выноса органического вещества реками на территории СССР проводимые в сети Госкомгидромета по гидрологии и гидрохимическому составу речных вод под методическим руководством ГХИ обобщены в работе [1]. Проведенный авторами анализ заложил основы понимания закономерностей формирования и сезонной динамики стока ОВ в речных водах. К основным причинам, ограничивающим использование этих уникальных данных в исследованиях потоков углерода, относится отсутствие фильтрации проб, продолжительность их хранения и использование методов непрямого определения концентрации  $C_{орг}$  по перманганатной и/или бихроматной окисляемости [2].

В последние десятилетия в связи с потеплением климата и прогнозируемыми изменениями в балансе углерода наземных экосистем выносу углерода со стоком рек в Северный ледовитый океан (СЛО) уделяется значительное внимание [3-7]. Вместе с тем, подавляющее большинство этих работ основано на анализе замыкающих створов

крупнейших рек перед их поступлением в конечный водоем стока. Данное обстоятельство затрудняет идентификацию источников терригенного углерода речной сети в отдельных ландшафтах и, как следствие, прогнозирование отклика гидрологического стока углерода при изменении климата. Таким образом, наряду со стационарными долговременными исследованиями в замыкающих створах, остается острая необходимость в определении количественных и качественных характеристик углерода в реках, сток которых формируется в бассейнах с относительно гомогенными биоклиматическими условиями [8, 9]. При этом выбор бассейнов с исключительно климатическим градиентом позволяет в некотором приближении получить вероятный отклик наземных ландшафтов (time-for-space approach) на повышение температур в форме изменений выноса органического вещества реками.

Целью настоящей работы являлось изучение количественных и качественных характеристик растворенного органического вещества (РОВ) в речном стоке Среднесибирского плоскогорья. В задачи исследования входил анализ 1. пространственно-временной изменчивости концентраций РОВ и его оптических свойств в реках, дренирующих южную и северную часть Среднесибирского плоскогорья; 2. изотопного состава С, N и возраста РОВ согласно радиоуглеродному датированию и 3. пространственной динамики РОВ в русловом стоке.

**Материалы и методы.** В работе приводятся результаты стационарных наблюдений гидрохимического состава рек, проводимых на базе Эвенкийского ОЭП ИЛ СО РАН (п. Тура, Красноярский край) с 2005 г. по настоящее время и маршрутных исследований 2015 и 2016 гг. (Рис. 1).

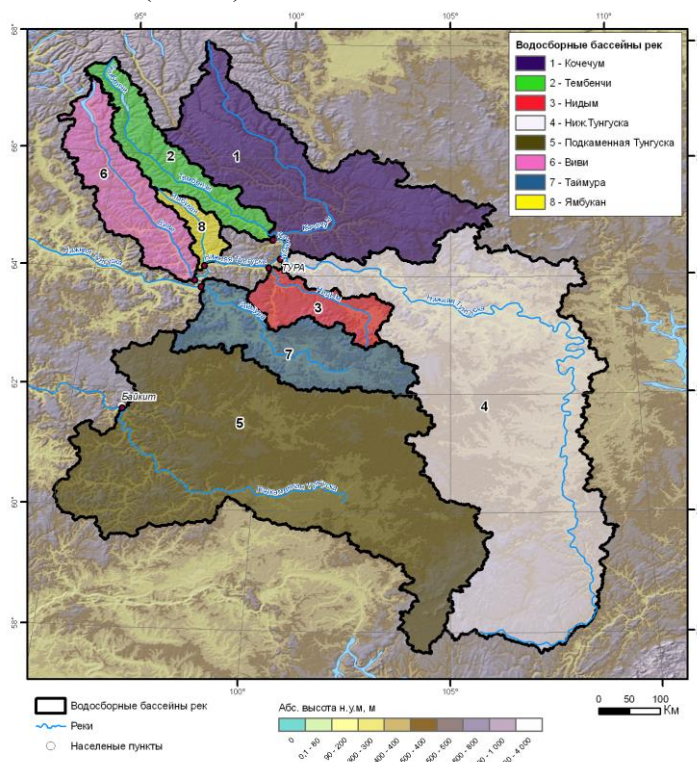


Рис. 1 – Карта-схема расположения водосборных бассейнов рек Среднесибирского плоскогорья на которых осуществлялось исследование

В рамках стационарных наблюдений регулярный отбор проб осуществляется на рр. Нижняя Тунгуска (г/п Тура), Кочечум, Тембенчи (ф. Тембенчи) и Таймура (г/п Кербо): ежемесячно в зимний период и еженедельно в период открытой воды. Отбор вод рр. Нидым, Ямбукан и Виви проводится разово в ключевые гидрологические периоды: весенний паводок, летнюю межень, осенний паводковый режим и зимнюю межень. Маршрутные исследования по рр. Енисей для отбора проб рр. Нижняя Тунгуска и Подкамennая Тунгуска в их устьях были также проведены в перечисленные периоды.

Анализ изменений стока РОВ от истоков к ее устью оценивался в весеннее половодье на рр. Нижняя Тунгуска в 2015 г. и Подкаменная Тунгуска в 2016 г.

Отбор проб воды производился в центральной части русла рек непосредственно под поверхностью (глубина 10-20 см). В стационарных условиях фильтрация проб (нитроцеллюлозные фильтры 0.2  $\mu\text{m}$ , Millipore) проводилась не более чем через 3 ч после отбора, а в экспедиционных условиях непосредственно после отбора. Отобранные образцы до проведения анализов хранились при температуре 2-4°C.

Определение концентрации РОВ осуществлялось на автоматических анализаторах растворенного углерода (Shimadzu TOCvcprn или Elementar Vario TOC cube) в форме нелетучего органического углерода (non-purgeable organic carbon (NPOC)). Оптические и флуоресцентные свойства РОВ изучались на основе измерений спектров поглощения в области 200–800 нм с помощью спектрофотометра Cary 100 (Varian) и матриц возбуждения-излучения (МВИ) с диапазоном возбуждения 200–450 нм и эмиссии 300–650 нм. Для оценки происхождения РОВ проводился анализ степени его ароматизации (специфическое поглощение в УФ области,  $SUVA_{254} = A_{254} * 100 \text{ см} / [\text{POB}, \text{мгС/л}]$ , спектральный угол  $S_{275-295}$ ) и гумификации (отношение интенсивностей флуоресценции полученных при 400 и 470 нм при возбуждении светом 360 нм).

Содержание стабильных изотопов С ( $\delta^{13}\text{C}$ ) и N ( $\delta^{15}\text{N}$ ) в РОВ определялись на элементном анализаторе (Vario EL cube, Elementar, Германия) подключенном к изотопному масс-спектрометру (IsoPrime100, Elementar, Германия). Возраст РОВ был получен на основе радиоуглеродного датирования методом ускорительной масс-спектропии (3-MV Tandetron ion accelerator) в Институте биогеохимии Макса Планка (Йена, Германия) на лиофилизированном материале.

**Результаты.** В сезонной динамике концентраций РОВ в водотоках Среднесибирского плоскогорья, как и для большинства рек субарктики, резко выделяется период весеннего половодья. На рис. 2 приведена многолетняя динамика поведения расходов и концентраций РОВ на примере рр. Нижняя Тунгуска (Рис. 2а) и Кочечум (Рис. 2б). Пиковые значения, как правило, наблюдаются в последнюю декаду мая – первую декаду июня. В исследованных реках максимальные концентрации варьировали от 15–18 (реки северной части: Виви, Ямбукан, Тембенчи, Кочечум) до 25–35 мгС/л (реки южной части: Таймура, Нидым, Нижняя и Подкаменная Тунгуска (и ее притоки)). Следует при этом отметить характерную особенность рек северной части Среднесибирского плоскогорья в весеннее половодье: опережение пика концентраций РОВ максимальных расходов воды. Данный факт, вероятно, обусловлен постепенным сдвигом формирования руслового стока при снеготаянии от лесных биогеоценозов со значительными запасами лабильного ОВ на юге к гольцовому поясу тундр с низкими запасами С в северной части бассейнов рек.

Немаловажен факт пространственной изменчивости концентраций РОВ в русловом стоке рек. Наиболее высокие значения РОВ в весеннее половодье были отмечены в верховьях р. Нижняя Тунгуска и среднем течении р. Подкаменная Тунгуска. Полученный результат предполагает распространение ландшафтов со значительными запасами лабильного С. Ниже по течению в эти реки впадают притоки с существенно меньшими уровнями РОВ, дренирующие бассейны северной части плоскогорья и со значительным повреждением пожарами. Помимо эффекта разбавления вероятна и минерализация части аллохтонного С в самом речном объекте. Так нами зафиксированы эмиссионные потоки  $\text{CO}_2$  с поверхности рек на уровне 2–5 мкмоль/м<sup>2</sup>/сек.

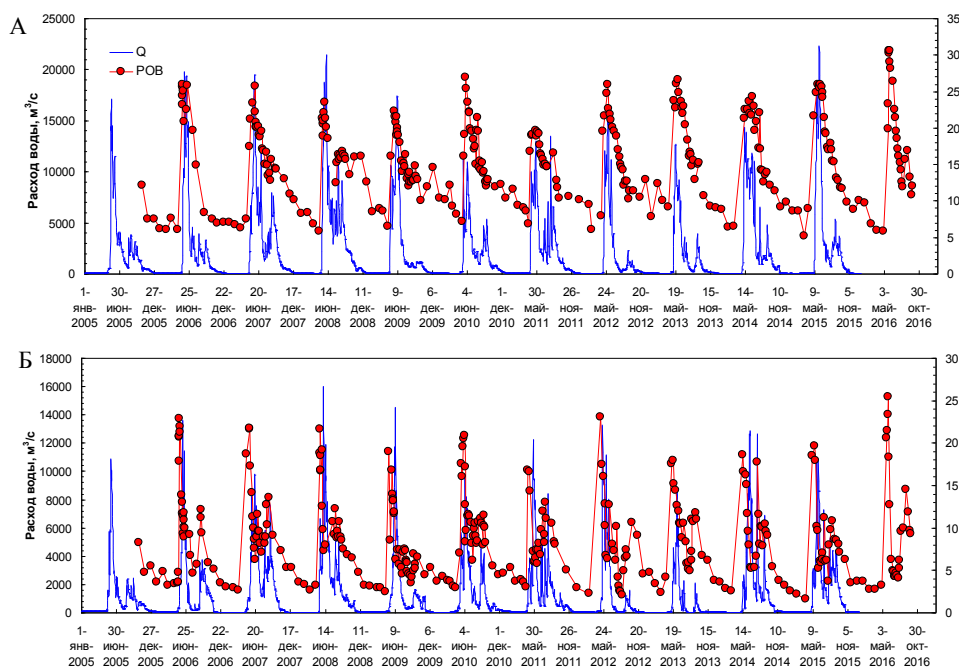


Рис. 2 – Динамика расходов воды и концентрации РОВ в стоке р. Нижняя Тунгуска (А) и Кочечум (Б) в районе п. Тура с 2005 по 2016 гг.

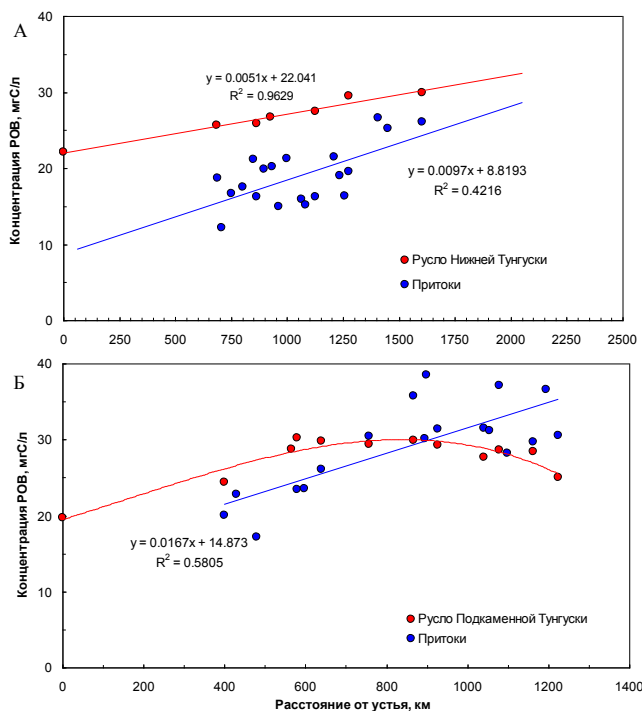


Рис. 3 – Пространственная изменчивость концентраций РОВ в русловом стоке рр. Нижняя и Подкамennая Тунгуска и их притоках в период весенней межени

Ключевым источником речного РОВ являются верхние органогенные горизонты почв и, как следствие, увеличение инфильтрации растворов в почву с ростом глубины деятельного слоя в течение безморозного периода ведет к снижению поступления РОВ в водотоки. При этом, однако, повышенные уровни концентраций РОВ (1,5–2,0 раза) в реках южной части Среднесибирского плоскогорья сохраняются в течение всего года, что подтверждает гипотезу о значительном распространении на их бассейнах гидроморфных ландшафтов – постоянных источников РОВ.

Для северных бассейнов характерны существенно более резкие всплески концентраций РОВ в летнем и осеннем стоке вследствие дождевых паводков. В данном



случае повторяется ситуация весеннего половодья, когда преобладает поверхностный сток в верхних органогенных горизонтах почв. Как следствие, среднегодовые значения концентраций и величины годового экспорта РОВ зависят от количества осадков в летне-осенний период.

Сравнительный анализ оптических и флуоресцентных свойств РОВ (SUVA<sub>254</sub>, S<sub>275-295</sub> и т.д.) рек Среднесибирского плоскогорья указывают на большую степень его ароматизации в водотоках северной части (Рис. 3). Полученный результат свидетельствует о более значимой роли аллохтонной органики в этих водотоках и меньшей степени ее трансформации до поступления в водоток.

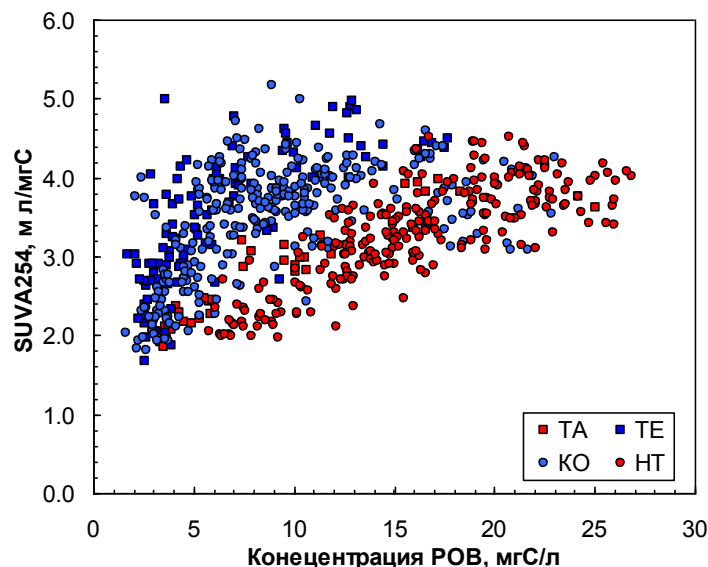


Рис. 3 – Зависимость величины специфического поглощения в УФ области (254 нм) от концентрации РОВ в водотоках Среднесибирского плоскогорья: ТА – Таймура, ТЕ – Тембенчи, КО – Кочечум, НТ – Нижняя Тунгуска. Красные значки – реки южной части, синие – северной части

Соотношение C:N (30-49) и содержание тяжелого изотопа <sup>13</sup>C ( $\delta^{13}\text{C} = -25 - -31\text{‰}$ ) в РОВ исследованных рек характерно терригенному органическому веществу. В периоды повышенных расходов весеннего половодья и летних паводков величины этих параметров соответствуют органогенным горизонтам почв. Это подтверждается и значениями <sup>14</sup>C-РОВ: доля современного С ( $F_{\text{modern}}$ ) варьирует от 1.03 до 1.08. В летний период соотношение C:N сужается, а изотопный состав утяжеляется, что свидетельствует о формировании стока в более глубоких слоях почвы. При этом возраст РОВ претерпевает относительно незначительные изменения, а именно  $F_{\text{modern}}$  остается выше 1.

**Выводы.** В сезонной динамике концентраций РОВ в водотоках Среднесибирского плоскогорья, как и для большинства рек субарктики, резко выделяется период весеннего половодья. Ключевым источником речного РОВ в этот период являются верхние органогенные горизонты почв. Как следствие увеличения инфильтрации растворов в почву с ростом глубины деятельного слоя в течение безморозного периода наблюдается снижение поступления РОВ в водотоки. Повышенные уровни концентраций РОВ в реках южной части Среднесибирского плоскогорья предполагают значительное распространение на их бассейнах гидроморфных ландшафтов – постоянных источников РОВ. Элементный, изотопный состав РОВ и его оптические свойства являются важными качественными показателями для определения источников речного РОВ в наземных ландшафтах.

*Работа выполнена при поддержке проекта РНФ №14-24-00113.*

### Литература

1. Мальцева А.В., Тарасов М.Г., Смирнов М.П. Сток органических веществ с территории СССР // «Гидрохимические материалы». – 1987. – Том 102.
2. Смирнов М.П. и Тарасов М.Н. Карты бихроматной окисляемости речных вод СССР // «Гидрохимические материалы». – 1982. – Том LXXIX. – С. 3-12.
3. Amon R.M.W., Rinehart A.J., Duan S., Louchouart P., Prokushkin A., Guggenberger G., Bauch D., Stedmon C., Raymond P.A., Holmes R.M., McClelland J.W., Peterson B.J., Walker S.A., Zhulidov A.V. Dissolved organic matter sources in large Arctic rivers // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2012. – 94. – P. 217-237.
4. Holmes R. M., McClelland J. W., Peterson B. J. Seasonal and annual fluxes of nutrients and organic matter from large rivers to the Arctic Ocean and surrounding seas // *Estuaries and Coasts*. – 2012. – № 35. – P. 369-382.
5. Raymond P.A., McClelland J.W., Holmes R.M., Zhulidov A.V., Mull K., Peterson B. ., Striegl R.G., Aiken G. R., Gurtovaya T.Y. Flux and age of dissolved organic carbon exported to the Arctic Ocean: A carbon isotopic study of the five largest arctic rivers // *Global Biogeochem. Cycles*. –2007. – V. 21. – GB4011.
6. Guo L.D., Ping C.L., Macdonald R.W. Mobilization pathways of organic carbon from permafrost to arctic rivers in a changing climate // *Geophys. Res. Lett.* – 2007. – №34. – L13603.
7. Pokrovsky O.S., Viers J., Dupre B., Chabaux F., Gaillardet J., Audry S., Prokushkin A.S., Shirokova L.S., Kirpotin S.N., Lapitsky S.A., Shevchenko V.P. Biogeochemistry of carbon, major and trace elements in watersheds of northern Eurasia drained to the Arctic Ocean: The change of fluxes, sources and mechanisms under the climate warming prospective // *Comptes Rendus Geoscience*. –2012. – 344. – P. 663-677.
8. Prokushkin A.S. Pokrovsky O.S., Shirokova L.S. Korets M. A., Viers J., and McDowell W. H. Export of Dissolved Carbon from Watersheds of the Central Siberian Plateau // *Doklady Earth Sciences*. – 2011. – № 441. – P. 1568-1571.
9. Roth V.-N., Dittmar T., Gaupp R., Gleixner G. Latitude and pH driven trends in the molecular composition of DOM across a north south transect along the Yenisei River // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. –2013. – № 123. – P. 93-105.

## СОДЕРЖАНИЕ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ФОРМ НЕОРГАНИЧЕСКОГО АЗОТА В ВОДАХ ГОРНЫХ РЕК ЦЕНТРАЛЬНОГО КАВКАЗА

Реутова Т.В., Дреева Ф.Р., Реутова Н.В.

*Центр географических исследований Федерального научного центра КБНЦ РАН,  
г. Нальчик, Россия*

*e-mail: reuttat@yandex.ru*

**Аннотация.** Приведены уровни содержания трех форм неорганического азота в водах основных водных артерий западной части Центрального Кавказа (Кубань, Малка, Баксан, Чегем, Черек) и их притоков ледникового и неледникового происхождения, начиная от потоков талых вод в нивально-гляциальной зоне до предгорий. Выявлены характерные особенности территориального распределения концентраций неорганических соединений азота и прослежен их сезонный профиль по р. Баксан.

**Ключевые слова:** горные реки, нитраты, нитриты, аммоний

## CONTENT AND DISTRIBUTION OF FORMS OF INORGANIC NITROGEN IN WATERS OF MOUNTAINOUS RIVERS IN CENTRAL CAUCASUS

Reutova T.V., Dreeva F.R., Reutova N.V.

*Center of geographical research, Federal Kabardin-Balkar Scientific Center, Nalchik, Russia*

*e-mail: reuttat@yandex.ru*

**Abstract.** The content of three forms of inorganic nitrogen in waters of main rivers of western part of the Central Caucasus (Kuban, Malka, Baksan, Chegem, Cherek) and their tributaries of glacial and non-glacial origin beginning from the melt streams in the nival-glacial zone up to the foothills is presented. Characteristic features of spatial distribution of inorganic nitrogen compounds are shown and their seasonal profile is revealed for the Baksan River.

**Keywords:** mountainous rivers, nitrates, nitrites, ammonium

Неорганические соединения азота являются компонентами вод, подлежащими обязательному контролю в водных объектах, представляющих хозяйственный интерес или входящих в систему мониторинга Росгидромета и Федерального агентства водных ресурсов, а также в питьевой воде. Пункты наблюдений этих служб располагаются на крупных водных объектах в сложившихся экосистемах и в местах однозначно подверженных антропогенному загрязнению и преследуют цель выявить его масштабы. Цель нашей работы заключалась в том, чтобы установить уровни содержания форм неорганического азота, их соотношения в горных реках, включая малые водотоки, которые на своем пути проходят разные природно-климатические зоны и имеют различные типы питания и водный режим, и проследить территориальное распределение загрязнения речных вод на северном макросклоне Центрального Кавказа.

Исследование проводили в период 2013–2016 годов. Объектами изучения являлись зоны формирования основных водных артерий, где был обследован широкий круг водотоков ледникового и неледникового происхождения, а также зоны транзита главных рек до выхода в предгорную зону с многочисленными притоками, сформировавшимися в среднегорной зоне и выходами родниковых вод. Карта-схема района исследования представлена на рис. 1. Три главные реки, Кубань, Малка и Баксан, берут начало на ледниках Эльбрусского узла оледенения, к востоку от них протекают еще две крупные ледниковые реки, истоки которых находятся на еще более мощных узлах оледенения Башильско-Лекзырском (Чегем) и Безенгийско-Цаннерском (Черек).

В теплые периоды отбирали пробы талых вод, текущих по телу ледников Гара-Баши, относящегося к Эльбрусскому узлу оледенения в бассейне р. Баксан, Безенги и Мижирги, принадлежащим Безенгийско-Цаннерскому узлу в бассейне р. Черек. Ниже в приледниковой зоне в Безенгийском и Баксанском ущелье были взяты пробы из потоков, прошедших от 100 до 1500 метров по грунту. Первые створы на реках высокогорной зоны в зависимости от доступности располагались на расстоянии от 3–5 до 18–20 километров от истоков. Приблизительно через 40–50 км вниз по течению главные реки переходят в

среднегорную зону, где принимают притоки в основном неледникового происхождения, сформировавшиеся на южном и северном склонах Скалистого хребта не сравнимые с ними по водности. В устьевой зоне многих из них, а также из русел главных рек в этой зоне, тоже были отобраны пробы. Некоторые крупные притоки были обследованы от зон формирования до устьев.

Количественное определение проводили методами ионной хроматографии и ионного капиллярного электрофореза (с 2016 года) после фильтрования проб через мембранные фильтры.

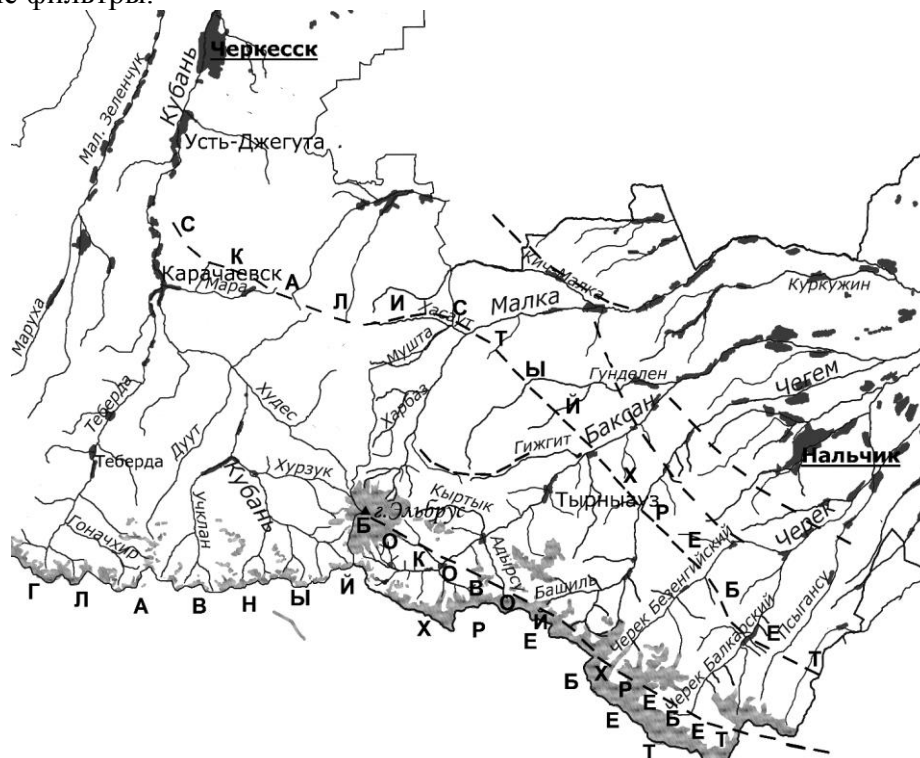


Рис. 1 – Карта-схема района исследования

В таблице показано распределение нитратного и аммонийного азота по высотным поясам и типам водных объектов. Приведены минимальная, максимальная и средняя концентрация ионов  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{NH}_4^+$ , содержание нитратного и аммонийного азота и доля каждой формы при соответствующей концентрации ионов (мин., макс., средн.). Прочерк в графе означает, что нитраты, нитриты и аммоний в пробе не обнаружены. В скобках при минимальных значениях, если они равнялись 0, показана доля проб в процентах от общего количества в группе, в которых ион отсутствовал.

Речные воды за редким исключением содержат нитрат-ионы, они не были обнаружены примерно в 1/5 проб талых вод, текущих по телу ледников и родниковых вод в высокогорной зоне. В среднем поверхностные воды высокогорий содержали 1,1–1,6 мг/л нитрат-ионов. Наиболее изменчивым было содержание нитратов в водах родников и талых ледниковых, коэффициент вариации в этих группах составил 1,55 и 1,29 соответственно, остальные группы вод высокогорной зоны характеризовались значениями коэффициентов вариации от 0,73 до 0,86. Видно, что концентрации  $\text{NO}_3^-$  увеличивались примерно в 1,5–2 раза уже через несколько сотен метров после соприкосновения талых вод с грунтом (водотоки из-под ледников), а также при фильтрации через почво-грунты (родники, неледниковые речки). Малые неледниковые реки, истоки и устья которых находятся в более густо населенной среднегорной зоне, содержат в несколько раз больше нитратов, средние значения находились на уровне 5 мг/л, максимальные превышали 20 мг/л. Неледниковые реки среднегорной зоны сильно отличались друг от друга, коэффициент вариации составил 1,00. За счет поступления нитратного азота с притоками в основных водных артериях концентрации повышались при транзите рек через

среднегорную зону и оставались к заключительным створам в среднем на том же уровне. Различия между разными реками при выходе в предгорную зону сглаживались, коэффициент вариации равнялся 0,52. Уровень загрязнения нитратами вод родников в этой зоне, популярных у населения и туристов, особенно высок, причем для вод данной группы характерно относительно однородное территориальное распределение (коэффициент вариации 0,44).

Ионы аммония не являются постоянной примесью в водах горных рек и потоков, но периодически отмечались сверхвысокие концентрации  $\text{NH}_4^+$ , и тогда аммонийный азот в сумме азота неорганических соединений становился преобладающим. Приведенные в таблице максимальные концентрации являются такими единичными случаями, следующие за ними значения в ранжированных рядах концентраций значительно ниже и не превышают 0,5-0,6 мг/л. При этом в одном и том же водном объекте в разные годы может быть зарегистрирована как максимальная в группе, так и минимальная концентрация, в т.ч. ниже предела определения. Средние значения, полученные для разных групп водных объектов, варьировали в высокогорной зоне от 0,12 до 0,3 мг/л, в среднегорной – от 0,16 до 0,28 мг/л. В талых потоках по ледникам на высотах более 3,5 тыс. метров и малых неледниковых реках среднегорий средние концентрации аммония оказались на одном уровне, и в отличие от нитратов родники среднегорной зоны не выделялись на общем фоне по содержанию  $\text{NH}_4^+$ .

Как видно из таблицы азот в речных водах находится преимущественно в виде окисленной нитратной формы. Его доля составляла в среднем от 0,7 до 0,9. Во многих случаях независимо от величины концентрации (от 19 % в группе неледниковых рек высокогорной зоны до 55% в водах потоков, образующих ледниковые реки на первых сотнях метров от питающих их ледников) нитраты являлись единственным соединением азота, присутствующим пробах.

Данные по содержанию нитрит-ионов в таблице не представлены. В большинстве проб (2/3 от общего количества) эта форма азота не была обнаружена. В тех случаях, когда ионы  $\text{NO}_2^-$  присутствовали, доля  $\text{N-NO}_2^-$  в основном составляла 0,004-0,03 от суммарного содержания неорганического азота. Только в некоторых водотоках, а именно, малых реках и родниках среднегорной зоны, доля нитритного азота поднималась до 0,05-0,10; а наибольшее значение равнялось 0,245. Однако, зарегистрировано множество случаев превышения ПДК<sub>рыб</sub> по нитритам преимущественно в бассейнах рек восточной части района исследования (р. Черек и р. Чегем). Максимальные значения достигали 0,5-0,7 мг/л и относились к водам нескольких родников, находящихся как в среднегорной, так и высокогорной зоне.

Пространственное распределение форм неорганического азота на территории исследования показано на рис. 2. В отличие от таблицы, где использованы все результаты, полученные за период 2013-2016 годов, на диаграммах приведены средние концентрации теплого сезона за этот период. На рисунке отмечены пункты наблюдений на основных руслах и притоки, впадающие между этими створами. При наличии больших притоков, сравнимых по водности с основной рекой и имеющих собственные притоки, они введены как отдельные участки, пункты на которых расположены вниз по течению. Разрывы в диаграммах указывают на место впадения таких притоков.

В наименьшей степени загрязнены самые многоводные реки региона исследования – р. Кубань и р. Баксан. Верховья Кубани, кроме р. Теберда, мало населены. На Кубани концентрации увеличиваются, начиная с 30-го километра, причем заметным становится вклад аммонийного азота. Максимумы зарегистрированы в устье Теберды и нижнем створе на р. Кубань в г. Черкесск, но и они не достигали 0,5 мгN/л. Единственным загрязненным водным объектом в верхней части бассейна Кубани является р. Мара – небольшая неледниковая река среднегорной зоны, протекающая через ряд сел. Азот здесь представлен только окисленными формами, преобладают нитраты и присутствуют нитриты.

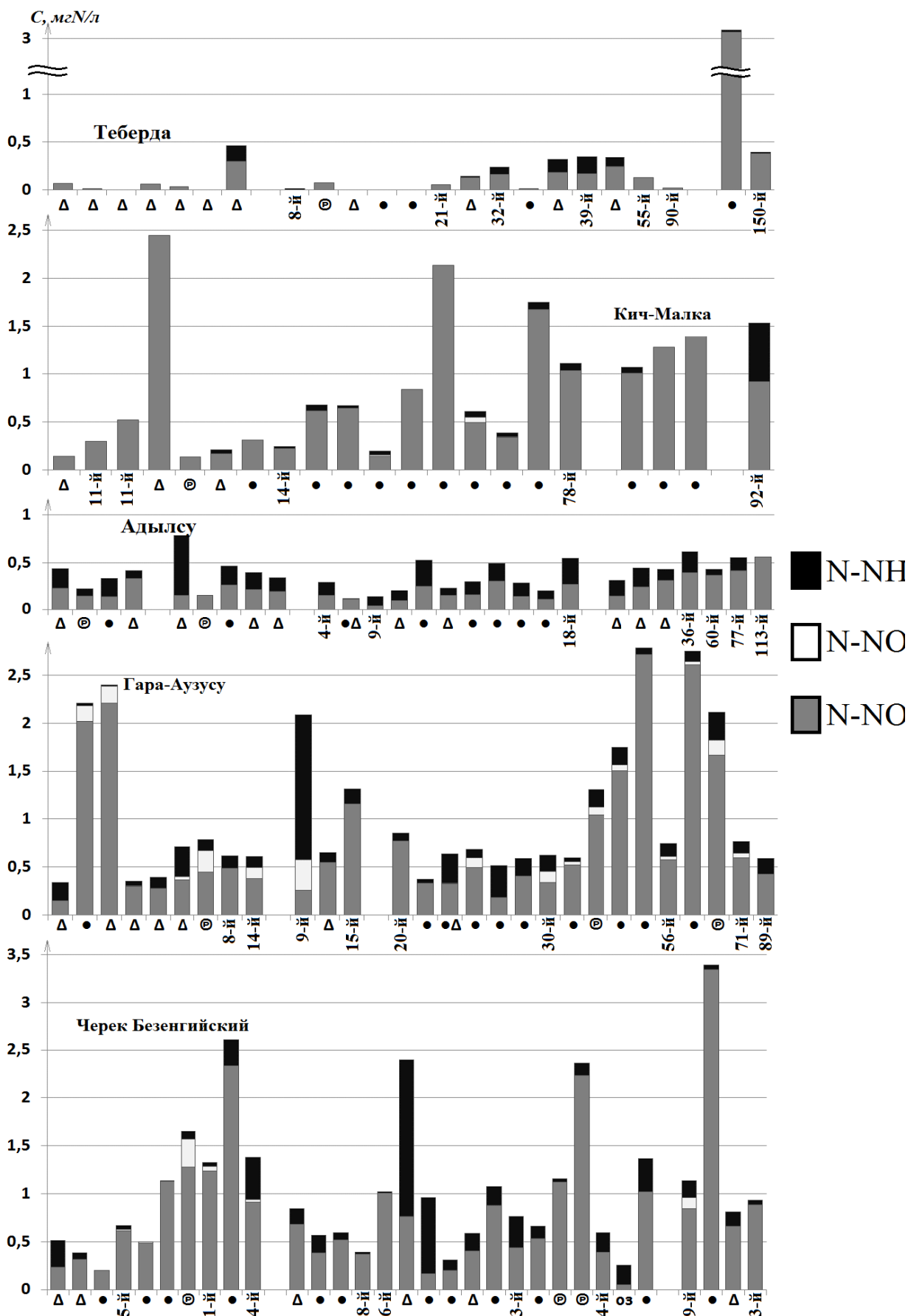


Рис. 2 – Распределение форм неорганического азота в бассейнах основных водных артерий. 1-й – расстояние от истока основной реки, Δ – ледниковые притоки, ● – неледниковые притоки, ⊕ – родники, оз – озеро

Содержание азота в р. Баксан, верхняя часть бассейна которой является самой популярной на Северном Кавказе рекреационно-туристической зоной, а на расстоянии 45–55 километров от истока расположен г. Тырныауз, находилось в основном на уровне до 0,5 мгN/л, но при значительном вкладе  $\text{NH}_4^+$ . Это вызывает обеспокоенность санитарным состоянием реки, так как свидетельствует о поступлении первичных продуктов разложения органических веществ. Однако воздействия г. Тырныауз (ниже 60-го километра) на загрязненность реки не наблюдалось.

Уровень содержания азота в верхних створах главного русла р. Малка не отличался от Баксана, но на нижних повышался до 1 мгN/л, причем в последнем резко увеличилась концентрация ионов аммония, что связано со сбросом сточных вод молочного завода и большим количеством ферм. В бассейне этой реки обнаружен ряд загрязненных нитратами водных объектов. В некоторых, находящихся в высокогорной зоне загрязнение носит спорадический характер, но р. Кич-Малка и несколько ручьев в среднегорной зоне постоянно содержали относительно высокие концентрации  $\text{NO}_3^-$ . Все они протекают в районе отгонных пастбищ Кабардино-Балкарии.

Бассейны рек на востоке территории (Чегем и Черек) значительно больше загрязнены неорганическими соединениями азота. Это районы с развитым сельскохозяйственным производством, особенно животноводством. Только здесь во многих водотоках отмечен заметный вклад нитритов. Если высоко в горах загрязнение может быть связано с естественными причинами (вымывание из почв), то все наиболее загрязненные реки в среднегорной зоне протекали через села, на их берега сбрасывалось большое количество отходов и неорганизованных стоков многочисленных ферм. В некоторых случаях, особенно для аммонийного азота, причиной повышенной средней концентрации является единственное высокое значение, например, 9-й километр на р. Чегем, притоки Череха на 26-29 километрах, исток р. Адылсу. Но имеются и хронически загрязненные реки.

На реке Баксан и в устьях его основных притоков наблюдения проводили 4 раза в год: в мае, июле, октябре и феврале. Сезонное распределение концентраций азота представлено на рис. 3. Первый столбец в каждом пункте относится к весеннему пробоотбору, последний – к зимнему.

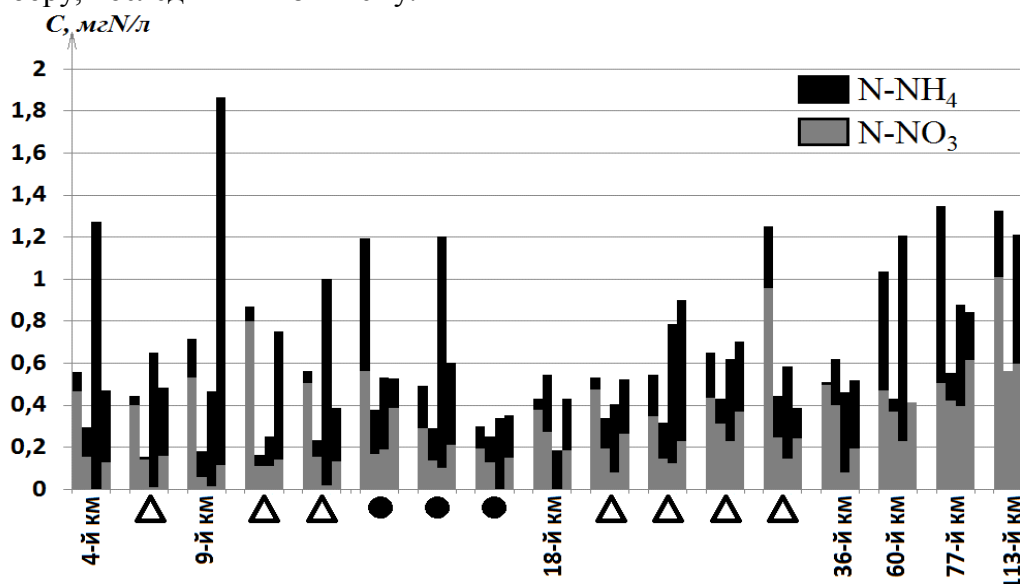


Рис. 3 – Сезонное распределение форм неорганического азота в бассейне р. Баксан (весна-лето-осень-зима). 1-й – расстояние от истока основной реки, Δ – ледниковые притоки, ● – неледниковые притоки

Из рисунка видно, что для летнего половодья характерны наименьшие концентрации, с уменьшением расхода воды, как правило, содержание азота увеличивалось в несколько раз. Менее выраженной была связь с расходом воды в

нескольких пунктах. Это водопад подземного происхождения, левый приток Баксана на 14-ом километре, а также главное русло Баксана и два его крупных правых притока на отрезке 18–35-ый километр от истока. Максимальный уровень содержания азота зимой зарегистрирован на 9-ом километре р. Баксан ниже пос. Терскол с большим количеством гостиниц и пунктов общественного питания. К 18-ому и 35-ому километрам концентрации становятся меньше. Но при низком уровне воды (весной, осенью и зимой) становится заметной разница между 35-ым километром и ниже расположенными пунктами, т.е. наблюдается загрязнение вод от крупных населенных пунктов. Главная же характерная особенность сезонных изменений состоит в том, что меняется соотношение окисленной и восстановленной форм азота. В холодное время года (осень-зима) доля последней возрастает, часто становится доминирующей, иногда  $\text{NH}_4^+$  становятся единственным соединением азота в водном объекте. А весной и летом происходит обратный процесс. Нитриты в водах не были обнаружены ни зимой, ни осенью.

Таблица – Уровни содержания неорганических соединений азота в водах горных рек Центрального Кавказа

Группы водных объектов	Концентрация, мг/л						
		$\text{NO}_3^-$	$\text{N-NO}_3^-$	$\text{N-NO}_3^-/\Sigma\text{N}$	$\text{NH}_4^+$	$\text{N-NH}_4^+$	$\text{N-NH}_4^+/\Sigma\text{N}$
Талые воды на ледниках	Мин.	0 (17%)	0	-	0 (28%)	0	0
	Макс.	1,851	0,418	0,529	1,128	0,877	0,959
	Средн.	0,630	0,142	0,507	0,298	0,232	0,464
Водотоки из-под ледников	Мин.	0,333	0,075	0,568	0 (44%)	0	0
	Макс.	3,468	0,783	1,000	0,810	0,630	0,802
	Средн.	1,072	0,242	0,803	0,146	0,114	0,263
Высокогорная зона, ледниковые реки	Мин.	0 (4%)	0	-	0 (28%)	0	0
	Макс.	14,606	3,298	1,000	0,919	0,715	0,757
	Средн.	1,614	0,365	0,723	0,217	0,169	0,273
Высокогорная зона, неледниковые реки	Мин.	0 (6%)	0	-	0 (22%)	0	-
	Макс.	3,659	0,826	0,908	0,735	0,571	0,687
	Средн.	1,151	0,260	0,670	0,208	0,162	0,294
Высокогорная зона, выходы родниковых вод	Мин.	0 (20%)	0	-	0 (47%)	0	0
	Макс.	8,932	2,017	0,986	0,384	0,299	0,442
	Средн.	1,442	0,326	0,724	0,121	0,094	0,305
Среднегорная зона, транзит ледниковых рек	Мин.	0,068	0,015	1,000	0 (22%)	0	0
	Макс.	9,277	2,095	0,963	1,927	1,499	0,714
	Средн.	2,618	0,591	0,794	0,236	0,183	0,206
Среднегорная зона, реки подземного происхождения	Мин.	0,524	0,118	0,055	0 (37%)	0	0
	Макс.	21,462	4,846	1,000	6,050	4,706	0,931
	Средн.	5,099	1,151	0,849	0,283	0,220	0,161
Среднегорная зона, выходы родниковых вод	Мин.	2,373	0,536	0,927	0 (12%)	0	0
	Макс.	14,969	3,380	0,932	0,668	0,519	0,246
	Средн.	7,279	1,644	0,912	0,205	0,159	0,088
Предгорная зона, основные ледниковые реки	Мин.	1,357	0,306	0,696	0 (40%)	0	0
	Макс.	6,109	1,379	1,000	0,789	0,614	0,418
	Средн.	2,670	0,603	0,857	0,158	0,123	0,143



**Выводы.** Содержание неорганического азота преимущественно в нитратной форме в водах горных рек может достигать достаточно высокого уровня уже в высокогорной зоне, в ниже лежащей зоне загрязнение усиливается.

Нитрит-ионы и ионы аммония не являются постоянно присутствующей в водах примесью. Но часто концентрации нитрит-ионов превышают ПДК<sub>рыб</sub>.

Источники поступления соединений азота явно антропогенные диффузного характера, связанные с животноводством. Влияние бытовых стоков населенных пунктов становится заметным в холодное время года и весной.

Во многих малых реках среднегорной зоны наблюдается очень высокое содержание нитрат-ионов, за счет их вклада концентрации в главных реках увеличиваются в среднем в 1,5–2 раза.

В теплое время года (весной и летом) основная форма нахождения азота – нитратная, осенью и зимой за редким исключением возрастает доля аммонийной формы. В талых водах ледников  $N-NO_3^-$  и  $N-NH_4^+$  представлены примерно в равных долях. Участие нитритного азота незначительно.

На состав воды в питьевых родниках оказывают влияние грунтовые воды, в среднегорной зоне родники загрязнены азотом в большей степени, чем главные реки. К тому же в них присутствуют нитрит-ионы в заметных концентрациях.

## ПРОДУКЦИОННО-ДЕСТРУКЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ЭПИФИТОНЕ ТРОСТНИКА ОБЫКНОВЕННОГО

Рыбакова И.В.<sup>1</sup>, Лаптева Н.А.<sup>1</sup>, Рыбакова К.С.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Институт биологии внутренних вод им. И.Д. Папанина РАН,  
пос. Борок, Ярославская обл., Россия*

<sup>2</sup> *Ярославский государственный педагогический университет им. К. Д. Ушинского,  
г. Ярославль, Россия*

*e-mail: ryba@ibiw.yaroslavl.ru*

**Аннотация.** Получены многолетние данные по численности и биомассе бактериальных обрастаний одного из массовых видов высших водных растений Рыбинского водохранилища – тростника обыкновенного (*Phragmites communis* Trin.). Определена суточная продукция бактериального и фитоэпифитона, а также скорость бактериальной деструкции органических веществ. Учтено количество микроорганизмов разных физиологотрофических групп, рассчитана их доля в общей численности бактериоэпифитона.

**Ключевые слова:** тростник, Рыбинское водохранилище, бактериоэпифитон, физиолого-трофическое разнообразие, активность

## PRODUCTION-DESTRUCTION PROCESSES IN EPIPHYTON OF COMMON REED

Ryakova I.V.<sup>1</sup>, Lapteva N.A.<sup>1</sup>, Rybakova K.S.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Institute for Biology of Inland Waters RAS, Borok, Russia*

<sup>2</sup> *Yaroslavl State Pedagogical University named after K.D.Ushinsky, Yaroslavl, Russia*

*e-mail: ryba@ibiw.yaroslavl.ru*

**Abstract.** Long-term data on the abundance and biomass of bacterioepiphyton of one of the mass species of higher aquatic plants in the Rybinsk Reservoir, common reed (*Phragmites communis* Trin.) was studied. The diurnal production of bacterioepiphyton and phytoepiphyton, and the rate of the bacterial destruction of organic substances were determined. The number of microorganisms of different physiological and trophic of groups and their share in the total abundance of the bacterioepiphyton were calculated.

**Keywords:** Rybinsk Reservoir, bacterioepiphyton, physiological and trophic diversity, activity

**Введение.** На первых этапах формирования растительного покрова Рыбинского водохранилища в его составе господствовали погруженные и плавающие гидрофиты, сухая масса которых значительно ниже массы воздушно-водных растений. К середине 90-х годов Г.Ф. Ляшенко уже наблюдал господство воздушно-водных растений (94.8%) над погруженными (2.7%) и имеющими плавающие листья (2.5%). Широкое распространение получил высокопродуктивный тростник обыкновенный (южный) *Phragmites communis* Trin., занимавший до 15% площади всех зарослей [2]. В настоящее время доля тростника продолжает возрастать.

При увеличении площади зарастания прибрежной зоны водохранилища, одновременно происходит возрастание количества бактериопланктона зарослей макрофитов и бактериоэпифитона, что должно приводить к повышению общей продукции гетеротрофных микроорганизмов водохранилища.

Большинство эпифитных бактерий являются потенциальными деструкторами органического вещества (ОВ) и по окончании вегетации макрофитов участвуют в разложении отмирающей части растения, влияя тем самым на гидробионтов прибрежной зоны [7]. Однако бактериальные обрастания водных растений до сих пор остаются мало изученным компонентом экосистемы Рыбинского водохранилища. В связи с этим, цель настоящей работы – изучение структуры, функционирования и разнообразия бактериоэпифитона тростника обыкновенного, как наиболее массового вида высших водных растений Рыбинского водохранилища.

**Материалы и методы исследования.** В прибрежной зоне Волжского плеса Рыбинского водохранилища в летне-осенний период изучали обрастания тростника обыкновенного, как наиболее распространенного в водоеме вида высших водных

растений из группы воздушно-водных. Обрастания смывали с определенной площади, учитывая и вес растения.

Определение общей численности бактерий (ОЧБ) производили методом эпифлуоресцентной микроскопии с использованием флуорохрома ДАФИ [6], биомассу ( $B_{\text{общ.}}$ ) рассчитывали умножением численности на средний объем клетки.

Бактериальную продукцию и скорость фотосинтеза определяли радиоуглеродным, деструкцию органических веществ (ОВ) – кислородными методами [4]. Посевом на элективные питательные среды учитывали численность сапрофитной, углеводородокисляющей микрофлоры и бактерий, разлагающих клетчатку [4]. Из числа сапрофитов методом Баха и Опарина определяли численность и активность бактерий, выделяющих каталазу.

### Результаты исследования и их обсуждение

#### *Численность и биомасса бактерий*

Результаты исследований показали, что с 2000 по 2006 годы, ОЧБ в обрастаниях тростника в расчете на массу и площадь субстрата изменялась в пределах  $127\text{--}6057 \times 10^6$  кл./г (средняя  $1751 \pm 511 \times 10^6$  кл./г) и  $12,3\text{--}619,6 \times 10^6$  кл./см<sup>2</sup> (средняя  $176,7 \pm 55,9 \times 10^6$  кл./см<sup>2</sup>), биомасса варьировала от 4,2 до 643,6 мкг/г (средняя  $161,1 \pm 48,5$  мкг/г) и от 0,4 до 49,5 мкг/см<sup>2</sup> (средняя  $15,1 \pm 4,3$  мкг/см<sup>2</sup>), соответственно. Наибольшие значения фиксировали в период максимального развития тростника – в июле и августе, а также осенью – при массовом разложении растений. Средний объем бактериальной клетки изменялся в широком диапазоне от 0,033 до 0,277 мкм<sup>3</sup> и составил за период исследований в среднем  $0,101 \pm 0,014$  мкм<sup>3</sup>. Как следствие, минимальная и максимальная величины биомассы бактерий отличались более чем в 100 раз.

Результаты дифференцированного учета численности бактерий по морфологическим группам показали преобладание кокков и мелких эллипсоидов размером до 1 мкм, их доля в ОЧБ и  $B_{\text{общ.}}$  в среднем за период исследований соответствовала  $76,6 \pm 6,3\%$  и  $44,3 \pm 7,0\%$ . Крупных бактериальных клеток было значительно меньше. Установлено, что в среднем крупные бактериальные клетки, палочки и нити, при меньшей численности (доля первых от ОЧБ составила  $21,8 \pm 6,3\%$ , вторых –  $1,6 \pm 0,4\%$ ) образовывали значительную часть общей биомассы бактериоэпифитона: палочки  $45,4 \pm 8,0\%$ , нити –  $10,4 \pm 1,9\%$ .

Используя данные В. Г. Папченкова по фитомассе тростника обыкновенного [3] и принимая, что в среднем на 1 грамм растения приходится 161,1 мкг биомассы бактерий, доля биомассы бактериоэпифитона в фитомассе погруженной части тростника составила 0,016% и 0,008% от всей массы зарослей, произрастающих на квадратном метре.

#### *Физиологотрофические группы бактерий в эпифитоне тростника*

Определения в летне-осенний период 2000–2002 гг. количества сапрофитных микроорганизмов, растущих на РПА, показали, что численность их варьировала в пределах  $2,8\text{--}44,9 \times 10^6$  кл./г (средняя  $20,3 \times 10^6$  кл./г). Летом их доля в ОЧБ в среднем составила 4,7%, осенью – 5,5%. Количество сапрофитных бактерий, растущих на РПА разбавленном в 10 раз, как правило, регистрировали на порядок больше. Число сапрофитов, вырабатывающих каталазу, учитывали в пределах  $1,4\text{--}9,6 \times 10^6$  кл/г (средняя  $4,8 \times 10^6$  кл/г), с максимумом в конце сентября. Доля их от общего числа сапрофитной микрофлоры составила в среднем 28,5%. Ферментативная активность данной группы микроорганизмов изменялась в пределах 0,91–4,46 мг H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/г×час (средняя 2,47 мг H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/г×час), с максимумом также в сентябре, что свидетельствует о повышении окислительных процессов в период массового разложения растений.

Количество углеводородокисляющих микроорганизмов учитывали в пределах  $18\text{--}20619 \times 10^3$  кл./г, в среднем за период исследований  $1892 \times 10^3$  кл./г, что соответствует 0,127% от ОЧБ. Максимальные величины характерны для июля–августа, а также для сентября при высоких положительных температурах.

Численность микроорганизмов, разрушающих клетчатку, менялась в пределах  $0.3\text{--}2887 \times 10^3$  кл./г (средняя  $450 \times 10^3$  кл./г). Доля этих микроорганизмов в ОЧБ эпифитона тростника изменялась от 0,001% – в начале лета и поздней осенью, до 0,221% (август) – в период их максимального развития, в среднем составив за период исследований 0,047%.

*Продукционно-деструкционные процессы в обрастаниях тростника*

Продукционно-деструкционные процессы в обрастаниях тростника изучали в 2006 г. Бактериальная продукция эпифитона менялась в пределах  $15\text{--}117$  мкгС/г×сут или  $1,60\text{--}9,44$  мкгС/см<sup>2</sup>×сут (средняя  $47,6$  мкгС/г×сут или  $4,22$  мкгС/см<sup>2</sup>×сут.). Между биомассой бактериоэпифитона и его продукцией наблюдали положительную умеренную корреляцию ( $R = 0,65$ ).

Максимальные значения продукция бактериоэпифитона фиксировали в начале июля. Удельная продукция эпифитных бактерий в этот период также достигала высоких величин:  $0,77\text{--}1,52$  сут<sup>-1</sup>, в среднем составляла  $1,15$  сут<sup>-1</sup>, что соответствует времени удвоения биомассы бактерий  $10,9\text{--}21,6$  ч (в среднем  $16,3$  ч). При этом, высокая продуктивность эпифитных бактерий в этот период не была связана с высокой температурой воды (коэффициент корреляции между этими параметрами соответствовал  $0,19$ ). В августе величины бактериальной продукции заметно снизились. Удельная продукция эпифитных бактерий уменьшилась до  $0,87\text{--}1,03$  сут<sup>-1</sup>, в среднем  $0,95$  сут<sup>-1</sup>, что, примерно, соответствует времени удвоения биомассы бактерий  $16,1\text{--}19,1$  ч (в среднем  $17,6$  ч). В начале сентября, при высокой температуре воды, удельная продукция была относительно высокой  $0,77$  сут<sup>-1</sup>, что соответствует времени удвоения биомассы бактерий  $21,6$  ч. Высокая бактериальная продукция в начале осени, по-видимому, в значительной степени связана с началом разложения тканей макрофитов. Так, до конца сентября оставалась высокой численность целлюлозоразрушающих ( $200 \times 10^3$  кл./г) и углеводородокисляющих ( $2000 \times 10^3$  кл./г) бактерий. Таким образом, бактериальное сообщество перифитона, еще в период вегетации, использовало ткани растения как питательный субстрат, что, в определенной степени, способствовало более интенсивному росту бактериоэпифитона в этот период. В октябре, продукция бактерий снизилась до минимальных величин, при этом величина удельной продукции уменьшилась до  $0,26$  сут<sup>-1</sup>, а время удвоения биомассы бактерий возросло до 64 часов.

Скорость образования первичной продукции в эпифитоне изменялась в пределах  $12,0\text{--}179,0$  мкгС/г × сут или  $1,28\text{--}13,88$  мкгС/см<sup>2</sup> × сут (средняя  $56$  мкгС/г × сут или  $4,85$  мкгС/см<sup>2</sup> × сут), с максимальными величинами в конце июня. К осени она снижалась до минимума.

Высокие величины отношения бактериальной продукции к первичной продукции фитоэпифитона (в пяти опытах из семи бактериальная продукция превышала величину первичной продукции) свидетельствовали, что в функционировании сообщества эпифитных бактерий сообщество автотрофных организмов перифитона являлось лишь дополнительным источником органического углерода.

Полученные величины продукции эпифитных бактерий оказались, в большинстве случаев, выше зарегистрированных в условиях близких температур воды, в эпифитоне четырех видов макрофитов в реке Шпрее ( $0,127\text{--}1,272$  мкг С/см<sup>2</sup> × сут.) [5], а также сравнимы с величинами из пограничной зоны вода-грунт ( $0.5\text{--}2.4$  мкгС на грамм сырого ила) в Северо-Двинских озерах [1].

Деструкция ОВ в эпифитоне тростника шла с интенсивностью  $34,0\text{--}301,0$  мкг С/г × сут (средняя  $121,7$  мкг С/г × сут). Деструкционная активность бактериоэпифитона в июле была максимальных величин, затем постепенно снижалась к октябрю до минимальных значений. Установлена умеренная зависимость скорости деструкции ОВ в обрастаниях тростника от температуры окружающей среды ( $R=0,53$ ), но она была тесно связана с продукцией эпифитных бактерий ( $R=1,0$ ).

**Выводы.** Наиболее высокую плотность бактериоэпифитона регистрировали в период активной вегетации растений, а также во время их массового отмирания.

Температура окружающей среды умеренно влияла на продукцию бактериоэпифитона, в то время как первичная продукция фитоэпифитона незначительно зависела от этого фактора. В обрастаниях тростника установлена высокая корреляционная связь бактериальной продукции с деструкцией ОВ. Исследования показали, что биомасса бактериоэпифитона, составляющая только 0,008% от массы растений тростника, представляет собой комплекс потенциальных деструкторов высокомолекулярных соединений, содержащихся в макрофитах или образующихся в процессе их разрушения. Высокая скорость деструкции ОВ отмирающего фитоэпифитона и частей еще вегетирующего растения обеспечивается высоким содержанием в обрастаниях специфических групп микроорганизмов: углеводородокисляющих, составляющих в среднем 0,127% от общей численности бактерий, и разрушающих клетчатку – до 0,221% в период максимального их развития. Таким образом, эпифитные бактерии являются разнообразным по своей трофической направленности сообществом, утилизирующим органические вещества в прибрежной зоне, постоянно действующим фактором самоочищения в этой части водохранилища от загрязнений растительного происхождения.

### Литература

1. Буторин А.Н. Активность микрофлоры в поверхностном слое донных отложений озер Северо-Двинской системы // Информ. Бюлл. – 1984. – № 64. – С. 3-5.
2. Ляшенко Г.Ф. Высшая водная растительность Рыбинского водохранилища. Автореф. дис. ... канд. биол. наук. – СПб, 1995. – 24 с.
3. Папченков В.Г. Степень зарастания Рыбинского водохранилища и продуктивность его растительного покрова // Биология внутренних вод. – 2013. – № 1. – С. 24-31.
4. Романенко В.И., Кузнецов С.И. Экология микроорганизмов пресных водоемов. Лабораторное руководство. – Л.: Наука, 1974. – 194 с.
5. Fischer H., Pusch M. Comparison of bacterial production in sediments, epiphyton and the pelagic zone of lowland river // Freshw. Biol. – 2001. – V. 46. – P. 1335-1348.
6. Porter R.G., Feig Y.S. The use of DAPI for identification and counting of aquatic microflora // Limnol. Oceanogr. – 1980. – V. 25. – P. 943-948.
7. Rogers K.H., Breen C.M. Decomposition of *Potamogeton crispus* L.: the effect of drying on the pattern of mass and nutrient loss // Aquat. Bot. – 1982. – V. 12. – P. 1-12.

## ВНУТРИВОДОЕМНЫЙ КРУГОВОРОТ ФОСФОРА В КРУПНЫХ ОЗЕРАХ СЕВЕРО-ЗАПАДА РОССИИ

Рыжаков А.В.

*Институт водных проблем Севера КНЦ РАН, г. Петрозаводск, Россия*

*e-mail: ryzhakov@nwpi.krc.karelia.ru*

**Аннотация.** Определены скорости регенерации неорганического фосфора и активность щелочной и кислотной фосфатаз в Ладожском и Онежском озерах. Скорость оборота фосфора в эвтрофной зоне этих озер составляет от 1 до 4 часов.

**Ключевые слова:** щелочная и кислотная фосфатазы, формы фосфора, оборот фосфора, Онежское озеро, Ладожское озеро

## PHOSPHORUS CYCLE IN LARGE LAKES IN THE NORTH-WEST OF RUSSIA

A.V.Ryzhakov

*Northern Water Problems Institute, Karelian Research Center RAS, Petrozavodsk, Russia*

*e-mail: ryzhakov@nwpi.krc.karelia.ru*

**Abstract.** The rates of inorganic phosphorus regeneration and activity of alkaline and acid phosphates in the Ladoga lake and Onego lake were estimated. The time of phosphorus circulation in the euphotic zone these lakes was 1–4 hs.

**Keywords:** alkaline and acid phosphatase, form of phosphorus, phosphorus turnover, Onego lake, Ladoga lake

Знание закономерностей круговорота фосфора необходимо для решения ряда задач по снижению уровня трофии водных объектов и сохранению природного качества их вод. Принято выделять две основные составляющие круговорота этого биогенного элемента в водных экосистемах – геологическую и биологическую [7]. В первом случае учитывается наземный круговорот, который обогащает водные объекты фосфором за счет выноса с территории суши и аккумуляция его донными отложениями. Это так называемый «медленный» или «большой» круговорот. Вторая составляющая – это «быстрый» или «малый» круговорот. Он подразумевает поступление фосфора в живые организмы, участие его в образовании органического вещества и возвращение его в окружающую среду вместе с продуктами метаболизма или с отмершими организмами, а также поступление этого биогенного элемента в водоемы в результате антропогенного воздействия.

Ранее в работе [5] на примере разнотипных озер Карелии были установлены основные формы соединений фосфора, присутствующие в водоемах гумидной зоны (растворенный и взвешенный, минеральный и органический, железосвязанный). Однако не все они в равной степени способны участвовать в круговороте этого биогенного элемента. Наиболее важными с этой точки зрения являются минеральный и органический фосфор, как наиболее лабильные компоненты. Для вовлечения в круговорот таких форм фосфора, как взвешенная или железосвязанная, они должны сначала перейти в свободную растворенную (диссоциированную) форму, что не всегда возможно в естественных условиях. Указывалось, например, что фосфор торфов и гумусовых веществ чрезвычайно устойчив к микробному разложению, и это связывают с образованием его комплексных соединений с органическими веществами природных вод [3]. Поэтому круговорот фосфора в основном сводится к взаимопревращению его растворенных минеральной и органической форм [6].

Именно минеральный фосфор наиболее легко усваивается водными организмами. Органическую форму можно рассматривать как «резервную». В случае возникновения дефицита этого биогенного элемента включаются биохимические механизмы превращения органического фосфора в минеральный под действием специфических ферментов – щелочной и кислотной фосфатаз (имеют различный оптимум pH). Поэтому измерение активности этих ферментов позволяет сравнивать скорости преобразования ОВ

в продукционно-деструкционных процессах в результате высвобождения минерального фосфора [1, 2].

В представленной статье исследована общая щелочная и кислотная фосфатазная активность (ЩФА и КФА) и скорость оборота фосфора на глубоководных станциях крупных озер – Ладожском (северная часть) и Онежском (центральная часть) весной (июнь), летом (август) и осенью (октябрь, ноябрь) 2014 г. Для исследования отбирались интегральные пробы (с интервалом 5 м) эпилимниона и гиполимниона. Географические координаты станций и глубина составляли N 61° 33' 32" E 30° 49' 25", 102 м для Ладожского и N 61° 37' 25" E 35° 22' 03", 73 м – для Онежского озер. Определение активности фосфатаз проводили по методу [1] с использованием пара-нитрофенилфосфата в качестве субстрата.

В таблице представлены результаты работы, включающие, в частности, важнейшие количественные характеристики круговорота фосфора - общую ЩФА и КФА и время минерализации (оборота)  $P_{орг}$ . Общая ЩФА для выбранных нами объектов исследования в среднем составляет около 0,13 в эпилимнионе и 0,05 мкМР л<sup>-1</sup> час<sup>-1</sup> в гиполимнионе. Что касается скорости минерализации  $P_{орг}$ , то для Ладожского и Онежского озер она составляет от 2 до 4 (в среднем 3) часов в поверхностном и 3–9 (в среднем 5) часов в гиполимнионе.

В целом полученные нами результаты по скорости оборота фосфора соответствует литературным данным полученным Риглером с использованием радиоактивного изотопа <sup>32</sup>P *in situ* непосредственно в озерах. По его данным минерализация небольших количеств  $P_{орг}$  в озерах осуществляется очень быстро – от нескольких минут до нескольких часов. Этим же методом было определено время оборота фосфора в Ивановском и Угличском водохранилищах, которое оказалось в пределах 1–14 суток, а содержание фосфора общего в этих водоемах достигало 85 мкг/л [4]. Данные концентрации соизмеримы с содержанием  $P_{общ}$  в морских водах и значительно превышают его содержание в Ладожском и Онежском озерах.

Так как процесс первичной продукции (новообразование ОВ) сопровождается превращением  $P_{мин}$  в  $P_{орг}$ , а обратный переход с участием фосфатаз происходит в результате жизнедеятельности и гибели водных организмов, то круговорот фосфора в природных водах неразрывно связан с продукционно-деструкционными процессами. Если говорить о круговороте этого биогенного элемента в водоемах гумидной зоны, то при сохранении общих закономерностей, здесь нужно выделить ряд особенностей, обусловленных химическим составом их вод. С одной стороны, благодаря большому количеству аллохтонного ОВ, представленному в основном гумусовыми веществами, значительная часть фосфора представлена взвешенной и железосвязанной формами, которые значительно труднее включаются в этот круговорот и в новообразование ОВ, чем минеральный фосфор. С другой стороны,  $P_{орг}$  находящийся в составе с соединениями железа и компонентами аллохтонного ОВ, сложнее минерализуется, чем растворенные соединения органического фосфора. Присутствие детрита в водоемах увеличивает поток неразложившегося фосфора в донные отложения, что является важным фактором вторичного эвтрофирования.

Судя по полученным нами кинетическим данным по скорости оборота фосфора (2–6 ч) в пресноводных водоемах гумидной зоны,  $P_{мин}$  является очень нестабильным компонентом. Его оборачиваемость составляет несколько раз в сутки, а концентрация поддерживается на низком уровне.

### Литература

1. Агатова А.И., Лапина Н.М. Оценка скоростей трансформации органического вещества и регенерации биогенных элементов в Беринговом море // Известия Академии наук. Серия биологическая. – 1994. – Вып. 2. – С. 278-289.
2. Агатова А.И. Биохимические подходы к оценке продуктивности вод Мирового океана // Труды ВНИРО. – 2014. – Т.152. – С. 15-40.

3. Баранов Е.Е. Трансформация соединений фосфора в водных системах на примере водоемов Волжского бассейна // Самарская лука: проблемы региональной и глобальной экологии. – 2013. – Т.23. – № 3. – С. 160-166.
4. Былинкина А.А. Особенности круговорота фосфора в водохранилищах Волги и проблема эвтрофирования // Водные ресурсы. – 1989. – Вып.6. – С. 62-69.
5. Рыжаков А.В., Зобкова М.В., Лозовик П.А. Особенности содержания и распределения форм фосфора в водоемах гумидной зоны // Тр. КарНЦ РАН. – 2016. – Вып. 9. – С. 33-45. – DOI: 10.17076/lim304.
6. Хупер Ф., Происхождение и судьба органических соединений фосфора в водных системах. В кн. «Фосфор в окружающей среде». – Москва: Мир, 1977. – С. 217-231.
7. Эволюция круговорота фосфора и эвтрофирование природных вод. / Под ред. К.Я. Кондратьева и И.С. Коплан-Дикс. – Л.: Наука, 1988. – 204 с.

Таблица – Количественные характеристики круговорота фосфора в выбранных объектах

Озеро*	Сезон	Горизонт**	Общая ЩФА, мкМ Р ч <sup>-1</sup> л <sup>-1</sup>	Общая КФА, мкМР ч <sup>-1</sup> л <sup>-1</sup>	Время минерализации Рорг, ч	Рмин, мкг/л	Робщ, мкг/л
Л	весна	э	0,19	0,14	2	6	12
Л	весна	г	0,05	0,06	3,3	6	12
Л	лето	э	0,14	0,1	3,2	0	14
Л	лето	г	0,08	0,05	5,9	0	14
Л	осень	э	-	-	-	1	11
Л	осень	г	0,08	0,05	4,2	1	11
О	весна	э	0,07	0,06	3,1	0	7
О	весна	г	0,04	0,04	4,4	1	6
О	лето	э	0,06	0,03	3,8	0	7
О	лето	г	0,03	0,01	9	0	7
О	осень	э	0,17	0,12	1,1	1	7
О	осень	г	0,03	0,02	3,8	1	5

\* – Л – Ладожское, О – Онежское; \*\* – э – эпилимнион, г – гипolimнион, - – отсутствие данных



## ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО ОЗЁРНЫХ ВОД ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

Савченко Н.В.<sup>1</sup>, Сайдакова Л.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Новосибирский государственный аграрный университет, г. Новосибирск, Россия

<sup>2</sup> Новосибирский институт повышения квалификации и переподготовки работников образования, г. Новосибирск, Россия

*e-mail: savchenkonv52@mail.ru*

**Аннотация.** Определены количественные характеристики, качественные составляющие компоненты и дифференциация растворённого органического вещества озёрных вод. Установлены временные и пространственные закономерности динамики органического вещества, факторы и процессы его определяющие.

**Ключевые слова:** озёра, автохтонное и аллохтонное органическое вещество, гумификация, окисляемость, концентрация, минерализация, динамика, распределение

## ORGANIC MATTER IN LAKE WATERS OF WEST SIBERIA

Savchenko N.V.<sup>1</sup> Saydakova L.A.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Novosibirsk State Agrarian University, Novosibirsk, Russia*

<sup>2</sup> *Novosibirsk Teachers' Professional Re-Training Institute, Novosibirsk, Russia*

*e-mail: savchenkonv52@mail.ru*

**Abstract.** Quantitative characteristics, qualitative components and differentiation of dissolved organic matter of lake waters are determined. The temporal and spatial regularities of organic matter dynamics as well as the main factors and processes are found.

**Keywords:** lakes, autochthonous and allochthonous organic matter, humification, oxidizability, concentration, mineralization, dynamics

Химический состав поверхностных вод формируется в результате взаимодействия большого комплекса физико-географических, биохимических и физических процессов, протекающих как в самом водоёме, так и на его водосборе. Множественность определяющих факторов порождает разнообразие озёрных вод не только по основному гидрохимическому составу, но и по содержанию и качественной характеристике органического вещества (ОВ).

Для оценки ОВ (количества, качества, дифференциации, динамики) в воде озёр в полевых условиях определялись такие косвенные показатели, как бихроматная и перманганатная окисляемость (БО и ПО). В последующем, по их количественным значениям и с помощью переводных коэффициентов О.А. Алёкина [1], произведены расчёты и перерасчёты содержания органического углерода ( $C_{орг}$ ), а также кислородного эквивалента (КЭ), общей суммы ОВ ( $\Sigma_{ОВ}$ ), его стойкость к окислению и степень окисленности (табл. 1).

Загруженность озёр Западной Сибири ОВ характеризуется широкими пределами [2, 3]. Даже в границах какой-либо одной озёрной системы или одного озёрного района его значения заметно варьируют в пределах олиго-, мезо- и полигумозной гумификации. Так, в территориально-региональном направлении, самые высокие показатели  $C_{орг}$  характерны для водоёмов Вахского, Кондинского, Среднеобского, Нижнетобольского, а также северных окраин Верхнетобольского, Ишимского, Среднеиртышского, Чано-Барабинского озёрных районов. В зональном разрезе его наибольшие среднемноголетние значения возрастают с 17,8 мг С/л в озёрных районах средней тайги до 31,6 в северной лесостепи (табл. 1). В свою очередь, внутри указанных районов и ландшафтных зон, наибольшие значения ОВ наблюдаются в конечных водоёмах озёрно-речных, древне ложбинных и межгрядных долин стока, которые аккумулируют биосток с обширной водосборной площади. Абсолютными рекордистами в этом отношении являются приустьевые и приточные озёра в бассейнах левых (рр. Бол. Тап, Юконда, Мулымья) и правых притоков (рр. Кума, Канда) среднего течения р. Конды, правых притоков р. Оми (бассейны рек Изес, Кама, Ича), среднего и нижнего течения р. Ваха. Хотя различия в

максимальных концентрациях  $C_{ОРГ}$ . здесь варьируют в очень узких пределах (0,2 – 1,6 мг/л), но его абсолютные среднемноголетние количественные значения достигают 69 – 71 мг С/л.

Ещё более впечатляющие концентрации  $C_{ОРГ}$ . характерны для сильно минерализованных озёр лесостепи и степи, где его показатели достигали, соответственно, 147 и 164 мг С/л (табл. 1). Это в 5–8 раз выше, чем в пресноводных водоёмах этих же территорий!

Таким образом, в территориальной дифференциации ОВ можно отметить две основные закономерности:

1. Рост содержания ОВ в направлении от пресноводных озёр тундры (2,75 мг С/л) к водоёмам лесостепи (31,6 мг С/л). Очевидно, что это связано с адекватными зональными изменениями радиационно-климатических и почвенно-биотических условий, определяющих, с одной стороны, продуктивность и БИК сухоходных частей ландшафтов, а с другой, биопродуктивность самих лимнионов.

2. Чрезмерно высокая концентрация ОВ во всех сильноминерализованных лесостепных и степных озёрах, обусловленная сочетающимся влиянием двух факторов: радиационно-климатических условий, благоприятных для продукции альгофлоры и высокой концентрации в воде ионов хлора, резко лимитирующего микробиологическую деструкцию ОВ.

Для определения природы органического вещества используют не только косвенные показатели, такие как ПО и БО, но и их разнообразные соотношения, в том числе и с  $C_{ОРГ}$ . (табл. 1). ПО свидетельствует о наличии в составе ОВ сравнительно легкоразлагаемых его компонентов, чаще автохтонного (планктоногенного) происхождения. Напротив, величина БО указывает на содержание в воде трудноразлагаемой органики и преимущественно аллахтонного (терригенного) генезиса. Закономерно, что средние значения обоих показателей заметно возрастают, соответственно, от 2,6 и 7,3 мгО/л в озёрах зоны тундры до 31,2 и 44,3 - в степной зоне при некотором их скачке в водоёмах южных окраин подзоны южной тайги и северной периферии лесостепи. Наивысшие их показатели характерны для солёных озёр лесостепи и степи (табл. 1). В целом значения ПО и БО на большей части Западной Сибири (от средней тайги до степи) в количественном отношении значительно выше таковых, чем на европейской территории России, что подтверждается многочисленными материалами С.П. Китаева [4] и В.Г. Дробковой с соавторами [5]. Напротив, от зоны тундры до средней тайги, они имеют существенно меньшие значения, чем в озёрах этих же зон европейской части страны. Очевидно, что данная тенденция обусловлена более экстремальными (континентальными) радиационно-климатическими условиями и значительно большей степенью криогенности и заболоченности Западно-Сибирской субарктики, оказывающих лимитирующее влияние на автохтонную биопродуктивность озёр. Сказанное выше подтверждается также данными отношения ПО от БО (табл. 1): на всей территории тундры, лесотундры и северной тайги средние значения ПО от БО варьируют в пределах 17,1–35,6 % и указывают на незначительную долю автохтонной органики в общем количестве ОВ водоёмов. Однако, начиная от средней тайги и к степи, автохтонное продуцирование озёр начинает расти и, даже, становится доминирующим в большинстве водоёмов (преимущественно у пресноводных и бессточных). Исключение составляют лишь сильно минерализованные озёра степи и лесостепи, где эти отношения снижаются до величин, сопоставимых со значениями в озёрах лесотундры.

Важной характеристикой ОВ озёрных вод является кислородный эквивалент (КЭ), который определяется отношением кислорода БО к органическому углероду (табл. 1). Известно, что для ОВ углеводного типа КЭ равен 2,67 в расчёте на 1 мг углерода глюкозы [6]. Величина КЭ в воде озёр тундры, лесотундры, северной тайги и степи чуть меньше, чем в глюкозе, что характерно для приточных вод весенне-паводочного периода. В средне- и южнотаёжных, лесостепных, а также в минерализованных озёрах степных

регионов КЭ составляет 2,67. Следовательно, ОВ озёрных вод Западной Сибири всегда и много содержит трудно окисляемых гумусовых веществ, среди которых доминируют гуминовые и фульвокислоты. Обе эти кислоты характерны для терригенного гумуса, они не содержатся в живых растительных и животных тканях. Соотношение между ними в разных торфах и почвах неодинаково. К примеру, в чернозёмах степи преобладают гуминовые кислоты, а в подзолистых почвах и торфяниках тундры, лесотундры и тайги больше фульвокислот [7]. Природные воды, соприкасаясь с такими почвами и торфами, вымывают из них часть этих кислот, других промежуточных продуктов распада и гумификации. Особенно легко этот процесс протекает в таёжных и болотных почвах, поглощающий комплекс которых насыщен водородом, поэтому в озёрных водах на всей этой территории из всей суммы растворённых веществ на долю органических приходится от 33,7 до 72,8% (табл. 1). Неслучайно, в этих же водоёмах, средняя цветность воды по *Pt* – *Co* шкале варьирует соответственно от 8–136 до 114–336°, а у дна может достигать 2300°!

Наличие этих и иных трудно окисляемых ОВ в озёрных водах подтверждается показателями их стойкости к окислению (БО/ПО) и степени окисленности (ПО/С *орг.*). Так, в водоёмах тундры, лесотундры и северной тайги степень их окисленности всегда меньше 1, а пределы стойкости к окислению высокие и составляют в среднем 2,81 – 5,84. Следовательно, ещё раз, наряду с малой долей ПО от БО, подтверждается факт доминирования в озёрных водах указанного субрегиона (как, впрочем, и в солёных степных) ОВ терригенного генезиса.

В среднетаёжных и южнотаёжных озёрах, и, особенно, в пресноводно-степных, прослеживаются аналогичные закономерности: синхронно росту доли ПО от БО растёт степень окисленности ОВ (от 1,56 до 1,88) и, соответственно, снижается его стойкость к окислению (с 1,71 до 1,42). В данном случае это повторное свидетельство о преобладающей роли автохтонной органики в общей сумме ОВ (табл. 1).

И, наконец, лесостепной субрегион Западной Сибири по природе и генезису ОВ озёрных вод в северных перифериях характеризуется аллахтонными тенденциями, а в южной – автохтонными.

Тем не менее, следует иметь в виду, что автохтонное органообразование в озёрных водах любой ландшафтной зоны обусловлено непрерывно и одновременно протекающими процессами синтеза первичного ОВ и его разложения. Первичное ОВ, в котором преобладает пектиново-протеидный и углеводный комплексы, образуется альгофлорой, водопогруженными макрофитами, хемосинтезирующими бактериями. В последующем, через цепи питания зоогидрофауны и под влиянием жизнедеятельности аэробных и анаэробных микроорганизмов, первичное ОВ подвергается процессам регенерации и минерализации, без которых невозможно питание гидрофлоры и новообразование ОВ.

Охарактеризованная выше природа ОВ и его территориальная дифференциация не является абсолютной аксиомой для всех типов озёр. Основные её зональные черты справедливы лишь для водоёмов, расположенных на сравнительно дренированных территориях. В то же время, в каждой ландшафтной зоне, количественные и качественные характеристики ОВ зачастую нивелируются азональными (геолого-геоморфологическими) и локальными (морфолимническими) факторами. К примеру, если аллахтонный характер ОВ таёжных озёр обычно обусловлен интенсивным притоком гумусированных вод с широко распространённых здесь болот, торфяников и подзолистых почв, то в южнолесостепных и степных это предопределяется ещё и геолого-геоморфологическими факторами: широким распространением в данном топорегионе гривного рельефа и древних ложбин стока. Если гривы напрямую поставляют терригенное ОВ со своих чернозёмосодержащих склонов, то по ложбинам стока оно вымывается как из почв склонов, так и дополнительно приносится из более северных регионов (в том числе и из заболоченных лесостепных и, даже, из подтаёжных [2]).

В территориально-сезонной динамике ОВ озёр разных ландшафтных зон также прослеживаются определённые закономерности. Во время паводка (июнь, начало июля – в тундре; май, июнь – в тайге; апрель, май – в степи и лесостепи) оба показателя окисляемости довольно высоки и обусловлены повышенным выносом с водосборов взвешенных (ВОВ) и растворённых (РОВ) органических веществ. Доля легкоокисляемой фракции органики к общему её содержанию в этот период во всех озёрах незначительная: от 6 до 7% – в степи и до 17–21% – в тайге и тундре. Для летне-осеннего периода характерно относительное увеличение ПО. Оно обусловлено процессами накопления ОВ автохтонного происхождения. Наиболее заметный рост доли ПО от БО происходит с июля по сентябрь, в особенности в водоёмах средней, южной тайги и в пресноводных озёрах лесостепи и степи. В зимний период ПО относительно низкая и значение ПО от БО для большинства пресных озёр находится преимущественно в пределах 0,4–4,6 %. В количественной динамике органического углерода прослеживаются те же сезонные тенденции, что в ПО и БО (рис. 1).

Несколько своеобразно характеризуется сезонная динамика ОВ в солёных озёрах лесостепи и степи. В конце марта, апреле, начале мая, когда происходит интенсивное снеготаяние, со стоком в водоёмы поступает, *во-первых*, много аллахтонной органики, а *во-вторых*, питательных минеральных и биогенных элементов. Поступление первых ведёт к росту БО, а вторые, на фоне быстрого удлинения продолжительности светового дня, активизируют развитие альгофлоры и, соответственно, увеличение значений ПО. Однако доля ПО от БО остаётся крайне низкой. Например, в озере Атаичье она варьирует в пределах 3,2–6,0%, что свидетельствует об абсолютном доминировании в воде трудноокисляемых ОВ. В июне, в связи с резким сокращением стока с водосборов, БО начинает снижаться, а тенденция роста ПО сохраняется. В середине лета (июль – начало августа), в связи с аридизацией погодных условий и снижением уровня лимнионов, значения ПО и БО достигают своих минимальных значений. Хотя величина ПО от БО в это время возрастает до 15–22% и указывает на рост доли автохтонной органики, однако, по-прежнему, в солёных озёрах доминирует аллахтонное ОВ. В августе и сентябре, на фоне оптимальных радиационно-климатических условий, величины ПО и БО достигают своих максимальных внутригодовых значений. В октябре, в связи со снижением температуры воды при одновременном некотором росте атмосферных осадков, оба показателя уменьшаются: ПО сравнительно быстро, а БО более медленно. Зимой ПО и БО имеют наименьшие внутригодовые показатели.

В динамике органического углерода солёных озёр в целом прослеживаются аналогичные тенденции, но имеются и принципиальные отличия: наибольшие его концентрации характерны для зимне-весеннего и осенне-зимнего периодов, а наименьшие – для летнего. Очевидно, что летом, в условиях сочетания сравнительно высокой температуры воды и хорошей её насыщенности растворённым кислородом, аэробная деятельность микроорганизмов способствует лучшей деструкции ОВ. Зимой, в условиях максимальных значений минерализации в целом и ионов хлора в частности, низкой температуры воды (до - 4° С) и почти полного отсутствия растворённого кислорода, деструктивная деятельность микроорганизмов, в том числе и анаэробных, крайне замедлена. Поэтому большая часть органической массы отмерших и слабо деструктированных фито- и зоофильных организмов сохраняется в озёрах до момента вскрытия их ледяного покрова. Сезонная динамика ОВ солёных озёр не всегда характеризуется отмеченными выше особенностями. Так, водоёмы конечного стока – оз. Кулундинское, Кучукское, Бол. Топольное, Горькое-Перешеечное, Горькое, расположенные в долинах древнего стока (Кулундинской, Бурлинской, Касмалинской, Барнаульской) территории Кулундинского озёрного района, обычно характеризуются теми же тенденциями внутригодового хода ОВ, что и пресноводные озёра.

В заключении следует отметить, что в формировании ОВ многих озёр существенную роль играют антропогенные факторы. В частности, во всех озёрах

антропогенного генезиса, либо в естественных водоёмах, которые находятся в зоне непосредственного влияния какого-либо негативного антропогенного фактора, содержание органических веществ, в сравнении с фоновыми показателями, всегда выше. Обусловлено это тем, что по мере загрязнения озёр увеличивается доля легко окисляемого органического вещества. Эта тенденция прослеживается во всех ландшафтных зонах. Лишь в озёрах степи, в сравнении с фоновыми показателями, доля ПО от БО не повысилась, а снизилась на 15,6% [2].

Мы полагаем, что это обусловлено лишь одной причиной – резким спадом агропромышленного производства: сокращением доли пашни, количества вносимых органических и минеральных удобрений, уменьшением поголовья сельскохозяйственных животных, свёртыванием мелиоративно-осушительных работ, и, как следствие всего этого, снижением смыва и дефляции терригенного материала в озёра. Напротив, в других ландшафтных зонах, в течение длительного периода времени – уже около 60 лет – природа находится под интенсивным воздействием нефтегазового и лесного комплексов, которое не снижалось даже в 90-е годы XX века. Говоря об экологических проблемах Обского тундрово-таёжного бассейна, следует отметить, что мало найдётся районов даже в масштабах всех континентов, которые бы осваивались современной техникой в столь бурном темпе. Разведочное и эксплуатационное бурение скважин, прокладка сборных и магистральных трубопроводов, возрастающее в связи с этим строительство дорог, обустройство вахтовых посёлков, разработка древесины, интенсивное движение транспорта и многое другое приводят к отторжению значительной части земельного фонда, механическим нарушениям ландшафтов, химическому, тепловому и шумовому загрязнению, замене коренных экосистем производными. Всё это не могло не сказаться и на повышении концентрации в озёрах ОБ (табл. 2), которое резко изменяет их трофический статус не только в сторону эвтрофии, но и всё чаще к дистрофии [2, 3].

Органические вещества озёрных вод имеют большое геохимическое, медико-биологическое и геоэкологическое значение. Заключается оно в том, что содержащиеся в нём гумусовые кислоты играют важную роль в формировании состава этих вод. Обладая сильной кислотностью, они наряду с двуокисью углерода, придают воде свойства агрессивности к карбонатным и, даже, изверженным горным породам. Гумусовые кислоты обладают также способностью образовывать комплексные соединения с различными металлами, в особенности с тяжёлыми. Такие соединения (металлоорганические комплексы), служат одной из главных форм переноса (миграции) многих элементов и представляют собой наиболее легко усваиваемую форму питания растений микроэлементами. Соответственно, они оказывают как негативное, так и позитивное влияние на организм человека и домашних животных [1–3].

Из сказанного выше становится понятным необходимость картографирования ОБ озёрных вод Западной Сибири, ибо, как это уже неоднократно отмечалось, большая часть данного региона продолжает наращивать темпы экономического развития на фоне одновременного роста численности населения. Совершенно очевидно, что предлагаемые нами картосхемы [3] будут иметь важное прикладное значение для решения медико-геохимических и экологических задач. Учитывая быстрое освоение подобных ландшафтов, такие картосхемы позволят не только установить распространение ОБ, но и продолжить изучение его состава, зависимость от типа ландшафта или характера антропогенной деятельности. Большие задачи в этой связи могут возникнуть и перед фармакологами по изучению влияния растворённого ОБ на организм человека и домашних животных, и в первую очередь на желудочно-кишечную и выделительную системы, которые подвергаются непосредственному воздействию питьевой воды. «Не исключено, что изучение ОБ позволит выявить физиологически активные соединения, пригодные для использования в качестве лечебных средств» [3,60]. Тем более, что подобные исследования уже имеют давний, положительный опыт в томском НИИ курортологии и терапии СО РАН.

Таблица 1 – Состав и содержание органического вещества в озёрах\* разных ландшафтных зон Западной Сибири  
(в числителе – пределы, в знаменателе – средние значения за 1978–2015 годы)

Ландшафтная зона (подзона)	ПО, мг О/л	БО, мг О/л	Сорг., мг С/л	ПО от БО, %	Стойкость ОВ к окислению, БО/ПО	Степень окисленности ОВ, ПО/Сорг	Кислородный эквивалент (КЭ), БО/Сорг.	Доля ОВ от Σи, %	Число изученных озёр
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>	<i>9</i>	<i>10</i>
Гундра	<u>0,4 – 14,0</u> 2,6	<u>1,8 – 29,0</u> 7,3	<u>0,7 – 10,9</u> 2,75	<u>22,2 – 48,3</u> 35,6	<u>2,1 - 4,5</u> 2,81	<u>0,6 – 1,3</u> 0,95	2,65	12,6	581
Лесотундра	<u>2,0 – 6,2</u> 5,0	<u>8,0 – 64,0</u> 29,2	<u>3,0 – 24,0</u> 11,0	<u>9,7 - 25,0</u> 17,1	<u>4,0 – 10,3</u> 5,84	<u>0,3 – 0,7</u> 0,45	2,65	33,7	115
Северная тайга	<u>0,8 – 13,6</u> 8,0	<u>2,2 – 62,3</u> 30,6	<u>0,8 – 23,4</u> 11,5	<u>21,8 - 36,4</u> 26,1	<u>2,8 – 4,6</u> 3,82	<u>0,6 - 1,0</u> 0,7	2,66	44,7	269
Средняя тайга	<u>3,2 – 122,0</u> 27,7	<u>9,3 – 167,2</u> 47,5	<u>3,5 – 62,7</u> 17,8	<u>34,4 – 73,0</u> 58,3	<u>1,4 – 2,9</u> 1,71	<u>0,9 – 1,9</u> 1,56	2,67	65,9	82
Южная тайга	<u>3,9 – 131,4</u> 37,2	<u>11,2 – 170,3</u> 56,1	<u>4,2 – 63,9</u> 21,0	<u>34,8 – 77,2</u> 66,3	<u>1,3 – 2,9</u> 1,51	<u>0,9 – 2,1</u> 1,77	2,67	72,8	125
Лесостепь**	<u>1,8 – 130,9</u> 29,4	<u>27,3 – 258,7</u> 84,3	<u>10,2 – 97,0</u> 31,6	<u>6,6 – 50,6</u> 34,9	<u>2,0 – 15,2</u> 2,87	<u>0,2 – 1,3</u> 0,93	2,67	7,9	151
	<u>22,6 – 124,7</u> 67,6	<u>113,4 – 739,7</u> 391,8	<u>42,5 – 277,4</u> 146,9	<u>16,9 – 19,9</u> 17,3	<u>5,0 - 5,9</u> 5,79	<u>0,4 – 0,5</u> 0,46	2,67	3,0	48
Степь**	<u>1,2 – 161,6</u> 31,2	<u>11,5 – 138,1</u> 44,3	<u>4,3 – 51,8</u> 16,6	<u>10,4 – 117,0</u> 70,4	<u>0,9 – 9,6</u> 1,42	<u>0,3 – 3,1</u> 1,88	2,66	1,8	38
	<u>15,5 – 138,7</u> 66,9	<u>117,0 – 784,2</u> 437,9	<u>43,9 – 294,1</u> 164,2	<u>13,2 – 17,7</u> 15,3	<u>5,7 – 7,5</u> 6,55	<u>0,4 – 0,5</u> 0,41	2,67	1,1	20

Примечания. \* – данные лишь по озёрам, расположенных вне сферы прямого влияния загрязняющих антропогенных факторов;

\*\* – верхняя строка – данные по пресным и солоноватым озёрам, нижняя – по сильно минерализованным (солёным и рассольным)

Таблица 2 – Фоновые и антропогенные значения доли ПО от БО в разнорельефных озёрах Западной Сибири

Ландшафтная зона	Доля ПО от БО, %		
	Естественный фон	Антропогенный фон	Динамика
Тундра	35,6	64,9	+ 29,3
Лесотундра	17,1	61,6	+ 44,5
Северная тайга	26,1	82,2	+ 56,1
Средняя тайга	58,3	74,9	+ 16,6
Южная тайга	66,3	77,5	+ 11,2
Лесостепь	34,9	70,4	+ 35,5
Степь	70,4	54,8	- 15,6

### Литература

1. Алёкин О. А. Основы гидрохимии. – Л.: Гидрометеиздат, 1970. – 444 с.
2. Савченко Н. В. О Факторно-пространственная дифференциация и динамика органического вещества озёрных вод Западной Сибири // Фундаментальные и прикладные науки сегодня. Fundamental and applied sciences today VI. North Charleston, USA, 2015. – С. 34-48.
3. Савченко Н. В. Гидрохимическое состояние озёр низменных равнин северной Евразии (на примере Западной Сибири). – Новосибирск, 2004. – 92 с. – Деп. в ВИНТИ, № 1266 – В 2004.
4. Китаев С. П. Экологические основы биопродуктивности озёр разных природных зон. – М.: Наука, 1984. – 207 с.
5. Драбкова В. Г., Беляков В. П., Денисова И. А. и др. Закономерности формирования экосистем тундровых озёр и их изменение под влиянием антропогенного воздействия // Особенности структуры экосистем озёр Крайнего Севера. – СПб.: Наука, 1994. – С. 242-248.
6. Николаева Е. Н., Скопинцев Б. А. Бихроматная окисляемость в водах рек и озёр Помосковья и крупных рек Советского Союза // Гидрохим. матер. – Л., 1961. – Т. 31. – С. 113-126.
7. Клёнов Б. М. Гумус почв Западной Сибири. – М.: Наука, 1981. – 143 с.

## ГИДРОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭСТУАРИЯ РЕКИ ТУМАННОЙ

Семкин П.Ю., Тищенко П.Я., Павлова Г.Ю., Тищенко П.П., Михайлик Т.А., Сагалаев С.Г.,  
Ходоренко Н.Д., Шкирникова Е.М.

*Тихоокеанский океанологический институт им. В. И. Ильичева ДВО РАН,  
г. Владивосток, Россия*

*e-mail: pahno@poi.dvo.ru*

**Аннотация.** В мае и октябре 2015 г. на 13 станциях исследован эстуарий р. Туманной. Было получены профили температуры, солености, растворенного кислорода, флуоресценции хлорофилла, мутности. Для поверхностного и придонного горизонтов в пробах воды измеряли макрокомпонентный состав, рН, щелочность, соленость, концентрации растворенного кислорода, главных биогенных веществ, растворенного органического углерода и гумусового вещества. Эстуарий является микроприливным с "временем жизни" речных вод около 10 час. Для мая обнаружены "цветение" фитопланктона в верхнем слое эстуария и гипоксические условия в придонном слое. Показано, что эвтрофированные воды р. Туманной могут являться причиной формирования сезонной гипоксии морского биосферного заповедника у о. Фуругельма.

**Ключевые слова:** Эвтрофикация, гипоксия, эстуарий, река Туманная

## HYDROCHEMISTRY STUDY OF THE TUMEN RIVER ESTUARY (JAPAN SEA)

P.Yu. Semkin, P.Ya. Tishchenko, G.Yu. Pavlova, P.P. Tishchenko, T.A. Mikhailik, S.G.  
Sagalaev, N.D. Khodorenko, E.M. Shkirnikova

*Pacific Oceanological Institute FEB RAS, Vladivostok, Russia*

*e-mail: pahno@poi.dvo.ru*

**Abstract.** In May and October 2015, hydrological and hydrochemical parameters of Tumen River estuary were collected at 13 stations. For surface and bottom horizons, the samples of water were analyzed on major ions, salinity, pH, total alkalinity, dissolved oxygen concentration, nutrients (ammonium, nitrite, nitrate, silica, phosphorous), dissolved organic carbon, humic substances, isotopes of  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta\text{D}$ . Flushing time of the given estuary is about ten hours and it is characterized as micro tidal. Phytoplankton bloom occurred in surface layer of the estuary in May. Hydrochemical parameters revealed linear function versus salinity for surface horizon in both seasons. However, almost all parameters revealed essential non-conservative behavior for bottom horizon in May and October, respectively. Non-conservative behavior of hydrochemical parameters in bottom waters was mostly due to the degradation of biomass of the phytoplankton on water/sediment interface. The Tumen River may cause seasonal hypoxia in marine reserve by supplying excess nutrients.

**Keywords:** Eutrophication, hypoxia, estuary, the Tumen River

В 2013 г. была установлена аноксия придонных вод в юго-западной части Дальневосточного морского биосферного заповедника в 23 км северо-восточнее устья р. Туманной [3]. Основной причиной формирования аноксии было разложение диатомовых водорослей. Дальнейшие исследования показали сезонный характер дефицита кислорода в придонном слое во впадине, расположенной между о. Фуругельма и материковым склоном. Одной из возможных причин формирования гипоксии в морском заповеднике является эвтрофикация акватории заповедника водами р. Туманной. В связи с этим в мае и октябре 2015 г. были проведены подробные гидролого-гидрохимические исследования юго-западной части залива Петра Великого (Японское море), которые включали изучение эстуария р. Туманной.

**Объект и методы исследования.** Река Туманная берет начало на плоскогорье Чанбайшань с восточного склона потухшего вулкана Пектусан (41°58.167' С.Ш. 128°10.933' В.Д.). Общая площадь водосбора реки составляет 33000 км<sup>2</sup>. Это самая крупная река в Приморском крае, впадающая в Японское море на западной границе залива Петра Великого, среднегодовой расход реки составляет 215 м<sup>3</sup>/с. На всем протяжении, за исключением последних 17 км до устья, р. Туманная является пограничной рекой между КНДР и КНР. На последнем участке, перед впадением в Японское море (42°17.65' С.Ш. 130°41.783' В.Д.), р. Туманная является пограничной рекой между Россией и КНДР. Благодаря муссонному климату расход реки существенно зависит от сезона. Как правило,



максимальный расход наблюдается летом (рис. 1). Для залива Петра Великого характерны неправильные полусуточные приливные колебания уровня, максимально возможная величина которых составляет 40–50 см, поэтому эстуарий реки Туманной можно рассматривать как микроприливной.

На гидрохимических станциях выполнялось зондирование профилей температуры, солености, растворенного кислорода, флуоресценции хлорофилла и мутности с помощью зонда Rinko-Profilor ASTD102 (JFE Advantech, Япония).

В пробах воды поверхностного и придонного горизонтов в день отбора выполнялись следующие определения: pH, общая щелочность (ТА), концентрация растворенного кислорода, концентрация главных биогенных веществ (растворенный кремний, фосфаты, нитраты, нитриты, аммоний), фильтрация хлорофилла *a*. Пробы на соленость, растворенный органический углерод (РОУ), гумусовое вещество (НС), концентрацию хлорофилла и макрокомпонентный ионный состав анализировали в береговой лаборатории. Параметры карбонатной системы ( $pH_{in situ}$ , DIC – растворенный неорганический углерод,  $pCO_2$  – парциальное давление двуокиси углерода) были рассчитаны, используя измеренные величины pH, щелочности и концентрации гумусового вещества. Определение биогенных веществ было выполнено спектрофотометрическим методом с помощью стандартной процедуры. Содержание РОУ было измерено на анализаторе TOC-VCPN производства Shimadzu. Концентрации макро – ионов были измерены методом ионно-обменной хроматографии на хроматографе LC-20A Shimadzu. Изотопный состав воды определяли с помощью лазерного анализатора Picarro L2130-I, в качестве стандарта использовался стандарт VSMOW-2. Воспроизводимость метода равна 0,1‰ для  $\delta^{18}O$  и 0,5‰ для  $\delta D$ .

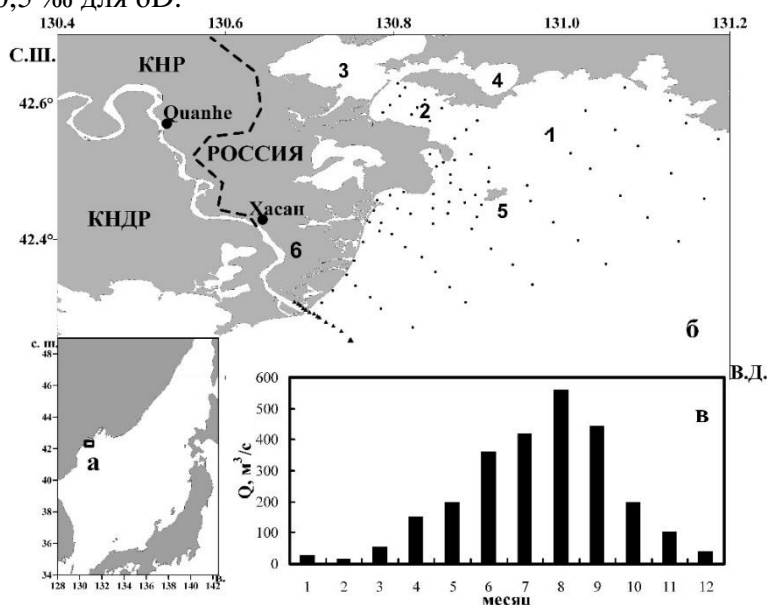


Рис. 1 – а – Японское море, прямоугольником отмечен район исследования; б – треугольниками показано расположение гидрохимических станций, выполненных в эстуарии р. Туманной 18 мая и 22 октября 2015 г.; точками отмечены гидрохимические станции, выполненные в заливе Посьета и прилегающих акваториях. 1 – открытая часть залива Посьета, 2 – б. Рейд Паллада, 3 – б. Экспедиции, 4 – б. Новгородская, 5 – о. Фуругельма, 6 – р. Туманная. Пунктиром показана сухопутная граница между Россией и Китаем; в – среднемесячный расход р. Туманной на основе результатов гидрологической станции в Quanhe [5]

**Результаты и обсуждение.** Основной солевой состав верхнего и среднего течения р. Туманной обусловлен химическим выветриванием вулканических пород (трахит) в верхнем течении и базальтов, содержащих карбонатные минералы, – в среднем течении

реки [4]. Из полученных нами результатов следует, что воды р. Туманной относятся к кальциево-гидрокарбонатному классу (Таблица 1).

Данные табл. 1 показывают высокий уровень эвтрофикации речных вод. Это не удивительно, на период 2002 года в бассейне реки проживало 1,5 млн. жителей КНР, общая численность населения на 2010 год уже составила 2,2 млн. человек. Содержание нитрат ионов превышает 100 мкмоль/л. Столь высокие концентрации нитратов ранее наблюдались для р. Раздольной, которая также входит в пределы РФ из Китая [2]. Для рек Туманной и Раздольной концентрации минеральных форм азота зависят в сильной степени от сезона. Для периода ледостава преимущественной минеральной формой азота является ион аммония [2]. В теплый сезон доминируют нитрат ионы. Следует отметить чрезвычайно высокие концентрации растворенного кремния в реке, достигающие 240 мкмоль/кг. Отчасти, такое высокое содержание кремния может быть обусловлено растворением скелетов речных диатомовых водорослей. Другая причина – высокая интенсивность выветривания силикатных минералов, обусловленная деятельностью железорудной обогатительной фабрики в г. Мусан [7], поскольку частицы минералов со свежей поверхностью, полученной, в результате дробления, подвергаются более интенсивному выветриванию [6].

Таблица 1 – Гидрохимические характеристики нижнего течения воды Туманной для 18 мая и 20 октября 2015 г. (S – соленость (мг/кг), измеренная методом электропроводности;  $\Sigma_n$  – общая минерализация (мг/кг), рассчитанная с помощью соотношения (2);  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  – концентрации (мкмоль/кг) макрокомпонентов; P, Si,  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $NH_4^+$  – концентрации (мкмоль/кг) биогенных веществ;  $\delta^{18}O$ ,  $\delta^2H$  – изотопный состав кислорода и водорода в воде; BB – концентрация (мг/л) взвешенного вещества; pH – pH in situ; TA – общая щелочность (мкмоль/кг); DIC – концентрация (мкмоль/кг) растворенного неорганического углерода;  $O_2$  – концентрация (мкмоль/кг) растворенного кислорода; POY – концентрация (мгС/л) растворенного органического углерода; HS – концентрация (мгС/л) гумусового вещества; Chl – концентрация (мкг/л) хлорофилла *a*)

Дата	S	$\Sigma_n$	$Cl^-$	$SO_4^{2-}$	$Na^+$	$K^+$	$Ca^{2+}$	$Mg^{2+}$
18/05/2015	79	105	298	154	435	45	368	146
20/10/2015	125	178	410	241	643	72	664	239
	P	Si	$NO_2^-$	$NO_3^-$	$NH_4^+$	$\delta^{18}O$	$\delta^2D$	BB
18/05/2015	0,98	158,5	0,37	43,7	1,4	-10,26	-73,3	20
20/10/2015	1,47	240,1	0,87	104,7	4,7	-9,81	-69,37	24
	pH	TA	DIC	p CO <sub>2</sub>	$O_2$	POY	HS	Chl
18/05/2015	8,242	822	792	232	331,2	3,6	2,1	9,6
20/10/2015	7,998	1506	1506	709,5	356,7	4,3	2,6	6,1

Известно, что эстуарий реки является “маргинальным фильтром” для многих растворенных и взвешенных веществ [1]. Однако, эффективность его “работы” зависит от многих факторов, главными из которых, по-видимому, являются “время жизни” пресных вод, расход воды и интенсивность перемешивания морских и речных вод. Эстуарий р. Туманной можно характеризовать как эстуарий с соленым клином. Для такого типа эстуария объемы поступления соленой воды в эстуарную область намного меньше объемов поступления пресной воды. Для среднего расхода воды, равного 215 м<sup>3</sup>/с, величина “времени жизни” равна 7.8 час. При минимальном расходе воды в зимний сезон “время жизни” речной воды увеличивается в 10 раз, т.е. до 3-х суток, в паводок оно сокращается до 2,5 часов. На момент экспедиций расход р. Туманной был 264 м<sup>3</sup>/с для мая и 167 м<sup>3</sup>/с для октября, что соответствует “времени жизни” речных вод в эстуарии 6,3 и

10,0 часов. Для такого короткого “времени жизни” речных вод в эстуарии следует ожидать консервативное поведение всех гидрохимических параметров, поскольку речная вода транзитом проходит эстуарий и впадает в море. Действительно, для поверхностных горизонтов обеих съемок зависимость концентрации растворенных веществ от солености близка к линейной. Однако, в придонных горизонтах майской экспедиции поведение карбонатных параметров, растворенного кислорода, органического углерода и биогенных веществ является существенно неконсервативным (рис. 2, 3).

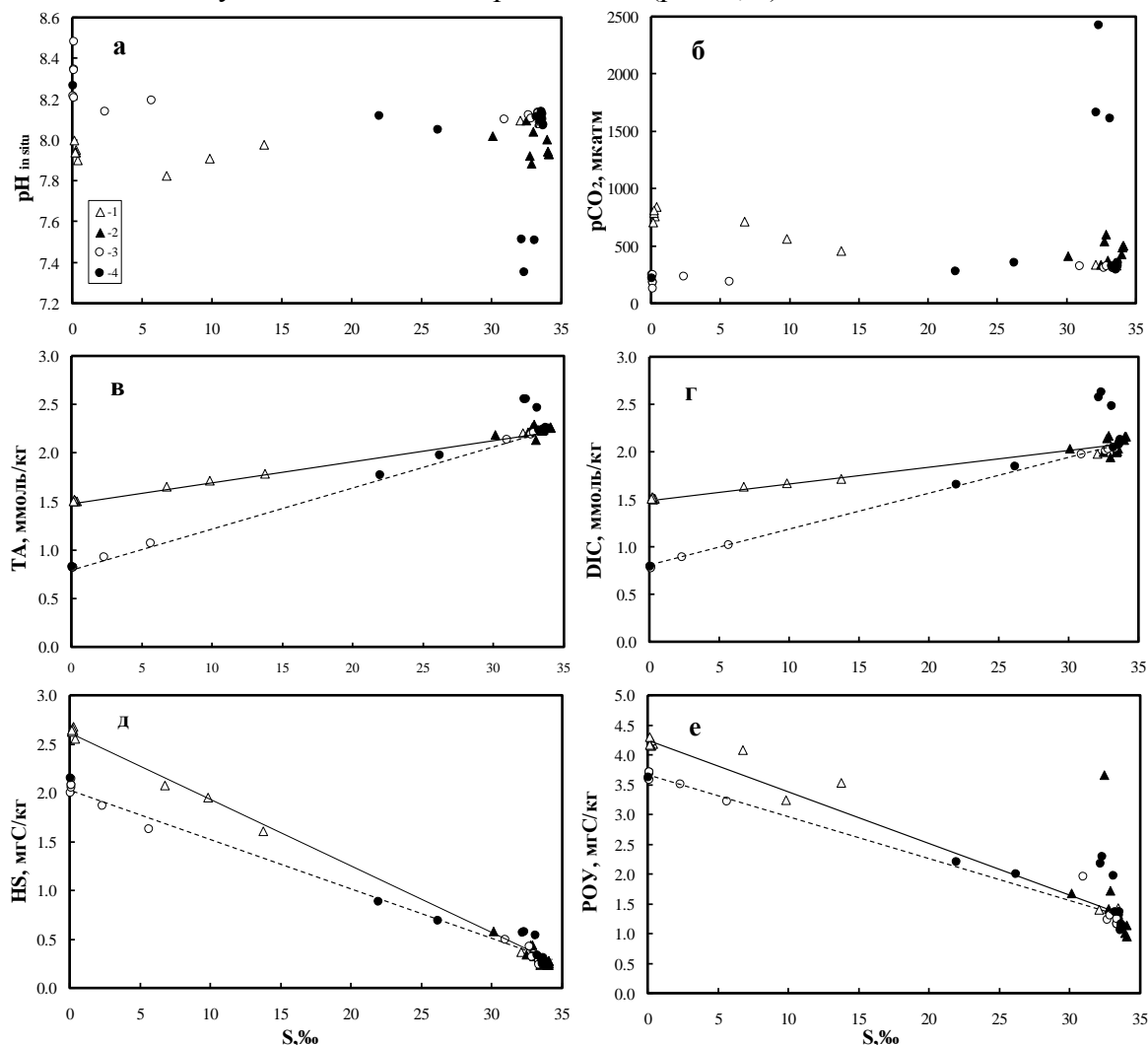


Рис. 2 – Распределение параметров карбонатной системы и растворенного органического углерода в эстуарии р. Туманной, как функция солености: **а** –  $pH_{in situ}$ ; **б** – парциальное давление углекислого газа (мккв); **в** – общая щелочность (ммоль/кг); **г** – растворенный неорганический углерод (DIC) (ммоль/кг); **д** – концентрация гумусового вещества (HS) (мгС/кг); **е** – концентрация растворенного органического углерода (мгС/кг). 1, 3 – поверхностные горизонты; 2, 4 – придонные горизонты. Кружком обозначены результаты измерений, полученные в мае; треугольником обозначены результаты измерений, полученные в октябре 2015 г.

На интенсивность биогеохимических процессов в реке и в эстуарии оказывает влияние направление ветра. В весенне-летний период доминирует южное и юго-восточное направление ветра. Это направление является “нагонным” по отношению к эстуарии р. Туманной и к самой реке, поскольку последние 40 км перед впадением в Японское море река имеет юго-юго-восточное направление. Нагонный ветер вдоль долины реки снижает скорость ее течения. В осенний сезон доминируют ветра северного, северо-западного направления, которые являются “сгонными” по отношению к речным водам. В этом случае скорость реки увеличивается. Несмотря на большой расход реки, в мае

наблюдается меньшая мутность речных вод, более высокая концентрация хлорофилла, высокие значения рН и низкие значения рСО<sub>2</sub> (таблица 1). Эти физические процессы интенсифицируют фотосинтез – рН возрастает, концентрации биогенных веществ в реке уменьшаются.

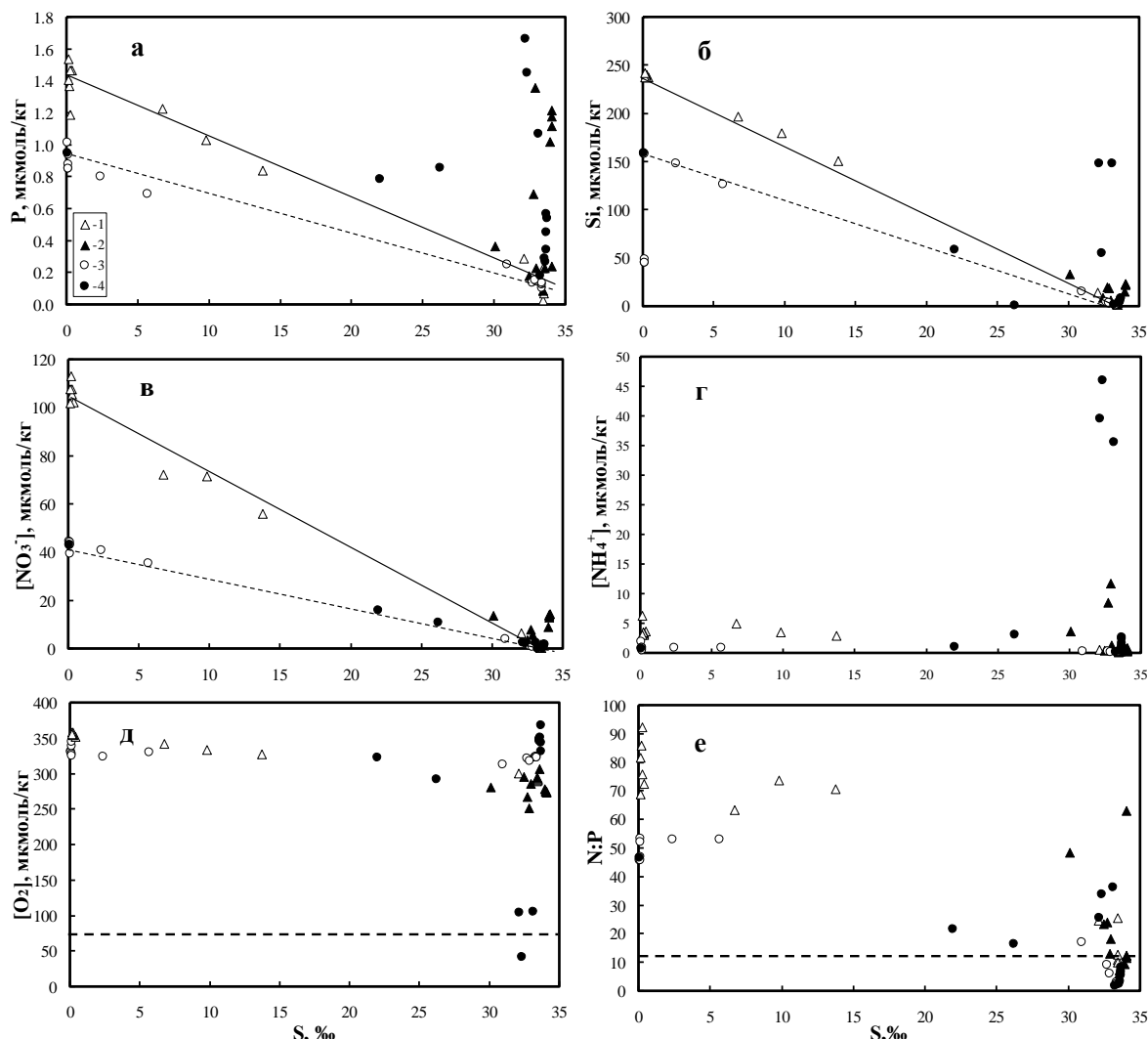


Рис. 3 – Распределение концентраций биогенных веществ, растворенного кислорода и азот-фосфорного отношения (N:P) в эстуарии р. Туманной в зависимости от солености: **а** – концентрация фосфатов (мкмоль/кг); **б** – концентрация растворенного кремния (мкмоль/кг); **в** – концентрация нитрат ионов (мкмоль/кг); **г** – концентрация ионов аммония (мкмоль/кг); **д** – концентрация растворенного кислорода (мкмоль/кг); **е** – мольные (N:P). 1, 3 – поверхностные горизонты; 2, 4 – придонные горизонты. Кружком обозначены результаты измерений, полученные в мае; треугольником – в октябре 2015 г. Пунктиром на рис. д отмечена область гипоксии ( $O_2=76$  мкмоль/кг). Пунктиром на рис. е отмечена величина (N:P) для Японского моря, равная 12,65

«Цветение» фитопланктона в весенний сезон является главной причиной наблюдаемого неконсервативного поведения гидрохимических параметров в придонном слое эстуария. Высокие концентрации хлорофилла, до 20 мкг/л, в верхнем слое эстуария и 10 мкг/л в реке указывают на такую возможность. Очевидно, что «цветение» фитопланктона в верхнем распресненном слое эстуария с последующей седиментацией образовавшейся биомассы в нижний слой и ее дальнейшее микробиологическое разложение обуславливают неконсервативность гидрохимических параметров в придонном слое. Следует отметить, что «цветение» фитопланктона в эстуарии – не единственный механизм поставки биомассы органического вещества в придонный слой. Другим механизмом может быть гибель речного вида фитопланктона в момент смешения

пресных и соленых вод. Фронтальная зона находится непосредственно над глубокой частью эстуария. Речной вид фитопланктона в соленых водах гибнет и подвергается лизису, что приводит к повышенным концентрациям РОУ в придонном слое эстуария (рис. 2). Разложение органического вещества в глубокой части эстуария, в придонном слое формирует гипоксические условия ( $[O_2]= 41$  мкмоль/кг; рис. 3д) в мае 2015 г. Двухслойная гидрологическая структура эстуария в весенний сезон предполагает, что обмен придонных (морских) вод между эстуарием и морем существенно меньше водообмена верхнего слоя вод. Разложение биомассы фитопланктона в условиях низкого водообмена в придонном слое будет приводить к наблюдаемым проявлениям неконсервативного поведения параметров карбонатной системы, РОУ и биогенных веществ. Из полученных результатов (рис. 2) следует, что в придонном слое эстуария происходит одновременное увеличение TA и DIC, а также появляется ион аммония. В условиях ограниченного содержания кислорода, например, на границе раздела вода/осадок, микробиологическое окисление органического вещества происходит в отсутствие нитрификации, что приводит к наблюдаемым увеличениям концентраций щелочности и ионов аммония.

Высокие значения N:P в реке в определенной степени обусловлены обеднением речной воды фосфатами вследствие связывания их взвешенными частицами, содержащими оксиды и оксигидроксиды железа, которые поставляются в реку металлургическим комбинатом, расположенным в Мусане.

Очевидно, что при смешении речных и морских вод следовало бы ожидать линейное уменьшение N:P от "речных" значений (50 – в мае и 85 – в октябре, рис. 3е) до величины 12,65, характерной для Японского моря. Однако в обеих экспедициях в эстуарии обнаружены образцы воды, N:P которых были существенно ниже значения 12,65, что, по-видимому, обусловлено денитрификацией.

Интерес к р. Туманной и ее эстуарию обусловлен потенциальной возможностью ее участия в эвтрофикации юго-западной акватории залива Петра Великого. Из полученных в работе характеристик эстуария р. Туманной следует, что "время жизни" речных вод в эстуарии короткое, поэтому основная часть биогенных веществ, содержащихся в речной воде, проходит эстуарий транзитом в открытую часть Японского моря. Из концентрации биогенных веществ, РОУ, взвешенного вещества были оценены суточные потоки в приустьевую зону р. Туманной. Они составили: 0,68, 18, 99, 90 и 400 Т/сутки растворенного неорганического фосфора, неорганического азота и кремния, РОУ и взвешенного вещества, соответственно. В период экспедиционных исследований основной поток речной воды, вытекающий из устья реки, имел юго-западное направление, по-видимому, благодаря силе Кориолиса. Таким образом, происходила эвтрофикация прибрежной акватории КНДР. В этой акватории мы всегда наблюдали более 50 рыболовецких судов, тогда как с нашей стороны – только 1–2 корабля погранслужбы. Тем не менее, не исключается возможность эвтрофикации и юго-западной акватории залива Петра Великого. В случае, отмеченном нами в 2014 г., площадь аноксии в морском заповеднике занимала 15–20 км<sup>2</sup>, а толщина слоя 3–5 м [3]. Для того, чтобы возникла аноксия, достаточен поток воды р. Туманной слоем 0,5 м в направлении гипоксии в течение недели. В этой оценке учитывается, что по пути движения половина биогенных веществ теряется на фотосинтез, не достигнув района обнаруженной гипоксии. Иначе говоря, устойчивый юго-восточный ветер в течение недели способен вызвать «цветение» фитопланктона в акватории морского заповедника, разложение которого обеспечит гипоксию в придонных горизонтах.

*Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 15-05-03796-а, 16-55-50071, программы "Дальний Восток".*

### Литература

1. Лисицын А.П. Маргинальный фильтр океанов // *Океанология*. – 1994. – Т. 34. – С. 735-747.
2. Михайлик Т.А., Тищенко П.Я., Колтунов А.М., и др. Влияние реки Раздольной на экологическое состояние вод Амурского залива (Японское море) // *Водные ресурсы*. – 2011. – Т. 38. – С. 474-484.
3. Стунжас П.А., Тищенко П.Я., Ивин В.В., и др. Первый случай аноксии в водах дальневосточного морского заповедника // *ДАН*. – 2016. – Т. 467. – № 2. – С. 218-221.
4. Han Ye., Huh Yo. A geochemical reconnaissance of the Duman (Tumen) River and the hot springs of Mt. Baekdu (Changbai): Weathering of volcanic rocks in mid-latitude setting // *Chem. Geology*. – 2009. – Vol. 264. – P. 162-172.
5. Treppke U.F., Lange C.B., Wefer G. Vertical fluxes of diatoms and silicaflagellates in the eastern equatorial Atlantic, and their contribution to the sedimentary record // *Mar. Micropaleont.* – 1996. – Vol. 28. – P. 73-96.
6. White A.F., Brantley S. L. The effect of time on the weathering of silicate minerals: why do weathering rates differ in the laboratory and field? // *Chemical Geology*. – 2003. – Vol. 202. – P. 479-506.
7. Zhu Ya., Li J., Lu Xu. A study on quality of aquatic environment in Tumen River area // *Chi. Geograph. Sci.* – 1998. – Vol. 8. – No 2. – P. 126-135.

## СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ, ОТЛИЧАЮЩИХСЯ ГЕНЕЗИСОМ ОРГАНИЧЕСКОГО СЫРЬЯ

Соколова И.В., Скобцова К.А., Кудлацкая А.А., Наумова Л.Б., Слизов Ю.Г.

*Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, Россия*

*e-mail: sokolova@phys.tsu.ru*

**Аннотация.** Исследованы спектрально-люминесцентные свойства гуминовых кислот (ГК), полученных из образцов верхового торфа Ханымейского месторождения Ямало-Ненецкого Автономного округа. Проведён сравнительный анализ спектральных свойств данных кислот с образцом ГК, выделенным из бурого угля.

**Ключевые слова:** гуминовые кислоты, спектры поглощения и флуоресценции

## SPECTRAL AND LUMINESCENT PROPERTIES OF HUMIC ACIDS WITH DIFFERENT GENESIS OF ORGANIC RAW MATERIALS

Sokolova I.V., Skobtsova K.A., Kudlatskaya A.A., L.B. Naumova, J.G. Slizhov

*National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia*

*e-mail: sokolova@phys.tsu.ru*

**Abstract.** The spectral-luminescent properties of humic acids (HA) obtained from samples from the Hanymey peat deposits of the Yamal-Nenets Autonomous District were studied. Besides, a comparative analysis of the spectral properties of these acids with a sample of HA isolated from brown coal was carried out.

**Keywords:** humic acids, different genesis, absorption spectra and fluorescent spectra

При рассмотрении процессов в окружающей среде, особенно в водных средах, должно обязательно учитываться наличие гуминовых веществ (ГВ), т. к. они практически всегда присутствуют в природных водах. Время жизни этих веществ исчисляется сотнями и тысячами лет. Такие вещества и окрашивают почвы, речные и болотные воды в коричневый цвет; образуются они за счет разложения органических остатков, благодаря чему синтезируются многочисленные продукты случайных реакций. Естественный отбор наиболее устойчивых продуктов и определяет их чрезвычайно сложную структуру. Гуминовые вещества, являющиеся важнейшим классом природных высокомолекулярных соединений, не существующих в живых организмах, но, в конечном счете, составляющих основу их жизнедеятельности, интенсивно изучаются как химическими, так и физико-химическими методами уже более 200 лет. ГВ имеют нерегулярную структуру, которая точно до сих пор неизвестна. Однако их структурам присущ ряд внутренних закономерностей. Все эти макромолекулы содержат ароматический углеродный скелет, обогащенный функциональными группами и алкильными радикалами; периферическую часть из углеводно-пептидных фрагментов и минеральные компоненты. В их состав входят остатки разнообразных моносахаридов (до 25% по весу) и аминокислот (до 10%). ГВ содержат большой набор различных функциональных групп, таких как фенольная, амино, карбокси, метокси, кетильная и хиноидная, которые предполагают возможность протекания разнообразных фотохимических процессов, хотя в целом ГВ относительно устойчивы к действию света.

**Свойства гуминовых веществ.** В настоящее время уделяется большое внимание изучению состава и структурных параметров ГВ различными методами (ЭПР, ЯМР и др.) и определенные успехи в этом направлении достигнуты. Сложнее обстоит дело с изучением функциональных свойств ГВ, хотя известно, что данные органические вещества в значительной степени компенсируют отрицательный эффект антропогенного воздействия, в качестве примера можно упомянуть снижение содержания подвижных форм некоторых тяжелых металлов [1], а также регуляцию влияния кислых атмосферных осадков [2]. Считается также, что самое большое в мире Васюганское болото является

огромным природным фильтром, поглощающим загрязнители атмосферы и гидросферы во многом благодаря тому, что в болотных водах в избытке присутствуют гуминовые вещества.

Гуминовые вещества выполняют в биосфере множество важных функций: аккумулятивную, транспортную, регуляторную, протекторную, физиологическую и ряд других. ГВ – одна из наиболее сложных для изучения групп природных соединений и их многочисленные функции изучены еще явно недостаточно. ГВ действуют многообразно: как сорбенты, как катализаторы на процессы гидролиза, как солубилизирующие агенты, влияют на микробиологические процессы, выступают как фотосенсибилизаторы и тушители. Их спектрально-люминесцентные и фотохимические свойства изучены еще недостаточно, хотя и известно, что гуминовые вещества могут поглощать свет и переносить световую энергию к другим компонентам водных растворов. Сообщалось о способности таких веществ производить активные формы кислорода после облучения [3]. Исследование спектрально-люминесцентных свойств гуминовых веществ чрезвычайно актуально, так как позволяет выяснить влияние оптических излучений естественного и техногенного происхождения на окружающую среду. А как отметил выдающийся фотохимик лорд Дж. Портер, «оптическое излучение имеет определяющее значение для функционирования биосферы».

**Цель работы.** Гуминовые вещества заключают в себе три фракции: растворимые в воде при всех значениях рН фульвокислоты (ФК), осажденные кислотой гуминовые кислоты (ГК), растворимые в воде при значениях рН >2, и нерастворимые в воде гумины. В соответствии с современными взглядами наиболее представительной группой гуминовых веществ являются собственно гуминовые кислоты, поэтому полученные при их изучении результаты представляют наибольший интерес для исследователей.

Нами изучены спектрально-люминесцентные свойства гуминовых кислот, отличающихся генезисом органического сырья, полученных из образцов верхового торфа Ханымейского месторождения Ямало-Ненецкого Автономного округа и выделенных двумя различными методами. Был проведен также сравнительный анализ спектральных свойств данных кислот с образцом ГК, выделенным из бурого угля.

**Объекты и методы исследования.** В качестве объектов исследования использовали образцы, отобранные в широко распространенных на ключевом участке «Ханымей» Ямало-Ненецкого Автономного округа плоскобугристых озерково-хасырейных комплексах, покрывающих практически все плоские междуречные пространства, а также образец фирмы *Fluka* (Code: 130794430907051), выделенный из бурого угля.

Образцы торфа, используемые в работе, взяты с различной глубины. В связи с этим их ботанический состав различен.

*Образец 1:* глубина 0–10 см. Ботанический состав: сфагновые мхи (*Sphagnum magellanicum*) – 83%; кустарники (*Ledum palustre*, в т.ч. листья и живые корни) – 10%; пушица влагалищная (*Eriophorum vaginatum*) – 5%, а также древесные остатки (кора хвойных, хвоинка сосны) и зеленые мхи (*Warnstorfia fluitans*, *Drepanocladus aduncus*, *Calliergon richardsonii*).

*Образец 2:* глубина 20–30 см. Ботанический состав: сфагновые мхи (*Sphagnum magellanicum*) – 20%; кустарники (в т.ч. корни и листья *Ledum palustre*) – 5%; пушица (*Eriophorum* sp.) – 40%; осоки – 15% (*Carex rotundata* – 10, *Carex limosa* – 5); древесные остатки (кора хвойных) и зеленые мхи (*Warnstorfia fluitans* – 10%, *Calliergon* sp.).

*Образец Z-80:* донные отложения.

Для получения гуминовых кислот использовались два метода выделения: принятый в Российской школе почвоведения [4] и ГОСТ 9517-94 [5]. В основе обоих методов лежит общий принцип: щелочная экстракция гуминовых веществ из почв. Однако в методическом плане имеется ряд различий.

Одно из них заключается в количестве экстракций, используемых для выделения



препарата: согласно принятому в России методу, почву экстрагируют щелочью не менее двух раз, экстракты объединяют для получения интегральной пробы, из которых затем и выделяют препараты ГК. В тоже время методика, ГОСТ 9517-94, предусматривает только однократную экстракцию почвы щелочью и, соответственно, выделение ГК осуществляют из первичного щелочного раствора.

К другим различиям относятся: а) в методике ГОСТ 9517-94 проведение осаждения используется соляная кислота, а в методе, принятом в Российской школе почвоведения, используется серная кислота и  $pH = 1,1-1,2$ ; б) длительность процесса.

Методика, принятая Российской школой почвоведения, включает в себя следующие стадии: а) Пробоподготовка. Перед сушкой образца из него тщательно отбирают слаборазложившиеся органические остатки (корни, ветки и т.п.). Образцы высушивают при комнатной температуре, растирают в фарфоровой ступке, при этом продолжая отбор корешков, и пропускают через сито 1 мм. Из образца повторно с максимально возможной тщательностью отбирают неразложившиеся органические остатки.

б) Декальцирование. Навеску образца 100 г залили 0,05 н раствором  $H_2SO_4$  в соотношении 1:10 и оставили на ночь. Затем декальцинат фильтровали через рыхлый фильтр, перенося на него часть почвы.

в) Экстракция. После фильтрации образец почвы сразу же заливали 0,1 н. раствором  $NaOH$  в соотношении почва-раствор 1:10, тщательно взбалтывали и оставляли на 6–8 часов. После этого, не взмучивая почву, максимально полно слили надосадочный раствор с помощью сифона и залили почву новой порцией раствора щелочи в том же соотношении. Тщательно перемешали раствор и оставили до следующего дня с таким расчетом, чтобы общее время взаимодействия почвы с раствором щелочи составляло 24 часа. Вторую порцию также сифонировали и объединили с первой.

г) Коагуляция минеральных коллоидов и центрифугирование. Для коагуляции диспергированных в щелочном растворе минеральных коллоидов в него добавляли насыщенный раствор коагулятора  $Na_2SO_4$  (приготовленный предварительным растворением избытка сульфата натрия в нагретой дистиллированной воде), по 250 мл на 1 литр щелочной вытяжки, и после тщательного перемешивания оставили на час для более полной коагуляции коллоидов.

д) Осаждение и сушка. Осаждение ГК проводили в очищенном щелочном экстракте постепенным добавлением 1 н. раствора  $H_2SO_4$  до  $pH = 1,1-1,2$  и оставляли на ночь. На следующий день сифонировали надосадочную жидкость и отжимали осадок ГК на центрифуге в течение 15 минут, затем промывали водой подкисленной серной кислотой, затем чистой водой до начала диспергирования ГК. Препараты ГК отфильтровывали, затем высушивали до постоянной массы.

Методика ГОСТ 9517-94. Подготовленный образец торфа просеивали через сито с диаметром отверстий в 1 мм. Затем заливали 0,1 н. раствором  $NaOH$  и оставляли при периодическом перемешивании на 2 часа на водяной бане. Через сутки отстоявшийся прозрачный тёмноокрашенный щелочной раствор ГВ центрифугировали и отделяли декантацией. Для осаждения ГК к данному раствору добавляли 0,1 н. раствор  $HCl$ , полученную суспензию фильтровали, промывали осадок ГК до начала пептизации. Для дополнительного осаждения ГК к коллоидному раствору добавляли еще 5 мл  $HCl$ . Общий осадок еще раз фильтровали и сушили до постоянной массы.

Спектры поглощения и флуоресценции регистрировали на спектрофлуориметре СМ2203 (фирма «Solar», Беларусь). Длина оптического пути кюветы в случае измерения поглощения составляла 10 мм, флуоресценции 2 мм. Спектры поглощения регистрировали в обычном режиме в интервале 200–500 нм. Спектры флуоресценции регистрировали также в обычном режиме в интервале 330–650 нм. Длина волны возбуждения флуоресценции – 283 нм. Матричные растворы ГК с концентрацией 0,5 г/л были приготовлены путём смешения навески сухого препарата с рассчитанным объёмом 0,1 н.

раствора NaOH и дальнейшим выдерживанием смеси в течение 30 минут в ультразвуковой ванне с подогревом до 45 °С. Затем матричный раствор разбавляли в 10 раз (исследуемая концентрация ГК равнялась 0,05 г/л). Облучение серий растворов происходило на расстоянии 10 см от источника излучения в течение 40 минут при постоянном перемешивании с помощью механической мешалки.

**Обсуждение результатов.** На рисунке 1 представлены спектры поглощения исследуемых образцов. Данные объекты характеризуются интенсивным поглощением в УФ-области спектра, а с увеличением длины волны поглощение плавно убывает. Наибольшую интенсивность из исследуемых образцов имеет гуминовая кислота фирмы «Fluka»: ее спектр сдвинут в более длинноволновую сторону по сравнению с остальными образцами. Данный факт может быть объяснен существенными различиями в строении исследуемых гуминовых кислот, в частности, различным присутствием ароматических структур в их составе. Также каждому образцу соответствуют свой максимум поглощения. Уширенная форма полос говорит о сложной структуре исследуемых соединений и о наличии стабилизирующих межмолекулярных взаимодействий. Как было показано нами ранее при исследовании ГК с различной степенью гумификации [6], в процессе образования гумуса происходит увеличение интенсивности поглощения в области 220–360 нм.

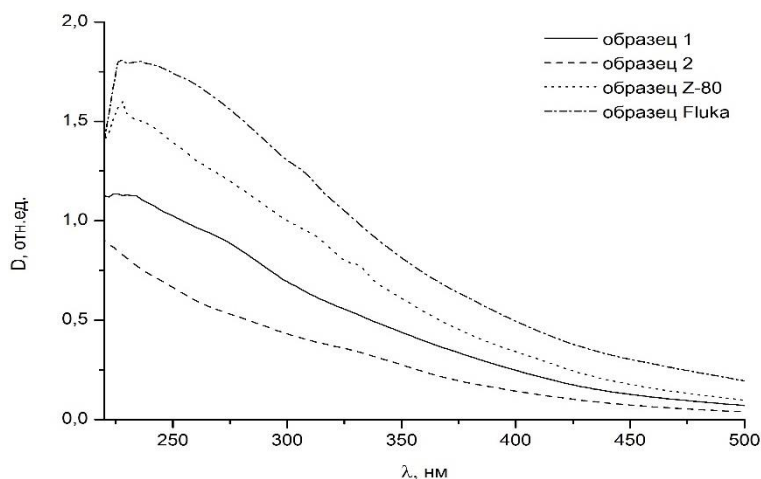


Рис. 1 – Спектры поглощения исследуемых гуминовых кислот

Спектры флуоресценции представленных образцов (рис. 2) обнаруживают слабое свечение в области от 400 до 600 нм. При этом, как и в спектрах поглощения, образец гуминовых кислот «Fluka» обладает наибольшей интенсивностью. Возможно, такое различие в интенсивности и форме спектров обусловлено различным соотношением ароматических структур, а также различием в функциональных группах образцов ГК. Перминовой И.В. с соавторами [7] была выявлена достоверная положительная корреляция между значениями константы детоксикации гуминовых веществ и их ароматичностью, поэтому при сравнении интенсивностей в спектрах поглощения и люминесценции различных образцов ГК можно выбирать из них наиболее перспективные для использования в качестве природных детоксикантов - веществ, способных снижать экологическую нагрузку на окружающую среду.

Отметим также, что в данной работе были использованы две методики выделения ГК из полученных образцов торфа, отобранных на участке «Ханымей», которые привели к идентичным спектрально-люминесцентными свойствам.

**Выводы.** Гуминовые кислоты характеризуются интенсивным поглощением в УФ области спектра, а с увеличением длины волны поглощение плавно убывает. Наибольшую интенсивность имеет образец ГК фирмы Fluka, выделенный из бурого угля. Его спектр сдвинут в более длинноволновую сторону по сравнению с остальными образцами. Данный факт может быть объяснен преобладанием ароматических фрагментов ГК над алифатическими. По спектрам так же ясно видно, что каждому образцу соответствуют

свой максимум поглощения. Уширенная форма полос говорит о сложной структуре исследуемых соединений, наличии стабилизирующих межмолекулярных взаимодействий.

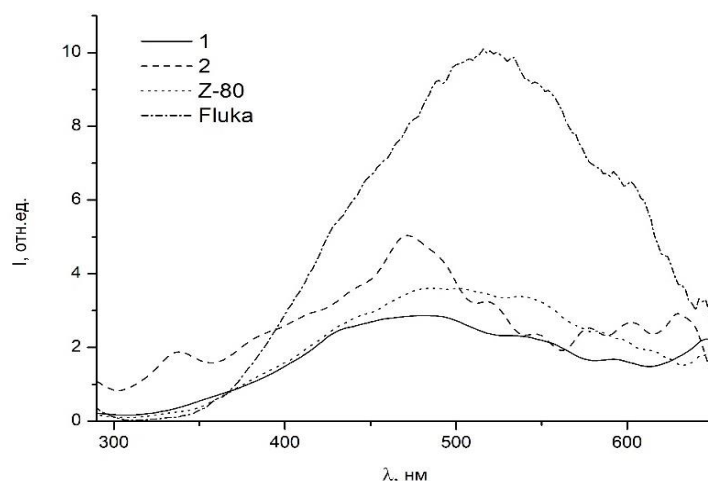


Рис. 2 – Спектры люминесценции исследуемых гуминовых кислот ( $\lambda_{\text{возб}} = 283 \text{ нм}$ )

Что касается спектров флуоресценции ГК, то представленные образцы обнаруживают слабое свечение в области от 400 до 650 нм. Так же, как и в спектрах поглощения образец ГК фирмы Fluka обладает большей интенсивностью по сравнению с другими образцами.

*Работа Скобцовой К.А. выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ 16-33-00789 мол\_а.*

#### Литература

1. Жилин Д.М., Перминова И.В. Ртуть в водоемах: превращения и токсичность // Природа. – 2000. – № 11. – С. 43-50.
2. Santos E.B.H., Esteves V.I., Rodrigues J.P.C., Armando C. Duarte A.C. Humic substances' proton-binding equilibria: assessment of errors and limitations of potentiometric data // Analytica Chimica Acta. – 1999. – V. 392. – P. 333-341.
3. Aguer J.-P., Richard C. Reactive species produced on irradiation at 365 nm of aqueous solutions of humic acids // J. Photochem. Photobiol. – 1996. – V. 93. – P. 193-198.
4. Орлов Д.С., Гришина Л.А. Практикум по химии гумуса. – М.: Изд-во МГУ, 1981. – 272 с.
5. ГОСТ 9517-94.
6. Соколова И.В., Чайковская О.Н., Бегина А.А. Спектрально-люминесцентные свойства гуминовых кислот // Оптика атмосферы и океана. – 2004. – Т. 17. – № 2-3. – С. 241-244.
7. Perminova I.V., Grechishcheva N.Yu., Kovalevskii D.V. et al. Quantification and prediction of detoxifying properties of humic substances to polycyclic aromatic hydrocarbons related to chemical binding // Environ. Sci. Technol. – 2001. – V. 35. – № 19. – P. 3841-3848.

## СОДЕРЖАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ВОДЕ ПРИТОКОВ РУЗСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА В ВЕСЕННИЙ ПЕРИОД

Соколов Д.И., Ерина О.Н., Терешина М.А.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

*e-mail: Dmitriy.Sokolov@yandex.ru*

**Аннотация.** По результатам детальных наблюдений за окисляемостью воды основных притоков Рузского водохранилища в 2017 г. выявлены закономерности колебаний притока органических веществ в водохранилище в весенний период. Интенсивность смыва органических веществ с водосбора прямо пропорциональна водному стоку, однако эта связь зависит от характера половодья и паводков. Показаны различия формирования стока органических веществ на частных водосборах с различной степенью зарегулированности.

**Ключевые слова:** качество поверхностных вод, гидрохимический режим рек, органическое вещество, химическое потребление кислорода

## ORGANIC MATTER CONTENT IN WATER OF THE RUZA RESERVOIR TRIBUTARIES IN SPRING

Sokolov D.I, Erina O.N, Tereshina M.A.

*Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*

*e-mail: Dmitriy.Sokolov@yandex.ru*

**Abstract.** Patterns of organic matter inflow in the Ruza reservoir in spring are described basing on the results of detailed observations of chemical oxygen demand in reservoir's main tributaries in 2017. Rates of organic matter wash-out from the catchment area are directly proportional to water flow amounts, but this relation depends on the character of spring flood and high-water periods. Difference in formation of organic matter flow in catchment areas with different runoff regulation extent is shown.

**Keywords:** surface water quality, hydrochemical regime of rivers, organic matter, chemical oxygen demand

Показатели содержания органических веществ (ОВ) – одни из приоритетных при мониторинге качества воды в системе водоснабжения г. Москвы. Основную часть аллохтонного ОВ, поступающего в водохранилища питьевого назначения с поверхностным стоком, представляют гумусовые вещества. Их избыток ухудшает качество воды, приводит к нарушениям внутриводоемного круговорота веществ (на окисление ОВ активно расходуется кислород, что приводит к его дефициту). Удаление из воды гумусовых ОВ связано с большими трудностями и затратами.

Наполнение большинства водохранилищ умеренных широт происходит в период весеннего половодья. При этом качество воды в водохранилищах в значительной степени зависит от качества речных вод, поскольку в половодье с речными водами в водоемы поступает до 50% и более годового притока аллохтонных органических, биогенных веществ, взвесей и др. [4].

В отличие от таких показателей, как минерализация, щелочность воды и др., для которых характерна обратная связь с величиной расхода воды, содержание ОВ в речной воде, напротив, прямо пропорционально водности периода, так как именно в фазы повышенного стока происходит наиболее интенсивный смыв этих веществ с водосбора. Эта связь водного и вещественного стока весьма изменчива и остается малоизученной.

**Цель работы.** Ранее нами были исследованы и параметризованы основные закономерности внутригодовых колебаний притока аллохтонных ОВ в весенний период [5] и в течение года [6] в головное водохранилище Москворецкой водохозяйственной системы – Можайское, водосбор которого расположен в верховьях речной сети. Однако, приток в большинство эксплуатируемых водохранилищ в той или иной степени зарегулирован (другими водохранилищами в каскадах или иными гидротехническими системами), что нарушает и усложняет естественный режим формирования качества поверхностного стока с их водосборов.

Цель настоящей работы – получить представление об особенностях весеннего режима притока ОВ с зарегулированного водосбора, отличающегося по условиям формирования качества поверхностного стока.

В качестве полигона для исследования выбран водосбор Рузского водохранилища – одного из четырех водохранилищ Москворецкой водохозяйственной системы. Оно интересно тем, что расположено на трассе переброски стока из бассейна р. Волги в бассейн р. Москвы и принципиально отличается от остальных водоемов системы по структуре водного баланса. Значительную часть поступления воды в Рузское водохранилище (более 50% в среднем за последние 20 лет) обеспечивает приток из Вазузской гидротехнической системы. Причем характер колебаний этого притока принципиально отличен от колебаний притока воды с частных водосборов водохранилищ системы, что связано с водохозяйственными потребностями: в многоводные годы переброска стока из Вазузской системы обычно уменьшается, в маловодные – увеличивается [1].

**Материалы и методы.** Для изучения характера поступления аллохтонного ОВ в Рузское водохранилище в весенний период нами организованы и проведены в феврале–мае 2017 г. детальные наблюдения на реках Рузе и Волошне – двух основных притоках водохранилища.

На р. Рузе наблюдения проводили в двух створах с целью оценить трансформацию речного стока на участке руслового тракта от плотины Верхнерузского водохранилища до впадения в Рузское водохранилище. Верхний створ расположен у д. Красное Село в 6 км ниже по течению от Верхнерузского гидроузла (рис. 1). Площадь водосбора в данном створе составляет  $F = 340 \text{ км}^2$ , из них  $325 \text{ км}^2$  приходится на водосборную площадь Верхнерузского водохранилища и лишь  $15 \text{ км}^2$  на боковой водосбор руслового участка ниже Верхнерузского гидроузла.

Нижний створ находится в 33 км ниже по течению относительно первого, у д. Чернево, в зоне выклинивания подпора Рузского водохранилища. К данному створу водосбор р. Рузы возрастает на  $245 \text{ км}^2$  (до  $585 \text{ км}^2$ ); таким образом, площадь бокового водосбора реки, не зарегулированного Верхнерузским водохранилищем, возрастает от верхнего створа к нижнему в 16 раз.

На р. Волошне наблюдения проводили у д. Чертаново, менее чем в 0,5 км выше действующего гидрологического поста Росгидромета ( $F = 91 \text{ км}^2$ ).



Рис. 1 – Местоположение пунктов наблюдения за содержанием ОВ на р. Рузе (д. Красное Село и д. Чернево) и р. Волошне (д. Чертаново)

На реках отбирали пробы воды несколько раз в месяц в зимнюю межень, ежедневно или через день во время прохождения половодья и с интервалом от 3 до 8 дней в конце спада половодья, осложненного паводками. В химической лаборатории Красновидовской учебно-научной базы географического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова определяли в фильтрованных (через мембрану 0,45 мкм) и нефилтрованных пробах химическое потребление кислорода (ХПК) арбитражным методом бихроматного окисления [7] в модификации А.П. Остапени [3] и перманганатную окисляемость (ПО) методом Кубеля в кислой среде [2].

**Полученные результаты.** 2017 год характеризовался низким двуимодальным половодьем, осложненным на спаде дождевыми паводками (рис. 2). Во второй половине февраля наблюдались первые предвесенние оттепели с дождями и незначительное снижение снеготаяния на водосборе. В конце февраля – начале марта среднесуточные температуры воздуха превысили 0 °С, что привело к более интенсивному снеготаянию и увеличению поверхностного стока; начало подъема половодья пришлось на первую декаду марта.

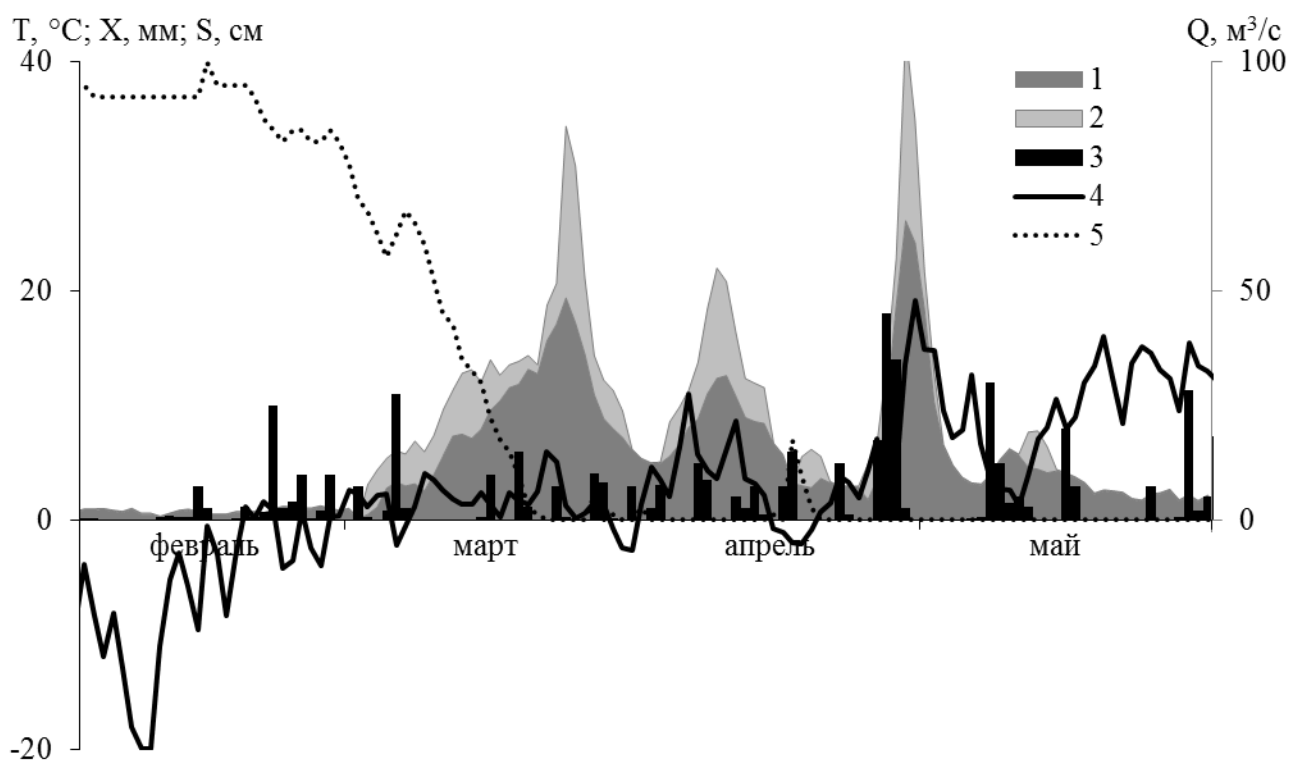


Рис. 2 – Поверхностный приток воды в Рузское водохранилище  $Q$ ,  $\text{м}^3/\text{с}$  (1), включая поступление из Верхнерузского водохранилища (2); данные метеостанции г. Волоколамск: слой атмосферных осадков  $X$ , мм (3), температура воздуха  $T$ , °С (4), высота снежного покрова  $S$ , см (5) в весенний период 2017 г.

По данным ближайшей к исследуемому полигону метеостанции г. Волоколамск 6 марта наступили заморозки и выпало 11 мм снега, подъем уровня воды в реках на несколько дней приостановился, возобновившись при устойчивом переходе среднесуточных температур через 0 °С. Однако при сравнительно невысоких дневных температурах воздуха в течение всего марта и ночных заморозках в середине месяца темпы увеличения речного стока были незначительными.

Лишь в третью декаду месяца, когда воздух в дневные часы прогревался до 9 °С и выше, подъем уровня в реках происходил интенсивнее. Пик первой волны весеннего половодья пришелся на 24–25 марта. Однако в последние числа марта потепление сменилось очередными заморозками (до –7 °С) и снегопадами, что привело к резкому снижению расходов воды.

В первой половине апреля воздух в отдельные дни прогревался до 16–18 °С, в течение первой декады происходил подъем уровня воды в реках, затем сменившийся спадом. Второй пик весеннего половодья оказался примерно на треть ниже первого. С середины до начала третьей декады апреля вновь наступили заморозки (с ночными температурами до –6 °С), выпало около 10 мм снега, на несколько дней установился снежный покров высотой до 7 см. В начале третьей декады апреля расходы воды в реках снизились до минимальных с момента начала половодья.

За период 26–29 апреля выпало 40 мм осадков, в последующие дни значительно потеплело (воздух прогревался до 22–24 °С), и на реках прошел крупный дождевой паводок, по максимальным расходам воды превосходящий первый пик половодья примерно на треть, а второй – более чем вдвое.

8–12 мая похолодало (вплоть до ночных заморозков до –3 °С) и выпало более 20 мм дождя и снега. К середине мая вновь потеплело, 16–17 мая прошли дожди (выпало 11 мм осадков). Однако максимальные расходы паводка, сформировавшегося в первой половине мая (хоть и более продолжительного, чем предыдущий), оказались в 4–5 раз ниже, чем в конце апреля.

В феврале содержание ОВ в меженных речных водах было невысоким: значения ХПК в нефiltroванных пробах составляли 14–16 мг О/л, ПО – 8–9 мг О/л. При минимальной за период наблюдений мутности воды (4–6 нефелометрических единиц NTU) подавляющая часть ОВ присутствовала в воде в растворенной форме (вклад взвесей в величины ХПК и ПО не превышал 5%).

В первых числах марта с потеплением и началом снеготаяния показатели ХПК и ПО возросли до 17–20 и 10–11 мг О/л соответственно. Доля взвешенного ОВ (судя по соотношению ХПК в фильтрованных и нефiltroванных пробах) возросла в р. Волошне до 20%, в нижнем створе на р. Рузе – до 10%, в верхнем – почти не изменилась. При этом рост расходов воды и содержания в ней ОВ в р. Рузе в значительной степени был связан с увеличением сбросов Верхнерузского гидроузла; в р. Волошне этот рост был не столь значительным.

К началу второй декады марта сток с частного водосбора Рузского водохранилища незначительно снизился после заморозков, однако сбросы Верхнерузского водохранилища сохранились на прежнем уровне, что обусловило различия в колебаниях содержания ОВ в трех пунктах наблюдений. В воде р. Рузы у д. Красное Село (где доля водных масс Верхнерузского водохранилища близка к 100%) показатели ХПК и ПО практически не изменились (как и соотношение растворенного и взвешенного ОВ), у д. Чернево (где возрастает доля бокового притока) – снизились незначительно, а в воде р. Волошни общее содержание ОВ и доля взвешенных его форм снизились почти до меженных величин.

После середины марта объемы попусков Верхнерузского гидроузла уменьшились почти до предвесенних значений; в водах р. Рузы у д. Красное Село наблюдалось снижение показателей содержания ОВ на 1–2 мг О/л. В то же время на р. Волошне и на боковых притоках р. Рузы на участке от Красного Села до Чернево продолжался подъем весеннего половодья, сопровождавшийся интенсификацией смыва ОВ с водосбора в русловую сеть. Величина ХПК речных вод в д. Чернево и д. Чертаново возросла до 22 мг О/л и более, ПО – до 11–12 мг О/л и выше.

Во время прохождения основной волны весеннего половодья с пиком 24–25 марта величины ХПК и ПО в водах р. Рузы у д. Чернево и р. Волошни возросли до 26–27 и 13–14 мг О/л соответственно. Максимальных значений в этот период (60–75 NTU) достигала в данных створах и мутность воды. Соответственно, рост содержания ОВ происходил в первую очередь за счет взвешенных форм (их вклад в увеличение значений ХПК и ПО достигал на пике половодья 30–45%).

Несмотря на то, что поступление воды из Верхнерузского водохранилища в этот период также было максимальным, содержание ОВ в воде р. Рузы у д. Красное Село оставалось пониженным, немногим превышая февральские показатели. Мутность воды,

накануне пиковых сбросов Верхнерузского гидроузла возросшая до 20 NTU, снизилась затем до 11–13 NTU. Доля взвешенного ОВ, накануне максимальных попусков достигавшая 20–30%, вновь снизилась до 5–10%. Все это, очевидно, свидетельствует о преобладании в речном стоке маломутной и обедненной ОВ зимней водной массы, сбрасываемой из Верхнерузского водохранилища.

Похолодание в конце марта – начале апреля привело к резкому снижению поверхностного стока и прекращению интенсивного смыва ОВ с водосбора; сбросы Верхнерузского гидроузла также были снижены до величины санитарного попуска. В этих условиях ОВ в воде р. Рузы было представлено преимущественно в растворенной форме, а его концентрация снизилась до значений, сопоставимых с периодом зимней межени. Тем временем в р. Волошне содержание ОВ оставалось относительно высоким (ХПК около 20 мг О/л, ПО около 11 мг О/л).

Поскольку снегозапасы на водосборе истощились в первой половине марта, второй пик весеннего половодья в начале апреля в большей степени обусловлен, вероятно, водоотдачей почвогрунтов, возросшей в условиях потепления. Это подтверждается невысокой по сравнению с первым пиком половодья мутностью воды (менее 30 NTU) и незначительным (менее 10%) вкладом взвешенного ОВ в повышение величин ХПК и ПО до 20–23 и 13–15 мг О/л соответственно. Причем сток ОВ р. Рузы у д. Красное Село, почти полностью сформированный возросшими сбросами водных масс Верхнерузского водохранилища, был представлен исключительно растворенными формами (доля взвешенных ОВ составляла менее 4%) и характеризовался значениями ХПК и ПО на 2–5 мг О/л ниже, чем в створе у д. Чернево и в р. Волошне.

К третьей декаде апреля происходило постепенное уменьшение расходов воды, мутность достигла значений, близких к меженным (8 NTU), показатели содержания ОВ во всех пунктах наблюдений снизились до 16–20 мг О/л ХПК и 10–12 мг О/л ПО.

Во время дождевого паводка в конце апреля наблюдениями зафиксировано повышение мутности воды, сопоставимое с первой волной половодья, и значительный рост показателей ХПК и ПО (до 28–30 и 16–18 мг О/л соответственно и, вероятно, выше, поскольку пробы воды отбирали только на подъеме паводка). Доля взвешенной составляющей в составе ОВ возросла до 15–20% и более. В створе у д. Красное Село повышение содержания ОВ было не столь существенным (примерно на 4 мг О/л ниже, чем в двух других створах).

Во время второго майского паводка в речных водах сохранялось повышенное содержание ОВ (ХПК 22–26 мг О/л, ПО 12–13 мг О/л), причем при сравнительно низкой мутности воды (менее 10 NTU) доля взвешенных форм ОВ достигала 20% и более.

Обобщая полученные результаты, можно сказать, что они подтверждают и дополняют выводы исследований, проведенных ранее на водосборе Можайского водохранилища. Для содержания ОВ в речных водах характерна прямая связь с величиной расхода воды, в период половодья имеющая форму петли, а для паводков близкая к линейной (рис. 3).

Однако, во-первых, если в притоках Можайского водохранилища максимальное содержание ОВ достигается, как правило, на спаде половодья, то в воде рек Рузы (у д. Чернево) и Волошни наибольшие значения ХПК и ПО зафиксированы в конце подъема половодья (таким образом, движение по петле происходит не против, а по часовой стрелке).

Во-вторых, гидролого-гидрохимический режим р. Рузы в створе у д. Красное Село, расположенном ниже плотины Верхнерузского водохранилища, практически полностью определяется диспетчерским графиком Верхнерузского гидроузла и составом водных масс этого водоема. Значимых связей стока ОВ с колебаниями расхода воды для этого створа не выявлено.

Характер зависимости содержания ОВ в речных водных массах от величины расхода воды изменчив даже в пределах одной гидрологической фазы. На рис. 3 хорошо



видно, что для двух волн весеннего половодья 2017 г. на каждом графике образованы две различные петли. Форма этих петель зависит от сочетания гидрологических и метеорологических факторов, определяющих дружность снеготаяния, объем половодья и т.д.

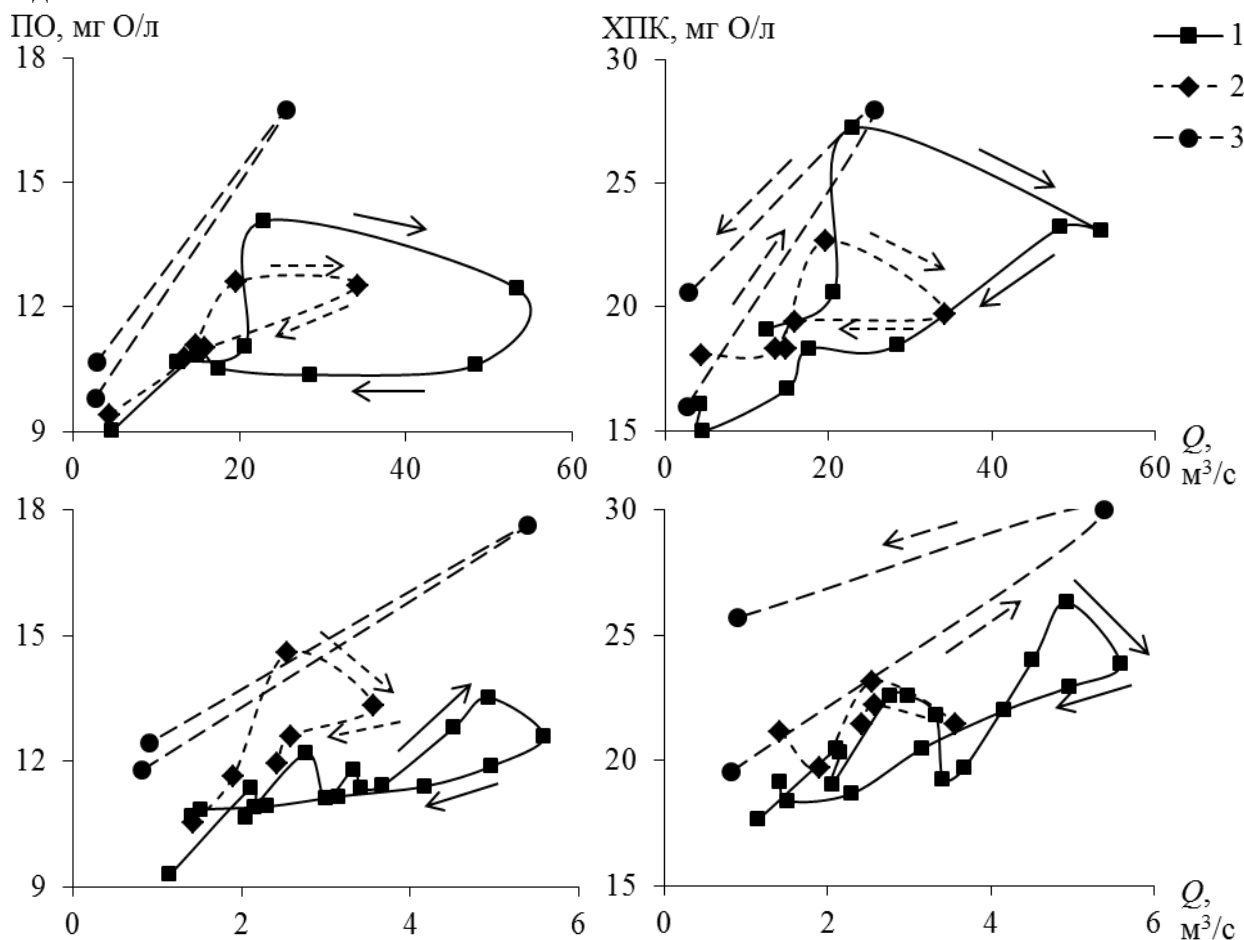


Рис. 3 – Связь показателей содержания ОВ в воде р. Рузы у д. Чернево (сверху) и р. Волошни у д. Чертаново (снизу) с расходом воды  $Q$  во время первой (1), второй (2) волн половодья и дождевого паводка (3) весной 2017 г.

Увеличение содержания ОВ в фазы повышенного стока, особенно в основную волну половодья, происходит прежде всего за счет взвешенного ОВ; значимых связей колебаний содержания истинно растворенных ОВ с величиной расхода воды не выявлено.

В паводки окисляемость речных вод, как правило, выше, чем в половодье, а прямая связь показателей ХПК и ПО с величиной расхода воды близка к линейной, как и для притоков Можайского водохранилища.

**Выводы.** Содержание органических веществ в притоках Рузского водохранилища весной в целом прямо пропорционально величине расхода воды. Для периода половодья график этой зависимости имеет форму петли (максимальное содержание ОВ наблюдается на подъеме половодья), для дождевых паводков связь близка к линейной.

Эта связь четко выражена только для водотоков с незарегулированным или слабо зарегулированным водосбором, и практически отсутствует на участке р. Рузы, расположенном в нескольких километрах ниже плотины Верхнерузского водохранилища, поскольку колебания водного и вещественного стока здесь практически полностью определяются режимом попусков и составом водохранилищной водной массы.

В периоды половодья и паводков при преобладании поверхностного стока с водосбора значительная доля стока ОВ в речной сети (до 45%) представлена взвешенными ОВ, а при преобладании внутриводосборного стока – истинно растворенными соединениями (их доля, как и в меженные периоды, близка к 95–100%).

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 16-35-00199 мол\_а).*

### **Литература**

1. Гидроэкологический режим водохранилищ Подмосковья (наблюдения, диагноз, прогноз). – М.: Перо, 2015. – 284 с.
2. Муравьев А.Г. Руководство по определению показателей качества воды полевыми методами. – СПб: Кримас+, 2004. – 248 с.
3. Остапеня А.П. Полнота окисления органического вещества водных беспозвоночных методом бихроматного окисления // Доклады АН БССР. – 1965. – Т. 9. – Вып. 4. – С. 273-276.
4. Соколов Д.И. Изменение окисляемости и цветности воды под влиянием водохранилища // Вестник МГУ. Сер. 5: География. – 2013. – № 6. – С. 9-15.
5. Соколов Д.И. Приток органических веществ в Можайское водохранилище в весенний период // Озерные экосистемы: биологические процессы, антропогенная трансформация, качество воды: материалы V Междунар. конф. – Минск: Издательский центр БГУ, 2016. – С. 337-338.
6. Соколов Д.И., Ерина О.Н. Параметризация притока органических веществ в Можайское водохранилище // Современные проблемы водохранилищ и их водосборов: труды Междунар. науч.-практ. конф. – Т. 2. – Пермь: изд-во ПГНИУ, 2017. – С. 135-140.
7. Унифицированные методы анализа вод. – М.: Химия, 1973. – 376 с.

## ПРОСТРАНСТВЕННО-ВРЕМЕННАЯ ИЗМЕНЧИВОСТЬ СОДЕРЖАНИЯ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В СТОКЕ РЕК ЕНИСЕЙСКОГО БАСЕЙНА

Токарева И.В.<sup>1</sup>, Прокушкина М.П.<sup>2</sup>, Прокушкин А.С.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> *Институт леса им. В.Н. Сукачева СО РАН, г. Красноярск, Россия*

<sup>2</sup> *Сибирский Федеральный Университет, г. Красноярск, Россия*

*gavrilenko@ksc.krasn.ru*

**Аннотация.** Работа направлена на оценку пространственно-временной изменчивости содержания биогенных элементов в стоке больших и малых рек Енисейского бассейна. В ходе маршрутных и стационарных исследований были изучены особенности содержания фосфатов, нитратов, нитритов и аммония в речных водах в течение года. Проведенные исследования показали, что западные притоки Енисейского бассейна характеризуются более высокими концентрациями биогенных элементов в речном стоке за счет преобладания болотных водосборов. Кроме того, выявлена зависимость их содержания от времени года с существенным повышением нитритов в речных водах в весенний паводок, а нитратов и аммония - в зимнее время.

**Ключевые слова:** речной сток, фосфаты, нитраты, аммоний.

## SPATIAL AND TEMPORAL VARIABILITY OF BIOGENIC ELEMENTS CONTENT IN RIVER RUNOFF OF THE YENISEI BASIN

Tokareva I.V.<sup>1</sup>, Prokushkina M.P.<sup>2</sup>, Prokushkin A.S.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> *Sukachev Institute of Forest SB RAS, Krasnoyarsk, Russia*

<sup>2</sup> *Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia*

*gavrilenko@ksc.krasn.ru*

**Abstract.** The work is aimed at assessing the spatial and temporal variability of the biogenic elements content in the runoff of large and small rivers of the Yenisei Basin. Concentrations of phosphates, nitrates, nitrites and ammonium in river waters were studied during the year. The conducted studies have shown that the western tributaries of the Yenisei basin are characterized by higher concentrations of nutrients in the river runoff due to the predominance of swamp watersheds. In addition, the dependence of their content on the season has been revealed with a significant increase in nitrites in river waters in spring floods, and nitrates and ammonium in winter. In the water of the Yenisei River after the confluence of the Angara River, the content of biogenic elements falls significantly.

**Keywords:** river runoff, phosphates, nitrates, ammonium

Биогенными элементами (биогенами) считаются элементы, входящие в значительных количествах в состав живых организмов. В эколого-аналитическом контроле к биогенам относят компоненты природных вод, которые являются продуктами жизнедеятельности различных организмов, а также строительным материалом для живых организмов. В первую очередь к ним относятся соединения азота (нитраты, нитриты, органические и неорганические формы аммония), фосфора (ортофосфаты, полифосфаты, органические эфиры фосфорной кислоты и др.).

Величина и химический состав речного стока в значительной степени определяются особенностями климата и рельефа, и в частности, геохимическими и биогеохимическими процессами, протекающими в экосистемах [1–4]. В этом плане особый интерес представляют реки Енисейского бассейна с высокой долей водосборов, подстилаемых мерзлотой. Сток биогенных элементов в этих условиях формируется преимущественно под влиянием местных биогеохимических факторов и ограничен маломощным деятельным слоем и заторможенностью процессов выветривания пород. Все вышеперечисленные факторы напрямую оказывают влияние на формирование и качественную характеристику природных вод рек, и, соответственно, содержание биогенных элементов. Особого внимания заслуживают малые реки, которые являются начальными звеньями гидрографической сети и определяют гидрологическую и гидрохимическую специфику средних и крупных рек.

В настоящее время рекам Енисейского бассейна уделяется недостаточное внимание, хотя высокая степень их зависимости от природных условий территории определяет весьма чуткую их реакцию на изменения факторов окружающей среды, в первую очередь климатических. В связи с этим, оценка существующего состояния водных ресурсов этого региона, а также прогноз их изменений очень важны на сегодняшний день.

Цель нашей работы заключалась в оценке пространственно-временной изменчивости содержания биогенных элементов в стоке больших и малых рек Енисейского бассейна.

**Материалы и методы.** Работа по изучению содержания биогенных элементов в реках проводилась в ходе маршрутных исследований на территории Енисейского бассейна с 58,1 до 67,5° с.ш. в 2015–2016 гг. Отбор образцов воды осуществлялся в восточных притоках (р. Большой Пит, Кия, Тис, Гаревка, Нижняя Сурниха, Вороговка, Бахта, Комса, Сухая Тунгуска, Мироедиха), в западных притоках (р. Кемь, Кас, Сым, Тугулан, Дубчес, Елогуй, Турухан) и крупных восточных притоках (р. Ангара, Подкаменная Тунгуска, Нижняя Тунгуска). Образцы воды для анализа отбирались во время весеннего половодья, летнюю и зимнюю межень непосредственно под поверхностью воды в среднем течение рек.

А также для более полного понимания влияния сезонных изменений проводились стационарные исследования на постах в п. Тура, Зотино и Игарка. Отбор воды руслового стока осуществляли еженедельно в период открытой воды (май – сентябрь) и ежемесячно в зимний (октябрь – апрель). Далее в лаборатории образцы фильтровали (0,22 мкм, Millipore) и определяли содержание биогенных элементов (фосфор, нитраты, нитриты, аммоний) на проточно-инжекционном анализаторе (Flow injection analyzer, Lachat Quikchem 8500).

**Результаты.** Содержание фосфора в водах исследуемой гидрографической сети колеблется в зависимости от географического положения водотока и времени года. В малых восточных притоках р. Енисея варьирование его концентрации составляло от 3,12 до 21,29 мкгР/л, в западных притоках – от 6,92 до 26,68 мкгР/л и в крупных восточных притоках – от 4,0 до 6,21 мкгР/л. При этом для западных притоков характерны более высокие концентрации фосфора в весенний и летний период, по сравнению с восточными (рис. 1). Для западной части бассейна также отмечается и значительное возрастание содержания фосфора в стоке в летний период.

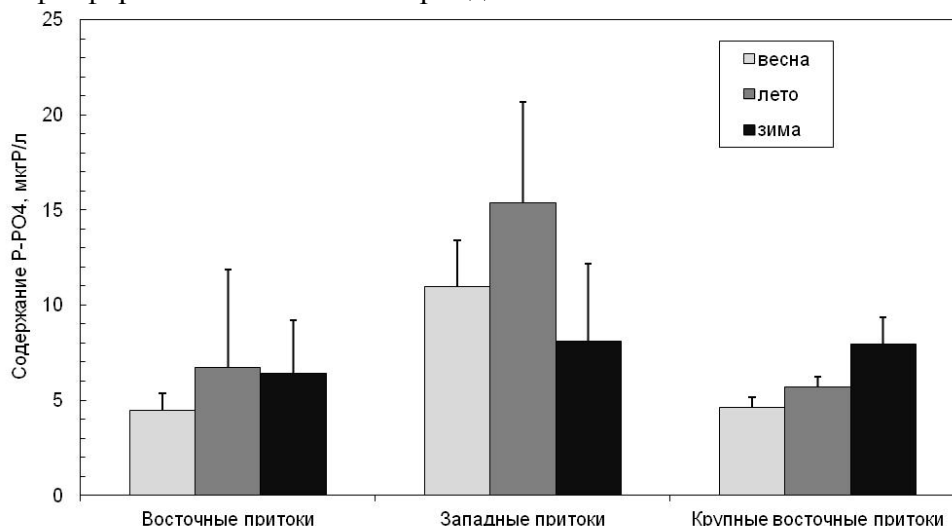


Рис. 1 – Среднее содержание фосфатов в восточных и западных притоках Енисейского бассейна по сезонам года

Анализ азотных форм показал, что содержание нитратного азота для всех изученных притоков колеблется от 0 до 55,0 мкгN/л, аммонийного от 6,17 до 117,0 мкгN/л, нитритного – от 0 до 5,82 мкгN/л. Для всех притоков отмечается общая тенденция

повышения концентраций нитритов в период весеннего половодья. Нитриты являются промежуточными продуктами неорганической формы азота при процессе деструкции органического вещества и связанных с ним процессов нитрификации и денитрификации. Их концентрация тем выше, чем выше интенсивность этих процессов [3].

По содержанию нитратов, для всех изученных нами западных и восточных притоков Енисейского бассейна, наблюдается их значительное увеличение в зимний период, где оно достигает 29–51 мкгN/л (среднее по основным группам притоков), по сравнению с весенним (0–5,2 мкгN/л) и летним (0–13,7 мкгN/л) сезонами. Так, проведенные исследования речного стока р. Енисей в районе п. Игарка (67°28' с.ш., 86°34' в.д.) показали, что в летний период их концентрация составляет около 6 мкгN/л, в весенний паводок увеличивается до 13,6 мкгN/л, а в зимнее время возрастает до 51,6 мкгN/л. Подобная закономерность в динамике концентрации нитратов в течение года с их преобладанием в зимнее время была выявлена и в результате работы проекта Arctic Great Rivers Observatory (Arctic-GRO) в районе Дудинки (69°24' с.ш. 86°11' в.д.). Однако представленные ими концентрации в речном стоке отличаются от полученных нами и составляют в паводок – 24,5, в летнее время – 2,9 и в зимний период – 199,2 мкгN/л.

В зимний период также отмечено увеличение концентраций аммонийного азота до 45–221 мкгN/л, в то время как в весенний паводок его концентрация составляет 18–27 мкгN/л, а в летнюю межень – 18–38 мкгN/л.

Следует отметить, что наряду с фосфатами и нитритами, для западных притоков характерны и более высокие концентрации нитратов и аммония. Это, вероятнее всего, обусловлено значительной долей болотных экосистем на этой территории, которые ведут к обогащению речного стока биогенными веществами. Так, например, один из изученных нами западных притоков – р. Тугулан, речной сток которой формируется преимущественно с болотных водосборов, отличается аномально высоким содержанием нитритов в период паводка – 5,8 мкгN/л. А также в летний период характеризуется максимальными концентрациями нитратов – 55 мкгN/л и аммония – 117 мкгN/л, что в 4–13 раз выше, по сравнению с другими притоками.

Маршрутные исследования изменений гидрохимического состава речного стока р. Енисей с юга на север показали, что после впадения р. Ангара содержание биогенных элементов существенно падает и далее к северу проявляется постепенное их возрастание (рис. 2).

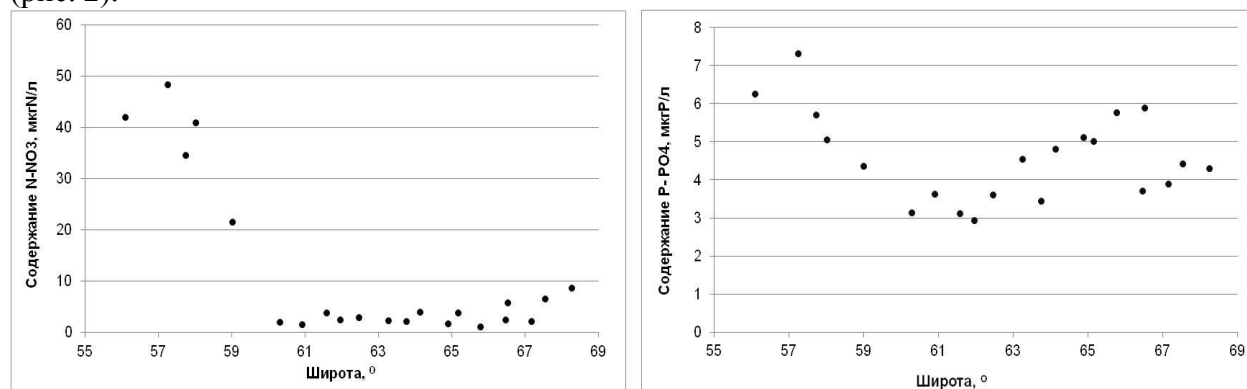


Рис. 2 – Содержание нитратов и фосфатов в речном стоке р. Енисей в зависимости от географического положения мест отбора проб

Вероятно, это обусловлено с одной стороны разбавлением обедненной биогенами водой р. Ангара, а с другой – ассимиляцией их фитопланктоном, активность которого повышается, что отражается в резком снижении концентраций растворенного в воде CO<sub>2</sub>.

Таким образом, проведенные нами исследования позволяют заключить, что западные притоки Енисейского бассейна характеризуются более высокими концентрациями биогенных элементов в речном стоке за счет преобладания болотных водосборов. Кроме того, выявлена зависимость их содержания от времени года с

существенным повышением нитритов в речных водах в весенний паводок и нитратов и аммония - в зимнее время.

*Работа выполнена при поддержке проекта РНФ №14-24-00113.*

#### **Литература**

1. Wagoner S.M., Oswood M.W., Schimel J.P. Rivers and soils: parallels in carbon and nutrient processing // *BioScience*. – 1998. – Vol. 48. – №2. – С. 104-108.
2. Ковда В. А. Биогеохимия почвенного покрова. – М.: Наука, 1985. – 263 с.
3. Семкин П.Ю., Тищенко П.Я., Михайлик Т.А., Швецова М.Г., Звалинский В.И., Павлова Г.Ю., Шкирникова Е.М., Сагалаев С.Г., Ходоренко Н.Д., Степанова В.И., Игуменова О.В., Барабанщиков Ю.А. Особенности гидрохимии эустариев рек Артемовки и Шкотовки (Уссурийский залив, Японское море) летом 2011г. // *Известия ТИНРО*. – 2012. – Т. 171. – С. 267-284.
4. Харанжевская Ю.А. Исследование химического состава вод малых рек таежной зоны Западной Сибири // *Материалы международной научно-практической конференции «Бассейновые территории: проблемы и пути их решения*. – 2013. – С. 131-137.

## ОРГАНИЧЕСКИЕ И БИОГЕННЫЕ ВЕЩЕСТВА В СТОЧНЫХ ВОДАХ БАЙКАЛЬСКОЙ ПРИРОДНОЙ ТЕРРИТОРИИ

Ульзетуева И.Д.<sup>1</sup>, Гомбоев Б.О.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Байкальский институт природопользования СО РАН, г. Улан-Удэ, Россия

<sup>2</sup> Бурятский государственный университет, г. Улан-Удэ, Россия

*e-mail: idulz@mail.ru*

**Аннотация.** В работе рассматриваются источники антропогенного загрязнения водных объектов Байкальской природной территории органическими и биогенными веществами.

**Ключевые слова:** Байкальская природная территория, загрязняющие вещества, сточные воды

## ORGANIC AND BIOGENIC SUBSTANCES IN WASTE WATERS OF BAIKAL NATURAL TERRITORY

Ulzetueva I.D.<sup>1</sup>, Gomboev B.O.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> *Baikal Institute of Nature Management SB RAS, Ulan-Ude, Russia*

<sup>2</sup> *Buriat State University, Ulan-Ude, Russia*

*e-mail: idulz@mail.ru*

**Abstract.** The paper considers the sources of anthropogenic pollution of water bodies of the Baikal natural territory with organic and biogenic substances.

**Keywords:** Baikal natural territory, polluting substances, wastewater

Озеро Байкал – уникальная экологическая система, которая является национальным достоянием России и объектом Всемирного природного наследия ЮНЕСКО. Федеральным законом №94 «Об охране озера Байкал» [1] установлен особый статус оз. Байкал и введено понятие: «Байкальская природная территория» (БПТ), в состав которой входят оз. Байкал с островами, прилегающая к озеру водоохранная зона, водосборная площадь в пределах территории РФ, а также особо охраняемые природные территории, расположенные на берегах оз. Байкал, и прилегающая к озеру территория шириной до 200 км на запад и северо-запад от него. На БПТ устанавливается особый режим хозяйственной и иной деятельности, статьей 6 запрещаются или ограничиваются виды деятельности, при осуществлении которых оказывается негативное воздействие на уникальную экологическую систему оз. Байкал.

Водные объекты Байкальской природной территории используются в целях питьевого и хозяйственно-питьевого водоснабжения, сброса сточных и дренажных вод, сельскохозяйственных, рыбохозяйственных целях, рыболовства и рекреационных. Поверхностные водные объекты бассейна служат водоприемниками сточных вод, загрязненных вредными веществами, при этом сточные воды содержат большие количества трудно окисляемых органических веществ, создающий повышенный уровень загрязнения на большие расстояния от источников сброса.

Основными объектами антропогенного воздействия на окружающую среду уникальной системы озера Байкал являются: промышленность, топливно-энергетический комплекс, жилищно-коммунальное хозяйство, сельское хозяйство, транспорт, в том числе водный, автомобильный, железнодорожный, туризм и отдых, население [2].

В настоящее время выделяются следующие основные группы источников поступления загрязняющих веществ в водные объекты оз. Байкал:

- 1) загрязненные сточные воды предприятий и организаций, расположенных в бассейне оз. Байкал, р. Селенга;
- 2) источники загрязнения атмосферы и снежного покрова;
- 3) источники загрязнения поверхностного стока (поверхностный сток с территорий предприятий, сток с территорий населенных пунктов, прилегающих линий железнодорожных и автомобильных и др. коммуникаций, полигоны отходов, шламонакопители и др.).

Источниками организованного сброса в водные объекты БПТ являются предприятия крупных промышленных узлов в гг. Улан-Удэ, Гусиноозёрска, Закаменска, Петровск-Забайкальская, п. Селенгинск, расположенные в Республике Бурятия и Забайкальском крае, промышленных районов, расположенных в Иркутской области – Слюдянского и Иркутского районов: в г. Байкальске, г. Слюдянке, пп. Култук, Листвянка, пгт. Байкал, на севере БПТ – г. Северобайкальская.

В оз. Байкал попадают не только воды от расположенных на берегах озера населенных пунктов и предприятий, смывы с берегов, но и бытовые, сельскохозяйственные и промышленные стоки с его водосборного бассейна площадью, по оценкам разных авторов, от 540 до 590 тыс. км<sup>2</sup>. Численность населения на БПТ примерно 1,3 млн. человек, численность КРС около 1,86 млн. голов, 1,35 млн. голов лошадей, 1,16 млн. голов овец и 232 тыс. голов коз. В водосборном бассейне озера около 9 тыс. км<sup>2</sup> распаханых земель, с которых вымывается 118 тыс. т азота, 39 тыс. т фосфора, 79 тыс. т калия в год.

По данным государственной статистической отчетности по форме 2 ТП-Водхоз в оз. Байкал бассейнами рек Южно-Байкальским промышленным узлом в 2013 г. привнесено 21,7 млн. м<sup>3</sup> сточных вод (в 2012 г. – 39,12 млн. м<sup>3</sup>), в 2011 г. – 27,9 млн. м<sup>3</sup>, в 2010 г. – 14,973 млн. м<sup>3</sup>). Объем сбросов уменьшился в связи с тем, что в сентябре 2013 г. ОАО «Байкальский ЦБК» прекратил выпуск целлюлозы. Несмотря на спад производства, техногенная нагрузка остаётся достаточно высокой, и сохраняется угроза для бассейна уникальной экосистемы оз. Байкал. Валовой сброс загрязняющих веществ, поступавших в озеро до 2014 г., непосредственно был связан с производством на ОАО «БЦБК». Сточные воды, поступавшие в оз. Байкал, содержали загрязняющие вещества: сульфаты, хлориды, взвешенные вещества, нитраты, фосфаты, азот аммонийный, алюминий и т.д. До 2014 г в перечень органических соединений, сброшенных со сточными водами, входили: лигнин сульфатный, метанол; скипидар, хлороформ, фенолы, формальдегид.

Прекращение сброса сточных вод с 01.01.2014 г. из-за приостановки основной деятельности с сентября 2013 года на ОАО «БЦБК» привело к прекращению поступления на 100% валового сброса таких загрязняющих веществ, как: фурфурол, формальдегид, скипидар, сероводород, метанол, лигнин сульфатный, фенолы, хлороформ, масло лёгкое талловое и резкое уменьшение валового сброса таких загрязняющих веществ, как: алюминий, сульфаты, ХПК, хлориды, БПК<sub>полн.</sub>, взвешенные вещества, СПАВ, фосфаты, нитриты, нитраты, азот аммонийный [3].

В таблице 1 представлена динамика сброса органических и биогенных веществ в сточных водах в БПТ за 2010–2015 гг по предоставленным отчетным данным по форме 2-тп водхоз [4–7]. Указанные биогенные вещества являются одной из причин массового развития и размножения спирогиры в акватории оз. Байкал.

Из данных таблицы следует, что максимальное количество сброса таких биогенных веществ, как азот аммонийный и фосфор фосфатов осуществлялось в 2011 году, что было связано с возобновленными в 2010 году работами на БЦБК. Основным источником сброса загрязняющих веществ является ОАО «Водоканал» г. Улан-Удэ. Источниками поступления загрязняющих веществ непосредственно в оз. Байкал являются сбросы сточных вод предприятий ЖКХ г. Байкальска, п. Слюдянка, п. Култук.

Анализируя данные регулярных наблюдений качества сбрасываемых сточных вод, можно отметить их неэффективную очистку по основным загрязняющим веществам коммунальных стоков: биогенным веществам азотной и фосфорной групп, органическим веществам по БПК<sub>5</sub>, ХПК и СПАВ. По группам загрязнителей в порядке снижения объемов их поступления в озеро можно расположить в ряд *минеральные соли, взвешенные вещества, растворенные органические вещества, сульфаты, труднорастворимые и легкоразлагаемые органические вещества*, определяемые по ХПК и БПК.



Таблица 1 – Динамика сброса биогенных веществ в сточных водах в БПТ за 2010–2014 гг.

Загрязняющее вещество	Масса сброшенного загрязняющего вещества в сточных водах, т				
	2010 г.	2011 г.	2012 г.	2013 г.	2014 г.
Азот аммонийный	175,3	1344,6	207,9	252,2	216,0
Нитрат-анион (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	3480,0	3527,5	3367,9	3076,7	3070,3
Нитрит-анион (NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )	88,85	91,38	105,12	72,88	61,68
Фосфаты (по Р)	121,9	986,4	233,5	208,2	177,6

### Литература

1. Федеральный закон от 1 мая 1999 г. № 94-ФЗ «Об охране озера Байкал» (с изменениями и дополнениями) [Электронный ресурс]. – [base.garant.ru/2157025/](http://base.garant.ru/2157025/) (дата обращения 17.06.2016).
2. Гармаев Е. Ж., Батомункуев В. С., Михеева А. С., Гомбоев Б. О., Раднаева Л. Д., Ульзетуева И. Д., Санжие-ва С. Г. Исследование негативного воздействия выбросов и сбросов вредных веществ на БПТ // Научное обозрение. – 2016. – № 5. – С. 43-49.
3. Форма федерального статистического наблюдения № 2-ТП (водхоз) «Сведения об использовании воды» [Электронный ресурс]. – [docs.cntd.ru/document/902181275/](http://docs.cntd.ru/document/902181275/) (дата обращения 17.06.2016).
4. Государственный доклад «О состоянии озера Байкал и мерах по его охране в 2011 году» [Электронный ре-сурс]. – <http://www.mnr.gov.ru/regulatory/list.php?part=1335> (дата обращения 17.06.2016).
5. Государственный доклад «О состоянии озера Байкал и мерах по его охране в 2012 году» [Электронный ре-сурс]. – <http://www.mnr.gov.ru/regulatory/list.php?part=1258> (дата обращения 17.06.2016).
6. Государственный доклад «О состоянии озера Байкал и мерах по его охране в 2013 году» [Электронный ре-сурс]. – <http://www.mnr.gov.ru/regulatory/list.php?part=1258> (дата обращения 17.06.2016).
7. Государственный доклад «О состоянии озера Байкал и мерах по его охране в 2014 году» [Электронный ресурс]. – <http://www.mnr.gov.ru/regulatory/list.php?part=1258> (дата обращения 17.06.2016).

## МОДЕЛИРОВАНИЕ БИОГЕОХИМИЧЕСКИХ ЦИКЛОВ В ЭКОСИСТЕМАХ ВОДОХРАНИЛИЩ: ОТ ОЦЕНКИ СОСТОЯНИЯ К ПРОГНОЗУ РАЗВИТИЯ

Цхай А.А., Агейков В.Ю.

*Алтайский государственный технический университет, Барнаул, Россия*

*e-mail: taa1956@mail.ru*

**Аннотация.** Рассмотрена проблема прогнозирования состояния водной экосистемы на основе моделирования биогеохимических циклов при заданном сценарии внешних воздействий, в том числе в случае разработки проекта будущего водохранилища. Для использования моделей предшественников, как правило, необходимы данные специальных наблюдений, которые не входят в стандартный перечень контролируемых показателей. Целями представленной статьи являются (1) анализ опыта применения модели «Биоген» на основе использования стандартных данных Росгидромета, и границ ее применимости; (2) пример развития подхода для случая структурных изменений экосистемы, расширяющего упомянутые границы. Сформулированные цели достигаются при решении конкретных практических задач по оценке состояния экосистем нескольких водохранилищ Сибири и Дальнего Востока.

**Ключевые слова.** Экосистема, биогеохимический цикл, структурное изменение

## MODELLING OF BIOGEOCHEMICAL CYCLES IN RESERVOIR ECOSYSTEMS: FROM STATE ASSESSMENT TO DEVELOPMENT FORECAST

Tskhai A.A., Ageikov V. Yu.

*I.I. Polzunov Altai State Technical University, Barnaul, Russia*

*e-mail: taa1956@mail.ru*

**Abstract.** The problem of forecasting the aquatic ecosystem state on the basis of biogeochemical cycles modeling according to the given scenario of external impact including the case of design development of future reservoir is considered. To use the preceding models, the data on special observations not included in the standard list of controlled indicators are called for. The goals of the paper are as follows: (1) the analysis of the experience in the model “Biogen” application using the Roshydromet standard data and the limits of its applicability; (2) an example of the development of approach for ecosystem structural changes, which extends the aforementioned boundaries. The formulated goals are achieved in the solution of specific practical tasks to assess the state of ecosystems of several reservoirs of Siberia and the Far East.

**Keywords.** aquatic ecosystem, biogeochemical cycle, phytoplankton, water quality, reservoir design, structural change

**Введение.** Важной проблемой управления водопользованием является прогнозирование экологического состояния водохранилища в условиях интенсивных внешних воздействий. Теоретические основы водного мониторинга, в том числе оценка состояния экосистем водоемов на основе воспроизведения природных биогеохимических циклов, рассмотрены в работах [1–2] и др.

Вместе с тем и сегодня актуальным остается развитие методологии прогнозирования состояния экосистемы на этапе разработки проекта будущего водохранилища. По-прежнему вызывает интерес проблема выбора эффективного описания механизма биогеохимических процессов в условиях интенсивных внешних воздействий, вызывающих качественные изменения в состоянии водных экосистем.

**Материалы и методы.** Для предварительной оценки состояния экосистем водохранилищ в работе использовалась модель «Биоген», с одной стороны, использующая контролируемые Государственной службой наблюдений показатели, с другой, воспроизводящая биогеохимические циклы трансформации соединений лимитирующих элементов: азота и фосфора [5]. В модели использован набор данных наблюдений, включающий в себя стандартные показатели качества воды: содержание  $O_2$ , фитопланктона, минеральных форм  $N$  и  $P$  (рис. 1). Переменных  $C_i$ , динамика которых моделируется, – 13. Восемь из них относятся к водной среде ( $i=1-8$ ), соответственно:  $N-NH_4$ ,  $N-NO_2$ ,  $N-NO_3$ ,  $F$  – биомасса фитопланктона,  $D$  – взвешенные вещества,  $I$  –

Органическое вещество и биогенные элементы во внутренних водоемах и морских водах ортофосфатный фосфор,  $C$  – растворенные органические вещества,  $O_2$ . Пять (при  $i=9-13$ ) – к донным отложениям:  $C_B$  – органические вещества, участвующие в обменных процессах; фосфор и азот, соответственно, интерстициальные-  $P_B$  и  $N_B$ ; сорбированные на твердой фазе –  $P_S$  и  $N_S$ . На схеме указана также переменная  $C_N$  – не активные органические вещества, входящие в состав скелета донных отложений.

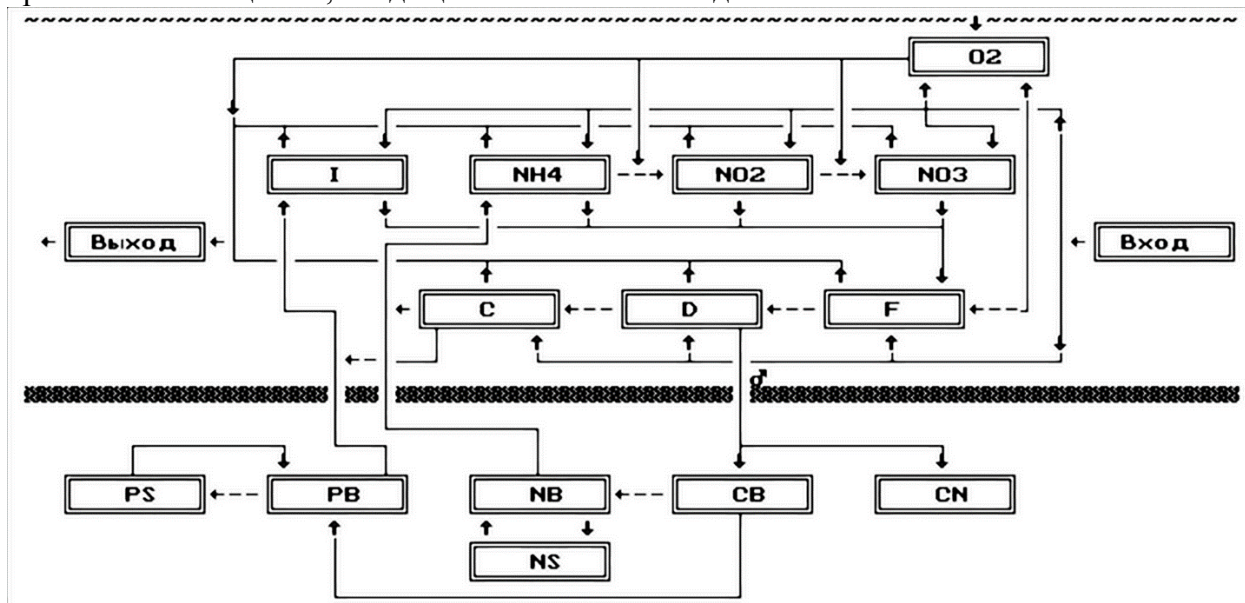


Рис. 1 – Схема биохимической трансформации компонентов водной экосистемы, описываемая моделью "Биоген"

Модель "Биоген" по набору переменных аналогична ряду моделей качества воды и характеризуется следующими упрощениями: стехиометрические отношения концентраций  $C$ ,  $N$  и  $P$  в компонентах экосистемы постоянны; содержание  $C$  составляет в экосистеме около половины общего веса в неживой органической массе; основной источник взвеси в речной воде – частицы почвы, смытые с водосборной площади. Содержание  $OB$  (10% общего веса взвеси) на входе коррелирует с содержанием взвеси в поверхностном слое доминирующего на водосборе типа почвенного покрова. Для водоема, где основной причиной изменения значения агрегированной переменной «взвешенные вещества» является отмерший планктон, такое предположение неприемлемо.

Для решения практических задач часто достаточно получения значений средних по объему водоема уровней содержания исследуемых переменных, тогда для предварительной оценки допустимо пользоваться так называемым нульмерным приближением.

Уравнения модели, описывающие трансформацию соединений в водной толще в нульмерном приближении, имеют вид

$$\frac{d(C_i W)}{dt} = WR_i + Q^p C_i^p - Q_- C_i + J_i \Omega + G_i L, \quad (1)$$

где  $W$  – объем водохранилища,  $t$  – время,  $R_i$  – скорость биохимической трансформации соответствующего соединения  $C_i$ ,  $Q^p$  и  $C_i^p$  – расход реки и концентрации компонентов в ней,  $Q_-$  – расход попуска из водохранилища,  $J_i$  – массовый поток на межфазной поверхности,  $\Omega$  – площадь зеркала водохранилища,  $G_i$  – боковая нагрузка, характеризующая поступления с берегов,  $L$  – длина водохранилища.

Полная запись членов  $R_i$  с численными значениями коэффициентов приведена в работе [5].

Калибрация имитационной модели "Биоген" была осуществлена с помощью данных наблюдений, проведенных на Новосибирском водохранилище, которое создано на Оби в 1957 г. (створ гидроузла расположен выше Новосибирска). До настоящего времени это водохранилище – крупнейшее в Западной Сибири. Оно служит в основном для удовлетворения нужд энергетики, водного транспорта и водоснабжения. Водоохранилище представляет собой неширокий, вытянутый с юго-запада на северо-восток водоем протяженностью ~ 180 км. Средняя его глубина составляет 8,2 м, объем и площадь зеркала при НПУ – соответственно 8,8 км<sup>3</sup> и 1070 км<sup>2</sup>, полезный объем – 4,4 км<sup>3</sup>. Озерная часть водохранилища представляет собой чашу, где происходит формирование качества воды, поступающей в нижний бьеф. При отметке НПУ в озерной части сосредоточено 73% всего объема вод водохранилища. При сработке водохранилища доля озерной части возрастает до 90%.

По продуктивности, содержанию биогенных и органических веществ (ОВ) Новосибирское водохранилище относят к олигомезотрофному типу. Видовой состав доминирующих сообществ фитопланктона меняется в течение года неоднократно. В апреле-мае преобладали *Cyclotella* и *Stephanodiscus*, к концу июня усилилась роль *Melosira granulata* var. *granulata*. Затем биомасса диатомовых резко спадает, и они уступают место синезеленым и зеленым водорослям. Со второй декады июля по сентябрь преобладающим видом фитопланктона становится *Aphanizomenon flos-aquae*, зимой – *Asterionella formosa*.

В 1981–1982 гг. было проведено комплексное изучение Новосибирского водохранилища [4] и получен набор данных, позволяющий выполнить предварительное модельное описание процессов в экосистеме водохранилища. Речь идет о данных по водному и температурному режимам, морфометрии и актинометрии водохранилища. Версия внутригодового распределения компонентов во входном створе (Камень-на-Оби) выбрана исходя из реального содержания минеральных форм  $N$  ( $NH_4$ ,  $NO_2$ ,  $NO_3$ ),  $P$ ,  $O_2$ , Хл<sup>"a"</sup>, фитопланктона, органических и взвешенных веществ с учетом эмпирических соотношений [3].

Неизвестные параметры модели "Биоген" определяются в пределах интервалов характерных значений минимизацией статистического критерия Тейла  $F$  для каждого из компонентов водной экосистемы

$$F = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^n (X_i - Y_i)^2}}{\sqrt{\sum_{i=1}^n X_i^2} + \sqrt{\sum_{i=1}^n Y_i^2}}, \quad (2)$$

где  $n$  – число наблюдений;  $X_i$  и  $Y_i$  – соответственно, расчетные и измеренные величины содержания веществ.

Важное практическое значение имеет случай прогнозирования состояния экосистем проектируемых водохранилищ, выполняемого на этапе принятия решения о регулировании речного стока. Для этого случая разработан следующий подход [6]: на основе данных проектных изысканий строится модель изменения экологических переменных в условиях заданных режимов эксплуатации водохранилища с использованием данных инженерных расчетов гидротермических условий в проектируемом водохранилище.

Структура и оценки гидробиологических и гидрохимических характеристик будущей экосистемы, для упрощения полагаются адекватными соответствующим характеристикам водохранилища-аналога, расположенного, как правило, в той же физико-географической зоне и имеющего сходные инженерные параметры. Как правило, при четком взаимодействии проектировщикам и специалистам по моделированию удается сформулировать ясные постановки практических задач, на которые могут быть получены

конкретные обоснованные ответы в рамках сделанных предположений и допущений для разных случаев эксплуатации водохранилищ после их создания. В докладе приводятся результаты моделирования состояния экосистем для водохранилищ Сибири и Дальнего Востока: Новосибирского, Колымского, Крапивинского и Усть-Среднеканского [5,6].

Вместе с тем очевидны пределы допустимости применяемого подхода. Поведение прогнозируемого объекта – по построению получается подобным поведению водоема-аналога. В то же время самый сходный аналог, в любом случае имеет индивидуальную, совершенно иную структуру экосистемы с точки зрения видового состава и уровня развития агрегированных звеньев трофической цепи. Тем более, очевидно, выходят за рамки изложенного подхода предсказания новых качественных эффектов, связанных с вариантами развития сукцессии сообществ гидробионтов, с возможными откликами экосистемы на нарушение природного гомеостаза.

В развитие подхода были использованы идеи структурно-динамического моделирования, сформировавшегося в конце прошлого 20-го века (например, [7]). Его основой служит достаточно ясная идея: считать вектором изменения биоразнообразия в экосистеме – принцип естественного отбора Дарвина.

**Полученные результаты.** В приложении к рассматриваемым задачам – это означает учет вариации видового состава и уровня развития сообществ водорослей, моделируемых агрегированной переменной: фитопланктоном. В свою очередь такой учет приводит к изменению значений коэффициентов физиологической активности фитопланктона в течение года. При этом из множества соответствующих траекторий поведения экосистемы в модельном расчете реализуется та, при которой достигается максимум значения термодинамической характеристики – эко-эксергии, отражающей удаленность системы от состояния «мертвой» субстанции. Функциональная зависимость величины эко-эксергии пресноводного биоценоза от текущего значения биомассы фитопланктона и детрита определена путем специальных исследований [7].

Изменение в расчетах по модифицированной модели значений коэффициента выделительной активности в течение года, с одной стороны, характеризует структурные изменения, связанные со сменой доминирующих видов водорослей, с другой – приводит к уменьшению значения критерия адекватности расчетных и натурных данных по фитопланктону, что можно видеть на рисунке 2.

Линии пунктира обозначают данные наблюдений. Кривая «Расчет 1» является результатом традиционного способа моделирования биогеохимических циклов. Кривая «Расчет 2» характеризует модифицированный способ моделирования. Модификация – в том, что для каждых расчетных суток выбирался вариант изменения внутренних параметров модели, отвечающий соответствующему максимальному значению термодинамической характеристики экосистемы – эко-эксергии.

Числа на графиках – это значения статистического критерия Тейла (2), характеризующего адекватность результатов расчета натурным данным. На каждом графике: слева - значение критерия при традиционном способе моделирования; справа – при модифицированном.

Значение критерия Тейла по динамике фитопланктона в течение года уменьшилось, т.е. соответствие расчетных результатов натурным данным улучшилось примерно на 14%. Пик расчетной кривой фитопланктона сдвинулся на сентябрь с августа так, как было и на самом деле по данным наблюдений. При этом, как видно по значениям, да и визуально, в расчетах по модифицированной модели динамика кислорода, а также соединений азота и фосфора практически не изменилась по сравнению со случаем применения традиционного способа моделирования без учета сезонных изменений видового состава фитопланктона.

**Выводы.** Таким образом, можно сделать вывод, что применение модифицированного способа моделирования улучшает качество воспроизведения динамики контролируемых показателей. Предложенная модификация способа моделирования биогеохимических циклов позволяет продвигаться дальше при

прогнозировании состояния водного биоценоза, изучении количественных и качественных изменений переменных состояния экосистемы, включая случай интенсивных внешних воздействий, меняющих структуру и трофический статус водоема.

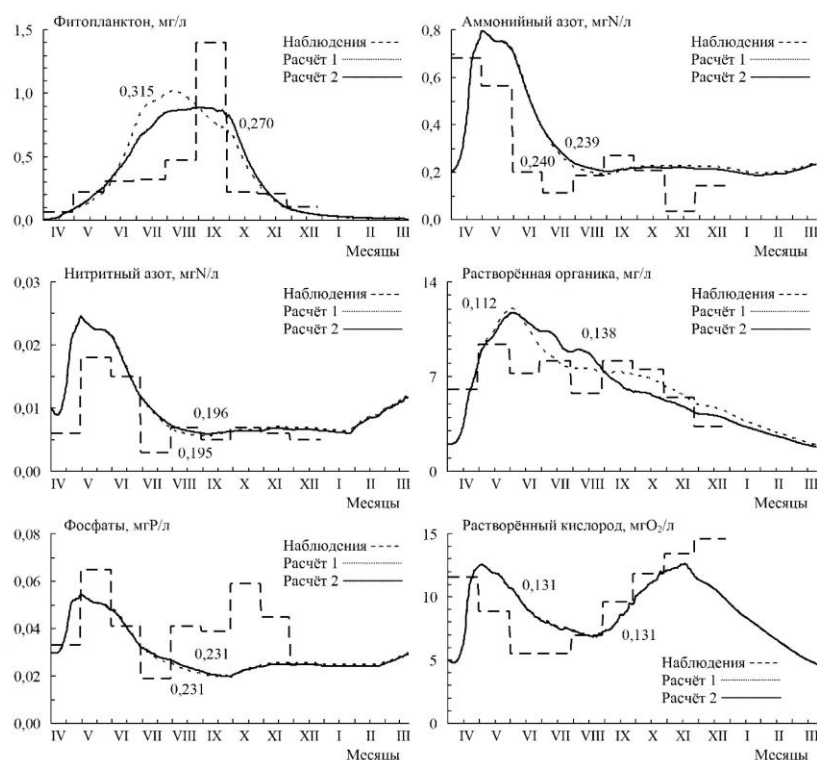


Рис. 2 – Расчет динамики компонентов экосистемы Новосибирского водохранилища по модифицированной модели «Биоген» в сравнении с традиционным подходом

### Литература

1. Леонов А.В. Математическое моделирование трансформации соединений фосфора в пресноводных экосистемах (на примере оз. Балатон). - М.: Наука, 1986. – 151 с.
2. Никаноров А.М. Научные основы мониторинга качества вод. - Санкт-Петербург: Гидрометеиздат, 2005. – 576 с.
3. Определения, единицы измерения и эквиваленты, используемые при изучении пресноводной продуктивности. - Л.: Советский национальный комитет международной биологической программы, 1970. – 31 с.
4. Подлипский Ю.И., Чайковская Т.С. (ред.) Комплексные исследования Новосибирского водохранилища. - М.: Гидрометеиздат, 1985. – 134 с.
5. Цхай А.А., Агейков В.Ю. Математическое моделирование процессов трансформации соединений азота и фосфора и изменчивости кислородного режима в водохранилищах // Водные ресурсы. – 1997. – т. 24. – № 6. – С. 718-728.
6. Цхай А.А., Леонов А.В. Прогнозирование качества воды в проектируемом водохранилище на основе модели трансформации азота и фосфора // Водные ресурсы. – 1995. – т. 22. – № 3. – С. 261-272.
7. Jørgensen S.E. Structural dynamic model // Ecological Modelling. – 1986. – Vol. 31. – N. 1-4. – P. 1-9.

## СОДЕРЖАНИЕ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ (АЗОТ И ФОСФОР) В ВОДЕ ОЗ. ШЕБЕТЫ (ЗАБАЙКАЛЬСКИЙ КРАЙ)

Цыбекмитова Г.Ц.<sup>1</sup>, Бутенко М.Н.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, г. Чита, Россия*

*e-mail: gazhit@bk.ru*

**Аннотация.** В статье представлены результаты количественного содержания нитритов, нитратов, ионов аммония, фосфатов и общего фосфора в воде озера Шебеты, Забайкальского края. Было установлено, что содержание биогенных веществ не превышает предельно допустимых норм концентрации. Результаты показывают, что качество воды озера Шебеты оценивается как "чистое". Следовательно, оз. Шебеты можно рассматривать как эталонный объект для гидрохимических исследований.

**Ключевые слова:** биогенные вещества, азот, фосфор, озеро Шебеты

## THE CONTENTS OF BIOGENIC ELEMENTS (NITROGEN AND PHOSPHORUS) IN THE WATER OF THE LAKE. SHEBETY (ZABAYKALSKY KRAI)

Tsybekmitova G.Ts., Butenko M.N.

*Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology SB RAS, Chita, Russia*

*e-mail: gazhit@bk.ru*

**Abstract.** The article presents the results of the quantitative content of nitrates, nitrites, ammonium, phosphates and total phosphorus in water of the lake Sabety, Zabaykalsky Krai. It was found that nutrient concentrations do not exceed the permissible norms of concentration. The results show that the water quality of the lake Shebet is assessed as "clean". Hence, Lake Lake Shebeti can be considered as an object of reference for hydrochemical research.

**Keywords:** biogenic substaces, nitrogen, phosphorus, Lake Shebet

**Введение.** Озеро Шебеты (Шебетый, Шебетуй) – таежное озеро, памятник природы регионального значения в Красночикойском районе Забайкальского края, в границах буферной зоны Байкальской природной территории, в составе национального парка «Чикой». Водоем расположен в предгорьях Чикоконского хребта, в 2,5 км к югу от устья р. Мельничная.

В современный период остается все меньше озер, особенно малых, с ненарушенной экосистемой, так как хозяйственная деятельность охватила не только водосборные бассейны, но и сами озера (искусственное изменение уровня воды, сброс различных стоков, рекреация, рыбозаведение и т.д.). При антропогенном эвтрофировании или загрязнении процессы структурных и функциональных перестроек протекают с большими скоростями [1]. В связи с этим, возникает необходимость мониторинга оз. Шебеты с целью оценки его экологического состояния.

Первоочередной задачей исследований является отслеживание уровня биогенных элементов (азота и фосфора), так как они являются одними из основных показателей экологического состояния водных экосистем, загрязнения вод и обладают токсичностью при большой концентрации, но вместе с тем им принадлежит ведущая роль в развитии жизни в водоёмах.

Исходя из вышеизложенного, **целью** данной работы является выявление количественного содержания соединений азота и фосфора в воде оз. Шебеты.

**Материалы и методы.** Материалом для гидрохимического анализа послужили пробы воды оз. Шебеты, отобранные в результате экспедиционных исследований оз. Шебеты в июле 2016 г. Пробы отбирали батометром Паталаса в пластиковые бутылки объемом 1 л, предварительно ополаскивая емкость отбираемой водой из водоёма. Фиксированные пробы воды доставляли в лабораторию ИПРЭК СО РАН (г. Чита), где проводили анализ на определение содержания биогенных элементов следующими фотометрическими методами: количество нитритов определяли методом с добавлением реактива Грисса, нитратов – восстановлением до нитритов с реактивом Грисса, аммонийных ионов – с реактивом Несслера, фосфатов – со смешанным реактивом, общего

фосфора – методом сожжения с персульфатом калия. Оптическую плотность, полученных растворов измеряли с помощью спектрофотометра СРЕКОЛ-1300 [4].

**Результаты.** В таблице представлены некоторые *физико-химические характеристики* воды оз. Шебеты. В летний период в озерах с малой глубиной и низкими берегами происходит ветровое перемешивание воды и устанавливается гомотермия – температура воды между поверхностными и придонными слоями практически выравнивается или незначительно расходится в пределах 0,5– 1,8 °С. В более глубоких озерах, таких как оз. Шебеты, наблюдается температурное расслоение. Летом (во второй половине июля) в оз. Шебеты мы отметили прямую термическую стратификацию, когда отмечается слоистое распределение температуры воды с глубиной водоема. Мощность верхнего прогретого горизонта воды составляла 2,5– 5,0 м. Прогреваемые верхние горизонты воды по мере продвижения вниз охлаждаются в связи с высотной отметкой расположения озера и глубиной водоема и варьирует от 6,0 °С (10 м) до 4,6 °С (26,8 м). В мелководных береговых зонах озера температура между поверхностными горизонтами и донными слоями воды изменяется от 0,1 °С (юго-западное побережье, глубина – 1,8 м) до 0,2 °С (юго-восточное побережье, глубина – 4,5 м).

По мере увеличения глубины озера до 31 м температура воды опускается до 4,0 °С. Разница между температурой поверхностных и придонных слоев в центральной глубоководной части озера составляет 14 °С. Такая прямая термическая стратификация характерна для глубоководных озер, таких как Байкал, озера Финского озёрного плато ледникового происхождения, озера Эстонии [5, 6, 7].

В центральной зоне озера содержание растворенного в воде кислорода понижается с глубиной и в придонных областях убывает на 38% от содержания его в поверхностных горизонтах озера (табл. 1), что связано с низким температурным фактором донных слоев воды.

В акватории юго-западного побережья, в отличие от других береговых зон, продуцирование кислорода осуществляется не только за счет фитопланктонного сообщества, но и за счет произрастающих здесь высших водных растений. В то же время, это наиболее мелкий берег по своей глубине (1,8 м). Хорошо прогревается водная толща (18,6–18,8 °С) с прозрачностью воды до дна. В связи с данными условиями, нами отмечены высокие показатели по содержанию кислорода в воде (8,27–8,48 мг/л) и степени насыщения кислородом водной толщи (85,9–88,1 %).

Результаты по содержанию биогенных элементов представлены в таблице 2, которые свидетельствуют о том, что по содержанию биогенных элементов вода оз. Шебеты не превышает показатели ПДК для рыбохозяйственных водоёмов [3].

Отмечено, что в прибрежьях в воде оз. Шебеты в поверхностном и придонном слоях нет резких колебаний в количестве биогенных элементов. В центре озера отмечено резкие колебания лишь в количестве фосфатов в поверхностном слое (0,001 мгР/л) и в придонном (0,018 мгР/л), и в количестве общего фосфора в поверхностном слое (0,013 мгР/л) и в придонном (0,026 мг/л).

Исходя из задач исследования, важнейшее значение имеет оценка качества воды как единого показателя состояния водных экосистем.

По оценке качества вода оз. Шебеты по среднему содержанию нитритов – 0,01 мгN/л и аммонийных ионов – 0,30 мгN/л, относится к 3а классу качества и оценивается как «достаточно чистая». По содержанию нитратов – 0,25 мгN/л, вода оз. Шебеты относится ко 2б классу – «вполне чистая». По количеству фосфатов (0,010 мгР/л) и общего фосфора (0,014 мг/л) – ко 2а классу – «очень чистая» [2].

**Выводы.** Таким образом, по содержанию биогенных элементов вода оз. Шебеты не превышает показатели ПДК для рыбохозяйственных водоёмов. Современное экологическое состояние оз. Шебеты оценивается как «чистое».

Динамика изменения состава и соотношения различных форм соединений азота и фосфора определяется различной интенсивностью химической и биохимической



Органическое вещество и биогенные элементы во внутренних водоемах и морских водах

трансформации. Поэтому для получения статистических данных, выявления межгодовой динамики и прогнозирования экологического состояния водоёма в будущем, необходим мониторинг оз. Шебеты, как одного из эталонных пресноводных объектов горных территорий.

Работа выполнена в рамках проекта ФНИ IX.137.1.1 и программе научных исследований национального парка «Чикой».

Таблица 1 – Некоторые физико-химические показатели воды

Станции отбора проб	Горизонт, м	Т, °С	Прозрачность (SD), м	pH	Кислород, мг/л % насыщ.	Цветность, градусы	Мутность, мг/л
оз. Шебеты, юго-западное побережье	0	18,8	до дна	8,26	8,27 85,9	19	0,55
	1,8 (дно)	18,6	до дна	8,20	8,48 88,1	-	-
озеро Шебеты, центр	0	18,0	5,2	7,22	8,48 87,1	17	0,46
	2,5	18,0	5,2	7,80	8,48 87,1	-	-
	5	15,4	5,2	7,86	<u>8,48</u> 82,7	-	-
	10	6,0	5,2	7,50	<u>7,63</u> 60,7	-	-
	26	4,6	5,2	7,22	<u>6,95</u> 53,4	17	0,46
оз. Шебеты, юго-восточное побережье	0	18,1	до дна	7,09	<u>5,9</u> 60,7	17	0,34
	4,5 (дно)	18,0	до дна	8,00	<u>5,7</u> 58,5	17	0,34

Таблица 2 – Содержание биогенных элементов (мг/л)

Станции отбора	Горизонт, м	Нитраты	Нитриты	Аммонийные ионы	Азот общ.	Фосфаты	фосфор общий
оз. Шебеты, юго-западное побережье	Поверх.	0,32	0,01	0,37	0,36	0,006	0,012
	1,8 (дно)	-	-	-	-	0,008	0,013
оз. Шебеты, центр	Поверх.	0,24	0,01	0,30	0,29	0,001	0,013
	2,5	-	-	-	-	0,009	0,012
	5	-	-	-	-	0,006	0,015
	10	-	-	-	-	0,003	0,012
	26	0,24	0,01	0,30	0,29	0,018	0,026
оз. Шебеты, юго-восточное побережье	0	0,18	0,01	0,24	0,23	0,005	0,011
	4,5 (дно)	-	-	-	-	0,006	0,012
ПДК [3]		40	0,08	0,5	9,42	0,05	

### Литература

1. Алимов А.Ф. Элементы теории функционирования водных экосистем. – СПб.: Наука, 2000. – 147 с.
2. Оксюк О.П., Жукинский В.Н., Брагинский Л.П., Линник П.Н., Кузьменко М.И., Кленус В.Г. Комплексная экологическая классификация качества поверхностных вод суши // Гидробиологический журнал. – 1993. – Т. 29. – вып. 4. – С. 62-76.
3. Приказ Федерального агентства по рыболовству от 18 января 2010 г. № 20. «Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения»
4. Семенов А.Д. Руководство по химическому анализу вод суши. – Л.: Гидрометеиздат, 1977. – 540 с.
5. Arst H., Erm A., Herlevi A., Kutser T., Leppdranta M., Reinart A., Virta J. Optical properties of boreal lake waters in Finland and Estonia // Boreal Environment Research. – 2008. – V. 13. – P. 133-158.
6. Boehrer B., Schultze M. Stratification of lakes // Review Geophysics. – 2008. – V. 46 (2). – P. 1-27. DOI: <http://dx.doi.org/10.1029/2006RG000210>.
7. Kirillin G., Shatwell T. Generalized scaling of seasonal thermal stratification in lakes // Earth-Science Reviews. – 2016. – Vol. 161. – P. 179-190. – DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.earscirev.2016.08.008>.

## ВЛИЯНИЕ СОВРЕМЕННЫХ АГРОХОЛДИНГОВ НА СОДЕРЖАНИЕ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ВОДНЫХ ОБЪЕКТАХ

Чекмарева Е.А.

*Институт водных проблем РАН, Москва, Россия*

*e-mail: s\_taya@list.ru*

**Аннотация.** В работе рассматривается понятие современного «агропромышленного комплекса» («агрохолдинга»). Проводится анализ основных видов воздействия агрохолдингов на поверхностные и подземные источники водоснабжения. Натурные исследования проводились в зоне воздействия ГК «АгроПромкомплектация» на водосборную площадь Иваньковского водохранилища, одного из основных источников водоснабжения г. Москвы.

**Ключевые слова:** агрохолдинг, источники водоснабжения, загрязнение почвы и воды, качество воды, биогенная нагрузка, поверхностные и подземные воды

## IMPACT OF MODERN AGRICULTURAL HOLDING COMPANIES ON CONTENT OF BIOGENIC ELEMENTS IN WATER BODIES

Chekmareva E.A.

*Institute of Water Problems RAS, Moscow, Russia*

*e-mail: s\_taya@list.ru*

**Abstract.** The paper examines the concept of modern "agro-industrial complex" ("holding"). The analysis of the main types of agricultural holdings impact on surface and ground water sources is carried out. Field studies were conducted in the area of influence of GK "Agropromkomplektatsiya" on catchment area of Ivankovo reservoir, one of the main sources of water supply of Moscow.

**Keywords:** agricultural holding, water sources, pollution of soil and water, water quality, nutrient loading, surface water and groundwater

Согласно итогам Всероссийской сельскохозяйственной переписи 2016 года 27 % сельскохозяйственных организаций в РФ представлены крупными и средними предприятиями. В среднем на одну сельскохозяйственную организацию, из числа крупных и средних предприятий, приходится 12107,8 га земли (2016 г.), это на 2% больше, чем в 2006 году. При этом число крупных и средних сельскохозяйственных организаций, за последние 10 лет, сократилось на 55 %, и составляет 15,2 тыс. единиц [4]. В последние годы сельское хозяйство РФ было поддержано Российским продовольственным эмбарго, государственным субсидированием, привлечением дополнительных средств отечественных и зарубежных инвесторов. В условиях современной экономической ситуации в РФ наиболее стабильно существуют средние и крупные сельскохозяйственные предприятия, и их объединения (комплексы).

«Агропромышленный комплекс» («агрохолдинг») – сложившаяся единая система сельскохозяйственных и промышленных предприятий, которые связаны стабильными, долговременными производственными и коммерческими связями, охватывающими производство средств производства для сельского хозяйства, земледелие и животноводство, хранение, транспортировку, переработку и сбыт готовой продукции [1].

Географические особенности развития сельского хозяйства связаны с приоритетными направлениями деятельности. Растениеводство преобладает на юге, востоке и в центральной части России. В северо-западной части России, на Урале и в Сибири развито животноводство.

Для определения регионов, в которых в настоящее время функционируют агрохолдинги, был проведен анализ числа сельскохозяйственных организаций, площадей земли задействованной в сельском хозяйстве. Список по числу наиболее освоенных сельским хозяйством округов возглавляют Центральный (ЦФО), Приволжский (ПФО) и Южный (ЮФО) федеральные округа. Это связано с высокой плотностью населения (ЦФО-26,7%, ПФО-20,2% населения РФ), развитой инфраструктурой, комфортными для сельского хозяйства региональными условиями (географическими, метеорологическими,

агротехническими) [4]. В таблице 1 приведен список субъектов РФ с наибольшими площадями земли на сельскохозяйственную организацию.

Таблица 1 – Список субъектов РФ, на территории которых, находятся крупнейшие сельскохозяйственные организации, по округам, 2016 г. [4].

Название округа	Название субъекта РФ	Название округа	Название субъекта РФ
ЦФО	Белгородская обл., Орловская обл., Тамбовская обл.	ПФО	Оренбургская обл., Самарская обл., Республика Татарстан
СЗФО	Ненецкий автоном. округ, Мурманская обл., Республика Коми	УФО	Ямало-Ненецкий автоном. округ, Ханты-Мансийский автоном. округ, Челябинская обл.
ЮФО	Республика Калмыкия, Астраханская обл., Волгоградская обл.	СФО	Красноярский край, Забайкальский край, Новосибирская обл.
СКФО	Ставропольский край, Республика Ингушетия, Чеченская Республика	ДФО	Магаданская область, Камчатский край, Республика Саха (Якутия)

Характерными чертами агрохолдингов являются:

- большая площадь земель, задействованных в сельском хозяйстве, широкая география распространения;
- несколько направлений деятельности (растениеводство, производство кормов, животноводство, птицеводство, мясопереработка, молочное производство, др.)
- создание сети обособленных предприятий, в том числе юридически, что гарантирует стабильную ситуацию в агрохолдинге при банкротстве одного или нескольких предприятий;
- цикл производства: «от поля до прилавка», частичное или полное снабжение производства собственным сырьем (корма, молоко, мясо, энергия, др.);
- разработка брендовой продукции;
- автоматизация и снабжение производства высокотехнологичным оборудованием, применение современных приемов и методов ведения сельского хозяйства, привлечение высококвалифицированных специалистов.

Зачастую деятельность агрохолдингов включает совмещение растениеводства, животноводства, производства кормов и другую смежную деятельность в одной или нескольких сельскохозяйственных зонах. В таблице 2 представлена сфера деятельности десяти крупных агрохолдингов России.

Таблица 2 – Десятка агрохолдингов-владельцев сельхозземель в России, по мнению аудиторской консалдинговой компании BEFL, апрель 2016 год.

№ п/п	Наименование агрохолдинга	Специализация*	Площадь земель, тыс. га
1.	Продимекс и Агрокультура	Р (сахарная свекла, зерновые, бобовые)	790
2.	Мираторг	Р (зерновые), ПК, Ж (КРС, свиньи), П, М	594
3.	Русагро	Р (сахарная свекла, зерновые, бобовые, масличные), Ж (свиньи), М	594
4.	Иволга-холдинг	Р (сахарная свекла), Ж	511
5.	ХК Ак барс	Р, П, Ж (КРС, свиньи), М, МП, ПХБИ	505
6.	Агрокомплекс	Р (сахарная свекла, зерновые, бобовые, подсолнечник), ПК, С, Ж (КРС, свиньи), П, М, МП	456
7.	Росагро	Р (зерновые, бобовые, масличные), ПК	400
8.	Авангард-агро	Р (свекла, зерновые, бобовые, масличные), Ж (КРС), М	370
9.	Красный Восток агро	Р (зерновые), ПК, Ж (КРС), М, МП	350
10.	Черкизово и Напко	П, Ж (КРС, свиньи), М, Р (зерновые), ПК	340

\*Р – растениеводство, С-садоводство, Ж – животноводство, П – птицеводство, ПК – производство кормов, М – мясопереработка, МП – молочное производство, ПХБИ – производство хлебоулучшающих изделий

Анализ литературных источников и собственные наблюдения показывают, что воздействие сельскохозяйственного производства на водосборную территорию водных объектов заключается в следующем:

- изменение микроклимата: усиление радиационного воздействия на почвенный покров, тепляющий эффект, активация химических процессов в почвенной и водных средах, испускание парниковых газов (закись азота, диоксид углерода, метан);
- изменение условий поверхностного смыва и фильтрации почвенного покрова, деградация (снижение плодородия, повышение засоленности, изменение рН-баланса) и пыление почв;
- загрязнение, в том числе долговременное, почвенной и водной сред (хранение и внесение удобрений, хранение и утилизация отходов сельскохозяйственной деятельности, сброс сточных вод).

Основные источники биогенной нагрузки в зоне действия агрохолдингов: сельскохозяйственные угодья (пашни, сенокосы), помещения для содержания животных и птиц, навозохранилища и жижеборники, склады удобрений, стоки с производства (мясо-молочного, злакового, комбикормового, др.), места складирования отходов производства. Загрязнение может быть, как учтенное и контролируемое, так и неучтенное и неконтролируемое, в том числе технологические ошибки и потери. Загрязнение почвенной и водной среды неочищенными или недостаточно очищенными сточными водами с животноводческих комплексов, с производства, смыв удобрений с полей приводит к накоплению биогенных веществ в почве, проникновению в грунтовые воды и поверхностные водные объекты.

Высокая биогенная нагрузка приводит к формированию агрессивных процессов эвтрофирования, которые проявляются в повышении продукции органического вещества в водоеме и нарушении экосистемы. Бурное развитие растительности может привести к дефициту кислорода, нарушению фотосинтеза в придонном слое, смене видового состава бентоса и фитопланктона, появлению цианобактерий, формированию в донном слое фенолов, сероводорода, метана.

В качестве индикатора воздействия сельскохозяйственной деятельности на окружающую среду можно использовать уровень загрязнения подземных вод соединениями азота. Этот показатель должен отражать потери азота, внесенного в почву [3].

Объектом исследования по воздействию крупного агропромышленного комплекса на питьевые поверхностные и подземные источники водоснабжения была выбрана ГК «АгроПромкомплектация» (земельный фонд составляет 100 тыс. га). Деятельность компании ГК «АгроПромкомплектация» связана с формированием сельскохозяйственной зоны на северо-востоке Конаковского района Тверской области, на водосборной территории Ивановского водохранилища. Ивановское водохранилище является одним из основных источников водоснабжения г. Москвы, вода из него поступает на водозаборы Северной и Восточной станции водоподготовки.

Около трети населения России (в основном, сельское население) используют нецентрализованные источники водоснабжения. Население ЦФО испытывает дефицит обеспеченности ресурсами речного стока и прогнозными ресурсами подземных вод – 1,90 м<sup>3</sup>/сутки (по РФ 5,49 м<sup>3</sup>/сутки) [6]. В исследуемой сельскохозяйственной зоне, на площади 400 км<sup>2</sup> проживает более 5 тыс. человек (Дмитровогорское, Ручьевское, Селиховское сельские поселения Конаковского района Тверской области). Местное население для питьевых целей использует нецентрализованные источники водоснабжения (колодцы и скважины).

Объемы производства можно оценить из следующих цифр (за 2016 год): комбикормовый завод произвел 79,8 тыс. тонн для КРС и свиней; молочное производство представлено 7682 головами КРС, валовый надой молока – 276 тыс. центнеров; поголовье свиней – 170276 голов, производство свинины – 330591 центнеров [5].

Сельскохозяйственная зона ГК «АгроПромкомплектация в Конаковском районе формируется из ряда предприятий и организаций:

1. Производственного объединения «Дмитрогорское» (с. Дмитрова Гора)
2. ООО «Дмитрогорский мясоперерабатывающий завод»
3. ООО «Дмитрогорский молочный завод» (до 6 тыс. голов)
4. АО «Агрофирма «Дмитрова Гора»
5. ООО «Ручьевское»: растениеводство
6. Свиноводческий комплекс «Селиховский» (70 тыс. голов)
7. Свиноводческий комплекс «Дмитрогорский бекон» (57 тыс. голов)
8. Филиал «Агропромкомплектация КОМБИ» (завод по производству комбикормов, элеватор)
9. Филиал «Дмитрогорское молоко» (животноводческий молочный комплекс КРС, до 6 тыс. голов).

По данным, опубликованным на сайте агрохолдинга [5], предприятие наращивает темпы развития, расширяет территорию под засев сельскохозяйственных культур, строит новые коровники и свиноплоды. Большинство процессов в коровниках, свинофермах, мясоперерабатывающих и молочных производствах автоматизированы, применяется инновационное оборудование и технологии европейского уровня. При формировании отходов жизнедеятельности животных применяют автоматическое навозоудаление, после чего отходы перерабатываются (разделяют, компостируют). На собственных полях агрокомплекс используют сырье с мелового карьера для раскисления почв, также удобряют поля переработанными отходами свиноплодов. На производстве используют прогрессивные системы холодо- и водоснабжения. Подземные канализационно-насосные резервуары для приема стоков обеспечивают утилизацию сточных вод. Энергокомплекс, обеспечивает производство собственной электро- и тепловой энергии, исключает выбросы отработанных газов в атмосферу. Современные очистные сооружения минимизируют экологическую нагрузку предприятия.

Наши исследования показали, что экологическая обстановка в зоне влияния агрохолдинга не совсем благополучная. В ходе проведенного опроса было установлено, что местные жители (Конаковского района и г. Дубны) страдают от запаха аммиака и сероводорода, жалуются на головные боли, тошноту, ухудшение самочувствия. Опасность представляет возникновение свалок отходов производства и строительных материалов. Складирование, переработка и утилизация навоза (экологически опасного отхода, источника химического, органического и микробиологического загрязнения) требует постоянного контроля со стороны надзорных органов. Насыщение почвы азотом и фосфором имеет свой предел, после которого почва, длительное время, будет источником загрязнения для подземных и поверхностных вод.

Автором были отобраны пробы воды, донных отложений, сделано описание видового состава высшей водной растительности на р. Торопка, р. Полозовка, р. Крутец, р. Донховка, отобраны пробы в колодцах на водосборной территории Ивановского водохранилища (таблица 3). Анализ проб воды и донных отложений производился в химической лаборатории Ивановской НИС (аттестат аккредитации RA RU 21АН96).

Река Донховка – правосторонний приток Ивановского водохранилища, длина 27 км, площадь водосбора – 158 км<sup>2</sup>. На исследуемом участке Филимоново-Селихово-Клоково сельскохозяйственное воздействие, в последние годы, увеличилось в результате расширения территории ГК «Агропромкомплектация». В воде р. Донховка возросли концентрации азота и фосфора.

Река Крутец, приток р. Сестры, длина – 23 км, площадь водосбора – 166 км<sup>2</sup>.

Длина рек Торопка и Полозовка менее 10 км, впадают в заливы Ивановского водохранилища Федоровский и Обуховский соответственно. Наблюдения за качеством воды р. Торопки проводилось с 2011 г., тогда было зафиксировано максимальное содержание нитратов – 10,6 мг/дм<sup>3</sup>. В целом, качество воды соответствует региональным стандартам.

Таблица 3 – Значения биогенных элементов в воде малых рек и колодца в зоне влияния ГК «Агропромкомплектация», лето 2016 / лето 2017 гг.

Место отбора	Р <sub>общ. раст.</sub> , мгР/дм <sup>3</sup>	РО <sub>4</sub> , мгРО <sub>4</sub> /дм <sup>3</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , мг/дм <sup>3</sup>
р. Донховка/Филимоново	0,140/0,307	0,428/0,223	0,24/0,26	0,006/0,015	0,31/1,3
р. Донховка/ Селихово	0,081/ 0,271	0,248/ 0,143	0,08/ 0,19	0,019/ 0,016	1,2/ 1,5
Р. Донховка/ Клоково	0,074/ 0,260	0,227/ 0,142	0,08/ 0,17	0,007/ 0,016	0,31/ 1,7
р. Крутец/ Ручьи	-/ 0,238	-/ 0,093	-/ 0,16	-/ 0,014	-/ 2,1
р. Полозовка/ Колодкино	0,603/ 1,976	1,85/ 1,736	1,6/ 1,6	0,813/ 0,19	20,4/ 10,3
р. Торопка/ Верханово-Дм. Гора	0,291/ 0,406	0,893/ 0,156	1,6/ 0,21	0,01/ 0,014	0,63/ 1,3
р. Торопка/ Юрьнево	0,201/ 0,411	0,616/ 0,273	0,59/ 0,32	0,011/ 0,030	1,3/ 4,6
р. Торопка/ Юрьево	0,147/ 0,368	0,450/ 0,249	0,51/ 0,28	0,06/ 0,033	1,3/ 9,3
Иваньковское вдхр./ нач. зал. Федоровский	0,036/ 0,158	0,111/ 0,057	0,22/ 0,20	0,09/ 0,011	0,72/ 1,2
Колодец/ Сенинское	0,126/ 0,356	0,241/ 0,385	0,13/ 0,08	0,014/ 0,007	33,8/ 24,0
Колодец/ Тарлаково	0,132/ -	0,200/ -	0,03/ -	0,004/ -	39,9/ -

В воде местных колодцев повышены содержания нитратов, фосфора, вода имеет сероводородный запах. В Федоровском и Коровинском заливах увеличены концентрации азота, а также нефтепродукты. Биогенные вещества сложноуловимы для гидрохимического мониторинга. Это связано с активным вовлечением биогенных веществ в развитие экосистемы рек. Биогенные вещества используются высшей водной растительностью для роста и развития. Это приводит к формированию участков зарастания на малых реках и в заливах, формированию продуктов деструкции, отложению биогенов в донных отложениях.

По всей длине рек произрастают: манник большой, тростник обыкновенный, осока, ряска, а также камыш озерный, хвощ приречный и полевой, омежник водный, рогоз, двукисточник в р. Донховка, в р. Торопка частуха, аир болотный.

По результатам исследования были разработаны рекомендации в отношении деятельности агрохолдинга «Агропромкомплектация»:

1. Предоставлять ежегодный отчет по охране окружающей среды в общем доступе для жителей РФ
2. Осуществлять независимый контроль за переработкой и утилизацией отходов (отходов производства, навоза, строительных и др.)
3. Осуществлять независимый контроль за экологическим состоянием компонентов окружающей среды (воздух, поверхностные и подземные воды, почвы)
4. Использовать современные технологии хранения и переработки отходов для минимизации негативного влияния на окружающую среду



Рис. 1 – Зона сельскохозяйственной деятельности ГК «Агропромкомплектация» в Конаковском районе

**Выводы.** В рамках современной экономической ситуации в РФ происходит укрупнение сельскохозяйственных предприятий. Стабильно функционирующей и организованной структурой в сельском хозяйстве становится агропромышленный комплекс.

Размещение агрохолдингов вблизи поверхностных и подземных источников водоснабжения, их водосборных площадей формирует риски химического и микробиологического загрязнения различной степени опасности.

Автоматизация и робототизация процессов производства, применение современных технологий и техники, квалифицированный персонал выводят производство на передовой уровень по скорости, объемам и качеству выработки продукции. Воздействие на окружающую среду, связанное с сельскохозяйственной деятельностью, в случае применения современных технологий снижается. Однако, оценочные параметры воздействия не охватывают всю сферу прямых и косвенных (опосредованных) последствий. Эти последствия должны выявлять и своевременно предлагать решения по их урегулированию до приемлемого для окружающей среды состояния.

Наиболее информативным показателем состояния водосборной территории в зоне воздействия агрохолдингов является качество грунтовых вод.

### **Литература**

1. Гацалов М.М., Современный экономический словарь-справочник // словарь-справочник. – Ухта: УГТУ, 2002. – 371 с.
2. Назаров Е. А., Захаров В. П. Проблемы и особенности развития агрохолдингов в современных условиях хозяйствования // Научно-методический электронный журнал «Концепт». – 2015. – Т. 13. – С. 4026-4030. – URL: <http://e-koncept.ru/2015/85806.htm>.
3. van der Warf, Hayo; Petit, Jean. Evaluation of the environmental impact of agriculture at the farm level: a comparison and analysis of 12 indicator-based methods // Agriculture, Ecosystems and Environment. – 2002. – V. 93 (1-3). – P. 131-145.
4. Всероссийская сельскохозяйственная перепись населения 2016 года. Предварительные итоги: В85. Статистический бюллетень // Федеральная служба государственной статистики. – М.: ИИЦ «Статистика России», 2016. –70 с.
5. Сайт ГК «АгроПромкомплектация» [Электронный ресурс] // URL: <http://www.apkholding.ru>, (дата обращения: 15.06.2017 г.).
6. Научно-популярная энциклопедия «Вода России». [Электронный ресурс] // URL: <http://water-ru.ru>, (дата обращения: 15.06.2017 г.).



## БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ЦИКЛА АЗОТА В РАЗНОТИПНЫХ ВОДОЕМАХ БОРЕАЛЬНОЙ ЗОНЫ

Чупакова А.А., Воробьева Т.Я., Морева О.Ю., Забелина С.А., Чупаков А.В., Неверова Н.В.

*Институт экологических проблем Севера ФИЦКИА РАН, г. Архангельск, Россия*

*e-mail: anna.a.ershova@gmail.com*

**Аннотация.** В работе представлены результаты исследования микробиологических и гидрохимических аспектов цикла азота в водной толще и в поровых растворах донных отложений водоемов с различными кислородными условиями бореальной зоны.

**Ключевые слова:** цикл азота, аммонифицирующие бактерии, денитрифицирующие бактерии, озеро

## BIOGEOCHEMICAL PROCESSES OF NITROGEN CYCLE IN DIFFERENT WATER RESOURCES OF BOREAL ZONE

Chupakova A.A., Vorobyeva T.Ya., Moreva O.Yu., Zabelina S.A., Chupakov A.V.,  
Neverova N.V.

*Institute of Ecological Problems of the North, N. Laverov Federal Center for Integrated Arctic  
Research, Arkhangelsk, Russia*

*e-mail: anna.a.ershova@gmail.com*

**Abstract.** The paper presents the results of the investigation of the microbiological and hydrochemical aspects of the nitrogen cycle in the water column and pore solutions of bottom sediments of reservoirs with different oxygen conditions of the boreal zone.

**Keywords:** nitrogen cycle, ammonifying bacteria, denitrifying bacteria, lake

Азот является одним из основных биогенных элементов, определяющих изменение трофического состояния пресноводных экосистем, поэтому изучению трансформации его соединений в водоемах уделяется сегодня особое значение.

Биогеохимический цикл азота включает в себя следующие основные процессы: фиксацию, нитрификацию, ассимиляцию, денитрификацию и аммонификацию. Круговорот представляет собой взаимосвязанную цепь реакций превращения различных форм азота, ведущая роль, в осуществлении которых принадлежит микроорганизмам. Они ускоряют эти трансформации и используют высвобождаемую энергию при окислительно-восстановительных реакциях для поддержания жизнедеятельности. В целом эти процессы управляют глобальным биогеохимическим циклом азота [1, 5]. Таким образом, определение количественного распространения бактерий, участвующих в процессах трансформации азота, позволяет оценить интенсивность той или иной стадии цикла азота.

Процессы переноса биогенных веществ через границу раздела «вода–дно» являются важным фактором, регулирующим содержание этих веществ в воде, уровень биопродуктивности озер и качество их воды. Поровые растворы донных отложений являются составной частью гидрохимической системы водоемов. Они образуют нижнюю гидрогеохимическую зону, которая связана с толщей воды конвективными и диффузионными процессами переноса, в результате которых химические соединения поровых растворов переходят в придонный слой и влияют на гидрохимическую обстановку водоема.

Целью данной работы являлось изучение пространственно-временной динамики распределения неорганических форм и общего азота в водной толще и поровых растворах донных отложений стратифицированных и нестратифицированных водоемах бореальной зоны и изучение характера сезонного и вертикального распределения микроорганизмов, участвующих в цикле азота в водной толще и в поровых растворах донных отложений исследуемых водоемов.

В качестве объектов исследования выбраны озера, отличающиеся по стратификации (кислородным условиям). Объектами исследования являлись оз. Масельское и оз. Лекшмозеро Кенозерского национального парка (юго-западная часть

Архангельской области) и оз. Светлое Приморского района Архангельской области. Благодаря большой динамичности водных масс, оз. Лекшмозеро, которое не является стратифицированным [2], отличается хорошей аэрацией по глубине водоема. Оз. Масельгское (глубоководная часть), которое является стратифицированным [2], характеризуется двумя полными конвективными перемешиваниями водной массы в течение года, и формированием анаэробных условий в придонных слоях в летнюю и зимнюю стагнацию вод. В оз. Светлое, которое является меромиктическим [6], практически отсутствует циркуляция воды между слоями различной минерализации, анаэробная зона сохраняется как в течение летней и зимней межени, так и в период осенней гомотермии. Батиметрические карты и расположение станций отбора проб представлены на рис. 1–3.

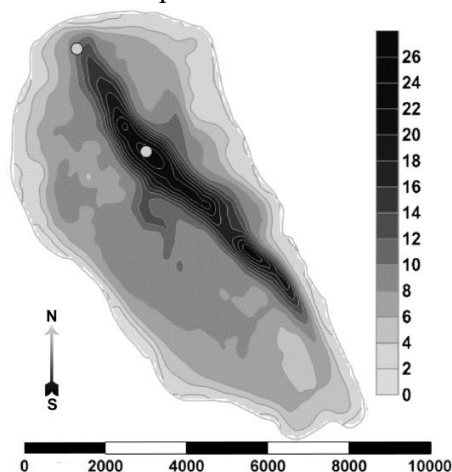


Рис. 1 – Батиметрическая карта оз. Лекшмозеро

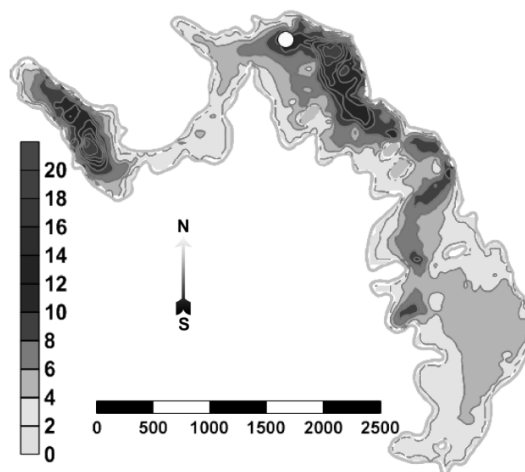


Рис. 2 – Батиметрическая карта оз. Масельгское

В таблице 1 представлены основные морфометрические характеристики исследуемых озер.

Отбор проб воды на гидрохимические и микробиологические анализы проводился на глубоководных станциях послойно по всему водному столбу водоема в соответствии с вертикальной стратификацией гидролого-гидрохимических показателей с соблюдением всех асептических правил отбора в различные климатические сезоны 2012–2016 гг. В тот же день отбора осуществлялся пробоотбор донных отложений, которые отбирались на тех же станциях отбора проб, что и пробы воды, прямоточной грунтовой трубкой из поликарбоната диаметром 7,5 см (Aquatic Research) с дискретностью 5 см (верхний слой делили на 2 и 3 см). Поровая вода отделялась от осадков центрифугированием в поликарбонатных пробирках объемом 50 мл (30 мин, 3900 об/мин, центрифуга SIGMA 2-6E) с последующей фильтрацией через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм.

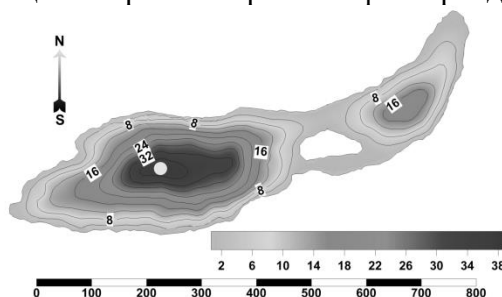


Рис. 3 – Батиметрическая карта оз. Светлое

Для проведения химических анализов водных растворов (определение содержания нитритного азота  $N-NO_2^-$ , аммонийного азота  $N-NH_4^+$ , нитратного азота  $N-NO_3^-$ , общего азота  $N_{общ}$ ) использовались стандартные фотометрические методы. Концентрация органического азота ( $N_{орг}$ ) рассчитывалась математически как разность между величиной общего азота и неорганического азота. Микробиологические исследования проводились

общепринятыми методами исследований. Культивирование аммонифицирующих бактерий (АБ) проводили на пептонной воде, денитрифицирующих (ДБ) – на твердой среде Гильтея при температуре 20°C. Для количественного учета АБ, ДБ использовали метод предельных разведений.

Основные гидролого-гидрохимические характеристики водной толщи исследуемых озер был нами подробно описаны ранее [2–4, 6].

Результаты исследования биогеохимического цикла азота показал, что практически по всей водной толще оз. Лекшмозеро, в эпилимнионе оз. Масельгское и в миксолимнионе оз. Светлое наблюдается достаточное высокое содержание АБ, что говорит об активной аммонификации. В этих слоях наблюдаются низкие содержания  $N-NH_4^+$ , при этом в летние периоды содержание  $N-NH_4^+$  ниже, чем в зимний, что связано с активным использованием  $N-NH_4^+$  фитопланктоном. В этих же слоях во всех водоемах наблюдается преобладание  $N-NO_3^-$  формы азота над другими минеральными формами азота, что вероятнее всего связано с активными процессами нитрификации в благоприятных кислородных условиях.

В оз. Лекшмозеро по всей водной толще преобладали процессы аммонификации во все сезоны. Вследствие того, что водная толща оз. Лекшмозеро хорошо аэрирована, в отличие от других объектов исследования, процессы денитрификации шли не активно. В зимние периоды, когда устанавливалась слабая стратификация в водоеме, процессы денитрификации протекали активнее, чем летом, на что указывают более высокие численности ДБ в зимний период в нижних горизонтах озера по сравнению с летними периодами.

В оз. Масельгское снижение количества АБ наблюдаются на горизонте 8 м, где отмечен термоклин и происходит уменьшение концентрации растворенного кислорода. Наиболее вероятно, что в гиполимнионе активизируются процессы анаэробной аммонификации при концентрации растворенного кислорода до 1 мгО<sub>2</sub>/л, на что указывает значительное количество  $N-NH_4^+$  при минимальных значениях  $N_{орг}$ . Из-за снижения, а затем и прекращения процессов нитрификации в придонных горизонтах, остается не окисленным значительное количество  $N-NH_4^+$ .

В гиполимнионе оз. Масельгское в периоды зимней и летней стагнации создаются наиболее благоприятные условия для протекания процесса денитрификации, чем в оз. Лекшмозеро. С горизонта 16 м (где содержание растворенного О<sub>2</sub> ниже 1,0 мгО<sub>2</sub>/л) происходит уменьшение концентрации  $N-NO_3^-$  почти в 2 раза, по сравнению с концентрацией в слое воды на горизонтах 8–12 м. Однако увеличение содержания нитритного азота в гиполимнионе озера может свидетельствовать о том, что денитрификация идет не до конца.

Доля  $N_{орг}$  в оз. Масельгское от  $N_{общ}$  закономерно снижается с глубиной, в то время как в оз. Лекшмозеро доля  $N_{орг}$  остается на достаточно высоком уровне, что согласуется с данными по фитопланктону: продуктивность фитопланктона в оз. Лекшмозеро выше, чем в оз. Масельгское [4].

В оз. Масельгское, как и в оз. Лекшмозеро, наблюдали резкое увеличение содержания  $N-NH_4^+$  в поровых растворах верхних слоев донных отложений относительно придонных горизонтов. Однако в оз. Масельгское, где наблюдается стратификация, и в зимние периоды в оз. Лекшмозеро, когда наблюдалась слабая стратификация, этот скачок более выражен (сильнее). Это может говорить о том, что в донных отложениях активно протекает процесс аммонификации, при этом образующийся  $N-NH_4^+$ , в периоды стратификации вследствие высокого градиента концентраций в ходе диффузии, поступает в придонные горизонты, где не потребляется и накапливается. В летние же периоды в оз. Лекшмозеро, когда отсутствует стратификация, поступающий из донных отложений  $N-NH_4^+$  потребляется гидробионтами в благоприятных кислородных условиях.

Биогеохимический цикл азота в миксолимнионе оз. Светлое имеет аналогичный характер, что и цикл азота в оз. Лекшмозеро и в эпилимнионе оз. Масельгское.

Разложение основной доли органического вещества начинает протекать в оз. Светлое еще в водной толще – в мимолимнионе, на что указывают высокие численности АБ и высокие концентрации  $N-NH_4^+$  азота. Численность АБ в донных

отложениях выше, чем в толще водоема, что указывает на более активные процессы аммонификации в донных отложениях. Ввиду того, что концентрация  $N-NH_4^+$  азота постоянна в поровых растворах, и не происходит постоянного ежегодного увеличения его концентрации в мнимом лимнионе, а численность АБ высока можно предполагать, что происходит связывание  $N-NH_4^+$  с коллоидальными частицами и адсорбирование на взвешенных частицах.

ДБ были обнаружены в мнимом лимнионе и в донных отложениях. Несмотря на то, что численность ДБ не высока, отсутствие кислорода в этих слоях создает благоприятные условия для протекания процесса до конечной стадии (молекулярного азота).

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-35-00330\_мол\_а, ФАНО России в рамках темы (проекта) № 0410-2014-0030.*

Таблица 1 – Морфометрические характеристики исследуемых озер

Характеристики	Озеро		
	Масельгское	Лекшмозеро	Светлое
Длина, км	6,5	12,5	0,9
Наибольшая ширина, км	1,0	5,8	0,25
Средняя глубина, м	5,1	8,0	12,1
Наибольшая глубина, м	21,0	29,0	39,0
Показатель удлиненности	13,1	2,9	6,5
Площадь зеркала озера, км <sup>2</sup>	3,22	53,5	0,132
Объем озера, км <sup>3</sup>	0,0163	0,426	0,00159
Площадь водосбора, км <sup>2</sup>	15,0	158,5	1,45
Среднегодовой сток с водосбора, км <sup>3</sup>	0,00454	0,0480	0,000725
Удельный водосбор	4,7	3,0	9,9
Козф.условного водообмена, год <sup>-1</sup>	0,28	0,11	0,41
Период условного водообмена, год	3,6	8,9	2,43

### Литература

1. Башкин В.Н. Биогеохимия. – М.: Научный мир, 2004. – 584 с.
2. Воробьева Т.Я., Климов С.И., Шорина Н.В., Морева О.Ю., Широкова Л.С. Гидролого-гидрохимические исследования озер Масельгское и Вильно (Кенозерский национальный парк) // Проблемы региональной экологии. – 2009. – № 6. – С. 57-61.
3. Воробьева Т.Я., Ершова А.А., Морева О.Ю., Чупаков А.В., Забелина С.А., Климов С.И. Микробиологические и гидрохимические аспекты круговорота азота в озерах Кенозерского национального парка // Вестник Северного Арктического Федерального университета. Естественные науки. – 2012. – № 4. – С. 13-21
4. Воробьева Т.Я., Морева О.Ю., Собко Е.И., Широкова Л.С., Забелина С.А., Климов С.И., Шорина Н.В., Покровский О.С., Ершова А.А., Чупаков А.В. Оценка экологического состояния озер Кенозерского Национального парка (Архангельская область) // Известия Самарского Научного центра Российской академии наук. – 2013. – Т. 15. – № 3(2). – С. 825-831.
5. Кузнецов С.И., Саралов А.И., Назина Т.Н. Микробиологические процессы круговорота углерода и азота в озерах. – М.: Наука, 1985. – 213 с.
6. Чупаков А.В., Покровский О.С., Широкова Л.С., Воробьева Т.Я., Забелина С.А., Кокрятская Н.М., Морева О.Ю., Ершова А.А., Шорина Н.В., Климов С.И. Гидрохимические особенности пресноводного меромиктического оз. Светлое (Архангельская область) // Вестник Северного (Арктического) федерального университета. Серия "Естественные науки". – 2013. – № 1. – С. 20-31.

## СОДЕРЖАНИЕ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ (АЗОТ, ФОСФОР, КРЕМНИЙ) В ТЕРМОКАРСТОВЫХ ВОДНЫХ ОБЪЕКТАХ БОЛЬШЕЗЕМЕЛЬСКОЙ ТУНДРЫ

Чупакова А.А., Чупаков А.В., Широкова Л.С., Забелина С.А.

*Институт экологических проблем Севера ФИЦКИА РАН, г. Архангельск, Россия*

*e-mail: anna.a.ershova@gmail.com*

**Аннотация.** В работе представлены результаты исследований основных гидролого-гидрохимических параметров (температура, содержание растворённого кислорода, удельная электрическая проводимость, pH) и содержания биогенных элементов (азот, фосфор, кремний) в термокарстовых водных объектах Большеземельской тундры (Архангельская область, Ненецкий автономный округ).

**Ключевые слова:** биогенные элементы, термокарстовые озера, мерзлота

## CONTENT AND DISTRIBUTION OF BIOGENIC ELEMENTS (NITROGEN, PHOSPHORUS, SILICON) IN THERMOCARST WATER OBJECTS OF BOLSHEZEMELSKAYA TUNDRA

Chupakova A.A., Chupakov A.V., Shirokova L.S., Zabelina S.A.

*Institute of Ecological Problems of the North, N. Laverov Federal Center for Integrated Arctic  
Research, Arkhangelsk, Russia*

*e-mail: anna.a.ershova@gmail.com*

**Abstract.** The paper presents the results of studies of the main hydrological and hydrochemical parameters (temperature, dissolved oxygen content, specific electrical conductivity, pH) and the content of nutrients (nitrogen, phosphorus, silicon) in the thermokarst water bodies of Bolshezemelskaya tundra (Arkhangelsk region, Nenets autonomous region).

**Keywords:** biogenic elements, thermokarst lakes, permafrost

Одним из центральных вопросов ученых в науках о Земле является оценка и предсказание комплексной реакции природной среды на происходящие глобальные изменения, включая антропогенное загрязнение и изменение климата. Особенно важны эти изменения в северных (бореальных и тундровых) ландшафтах, в силу их чувствительности к любым внешним воздействиям, низкой продуктивности биоты и короткого вегетационного периода.

В рамках проведения комплексных экспедиционных работ в июле–августе 2015–2016 годов нами были исследованы термокарстовые водные объекты Большеземельской тундры (БЗТ) на различной стадии своей эволюции, начиная от просадок с площадью 0,3 м<sup>2</sup> и глубиной в несколько сантиметров, до термокарстовых озер площадью более 0,1 км<sup>2</sup> и глубиной до 2 метров. Выделение стадий развития термокарстовых озер основывалось на описанном ранее механизме их образования и цикличности развития в зависимости от их ландшафтно-экологических особенностей [2, 5]. Нами были исследованы водные объекты термокарстового генезиса на 3-х площадках территории БЗТ (рис. 1).

В данной работе мы выбрали участки, находящиеся на возвышенности и сопредельных низменностях.

1. Площадка Нарьян-Мар: озера располагаются на низменности, приуроченной к р. Печора (0-100 м н.у.м.)

2. Площадка Шапкина: располагается на водосборном бассейне реки Шапкина в районе хребта Хальмермусюр и возвышенностей Бол. Салиндей-мусюр, Вэснимусюр, Шапкина-мусюр (100–200 м н.у.м.)

3. Площадка Хорей-Вер: располагается на водосборном бассейне среднего течения реки Колва, ниже и выше п. Хорей-Вер (0-100 м н.у.м.)

Данные площадки отличаются не только по гипсометрическому положению района, но и по плотности гидрографической сети (заозёрности территории). Плотность распространения озёр на пл. Шапкина меньше чем на двух других, находящихся в

низменностях. Максимальное число водных объектов на единицу площади наблюдается на пл. Хорей-Вер.



Рис. 1 – Карта-схема расположения объектов исследования

В комплекс гидролого-гидрохимических наблюдений входили: измерение содержания растворенного кислорода (мг/л), удельной электрической проводимости (УЭП, мкСм/см), рН и температуры; для обеспечения единства средств измерения определение показателей производилось однотипными приборами производства HANNA и WTW. Отбор проб и их подготовка для определения содержания растворенных форм азота, фосфора, кремния осуществлялись по единому стандарту с применением одинаковых фильтрационных насадок Millex-HP с диаметром пор 0,45 мкм; анализ воды выполнялся по стандартным и апробированным методикам.

#### **Температура и кислородный режим**

В вертикальной структуре распределения данных показателей не наблюдается резких градиентов, происходит равномерное незначительное снижение. Значения температуры воды варьировали от 22,4 °С в поверхностном горизонте до 20,6 °С в придонном горизонте (2 м). Содержание растворенного кислорода изменялось в пределах от 8,8 мг/л в поверхностном горизонте до 6,2 мг/л в придонном горизонте (2 м).

На рисунке 2 представлена зависимость температуры (А) и содержания кислорода (Б) в термокарстовых озёрах (в поверхностном горизонте 0–0,5 м) и просадках в зависимости от площади.

#### **рН, удельная электропроводность**

Противоположнонаправленную друг другу картину распределения показывают значения рН и удельной электрической проводимости (УЭП) (рис. 3).

По мере увеличения площади объекта значения рН увеличиваются, что связано с уменьшением концентраций гуминовых кислот, которые являются основными донорами  $H^+$  в богатых органическим веществом водах озёр. Процесс разбавления атмосферными осадками подтверждается общим трендом на уменьшение значений УЭП при увеличении площади объекта.

#### **Биогенные элементы (фосфор, азот, кремний)**

Для водоёмов тундр БЗТ констатируются широкие пределы вариации концентраций биогенных элементов. Для района Харбейских озёр [4] приведены следующие значения концентраций:  $P_{общ}$ =0–5100 мкг/л;  $N_{общ}$ =500–10900 мг/л;  $NH_4^+$ =0–4134 мкгN/л;  $Si$ =30–8000 мкг/л. В работе В.А. Даувальтер и Е.В. Хлопцовой по исследованию озёр водосборов четырёх рек Большеземельской тундры (Ортина, Нерута, Колва и Море-Ю) [1] приведены меньшие величины верхних пределов значений:  $P_{общ}$ =5–77 мкгP/л;  $PO_4^{3-}$ =1–27 мкгP/л;  $N_{общ}$ =172–1303 мг/л;  $NH_4^+$ =34–330 мкгN/л;  $Si$  = 90–1690 мкг/л, – однако в данном исследовании не участвовали начальные стадии образования озёр (просадки и мочажины).

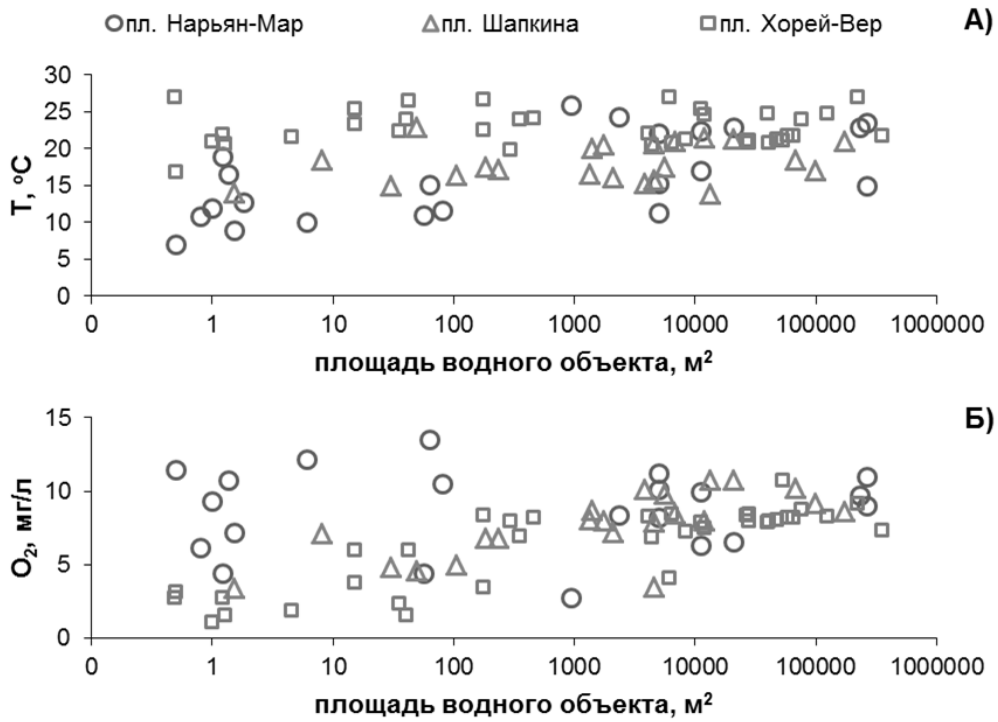


Рис. 2 – Значения температуры воды (А), содержания кислорода (Б) в термокарстовых озёрах (в поверхностном горизонте 0–0,5 м) и просадках

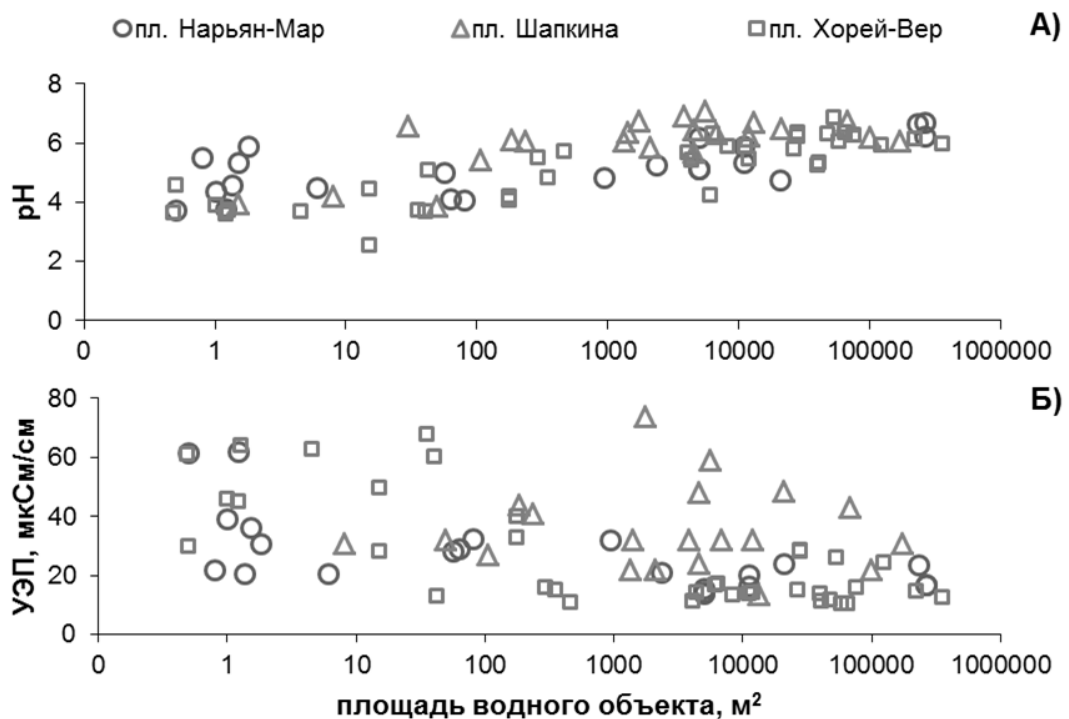


Рис. 3 – Значения рН (А) и УЭП (Б) в термокарстовых озёрах (в поверхностном горизонте 0–0.5 м) и просадках

Наши оценки концентрации биогенных элементов водах термокарстовых водных объектов Большеземельской тундры, так же варьируют в широких пределах. Содержание  $P_{\text{общ}}$  колебалось в пределах 7–479 мкгР/л,  $PO_4^{3-}$  0,03–271 мкгР/л. Максимальные концентрации фосфора установлены в просадках с лишайниками на дне, на пл. Хорей-Вер. Интервалы концентраций общего азота ( $N_{\text{общ}}$ ), аммонийного азота и кремния соизмеримы с представленным в работе по исследованию водосборов рек, 95–1077

мкгN/л, 0–47 мкгN/л и 91–3526 мкг/л, соответственно. При анализе поведения концентраций кремния (рис. 4-А) и аммонийного азота (рисунки 4-Б) были установлены, так же как для рН и УЭП, противоположнонаправленные зависимости от площади объекта.

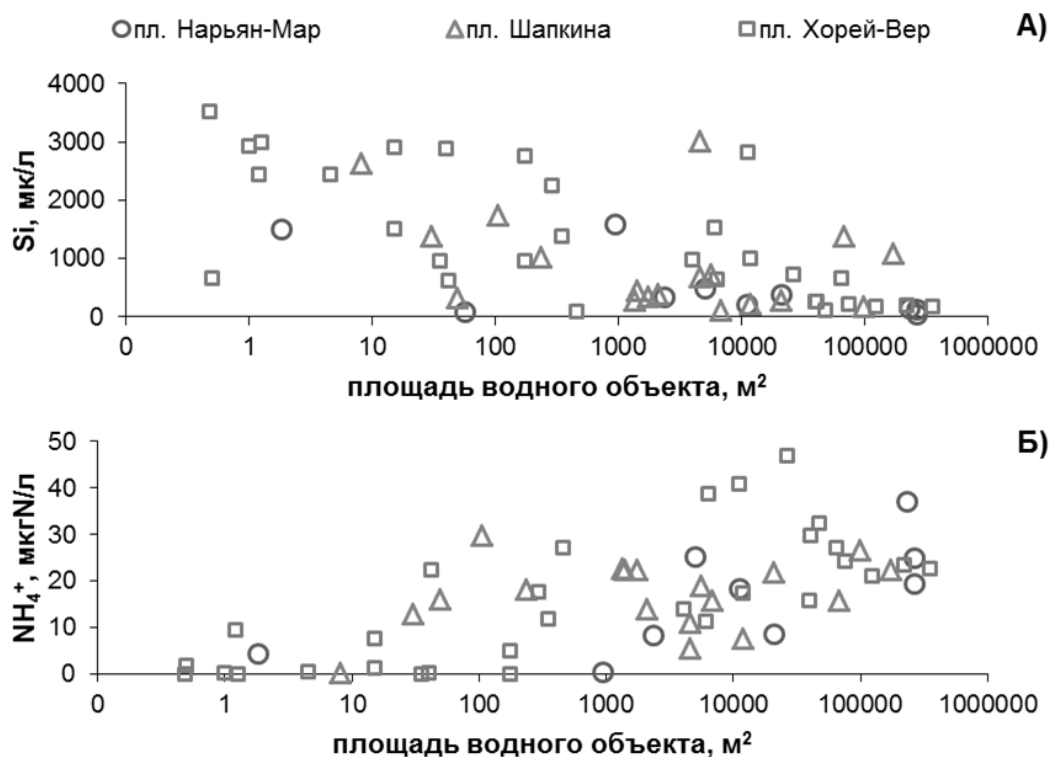


Рис. 4 – Значения концентраций Si (А) и  $\text{NH}_4^+$  (Б) в термокарстовых озёрах (в поверхностном горизонте 0–0.5 м) и просадках

При увеличении площади водного объекта концентрации кремния уменьшаются, а концентрации аммонийного азота увеличиваются. Если для кремния мы можем объяснить подобную взаимосвязь разбавлением водной толщи атмосферными осадками, как и для УЭП, то поведение аммония имеет, скорее всего, химическую природу.

Водорастворимой группой гумусовых кислот являются фульвокислоты, которые в основном формируют растворенное органическое вещество поверхностных вод. Катион аммония способен в водных растворах образовывать соли с фульвовыми кислотами [3], гидролиз которых ингибируется кислой реакцией среды по принципу Ле-Шателье, и мы наблюдаем его минимальные концентрации при  $\text{pH} < 5$ . Однако это предположение требует дальнейшего изучения. Не стоит забывать и о микробных процессах цикла азота, которые влияют на его концентрацию в водных экосистемах.

Таким образом, проведённый первичный анализ поведения гидролого-гидрохимических показателей и концентраций биогенных элементов в термокарстовых водных объектах на различных площадках территории БЗТ, выявил общие тенденции их изменения в зависимости от площади объекта. Температурный режим вод зависит как от площади водоёма, так и от особенностей распространения мёрзлых пород. Значения рН, УЭП и концентрация Si в целом формируются за счёт влияния поверхностного стока, за исключением отдельных значений УЭП на пл. Шапкина. Для концентраций  $\text{O}_2$ ,  $\text{P}_{\text{общ}}$  и  $\text{PO}_4^{3-}$  обнаружены закономерности, связанные как с размером водного объекта, так и с доминирующими видами растительности. Все эти особенности формирования химического состава поверхностных вод БЗТ необходимо учитывать при проведении районирования и дальнейшей экстраполяции результатов на большие территории.

*Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 15-17-10009 «Эволюция экосистем термокарстовых озёр Большеземельской тундры в контексте климатических*



*изменений и антропогенной нагрузки: натурные наблюдения и экспериментальное моделирование».*

### **Литература**

1. Даувальтер В.А., Хлопцева Е.В. Гидрологические и гидрохимические особенности озер Большеземельской тундры // Вестник МГТУ. – 2008. – Т. 11. – № 3. – С.407-414.
2. Кирпотин С.Н., Полнщук Ю.М., Брыксина Н.А. Динамика площадей термокарстовых озёр в сплошной и прерывистой криолитозонах Западной Сибири в условиях глобального потепления // Вестник Томского государственного университета. – 2008. – № 133. – С. 185-189.
3. Попов А.И. Гуминовые вещества: свойства, строение, образование / Под ред. Е.И. Ермакова. – СПб.: Изд-во С.-Петербур. ун-та, 2004. – 248 с.
4. Хохлова Л.Г., Фефилова Е.Б. Гидрохимическая характеристика временных водоёмов на водосборе Харбейских озёр (Большеземельская тундра) // Журнал Сибирского Федерального университета. Биология. – 2014. – № 3. – С. 267-281
5. Pokrovsky O.S., Shirokova L.S., Kirpotin S.N., Audry S., Viers J., Dupre B. Effect of permafrost thawing on the organic carbon and metal speciation in thermokarst lakes of western Siberia // Biogeosciences. – 2011. – Vol. 8. – P. 565-583.

## БИОГЕОХИМИЧЕСКАЯ РОЛЬ ЛЕДНИКОВОЙ ОРГАНИКИ В ГЛЯЦИАЛЬНОМ ЛИТОГЕНЕЗЕ НА ПРИМЕРЕ МОРЕНО- ЛЕДНИКОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ЦЕНТРАЛЬНОЙ АЗИИ

Шатравин В.И.

*Тянь-Шаньский высокогорный научный центр при Институте водных проблем и  
гидроэнергетики НАН КР, Бишкек, Кыргызская Республика*

*e-mail shatravin@yandex.ru*

**Аннотация.** Показана биогеохимическая роль ледниковой органики в гляциальном литогенезе высокогорных районов. Установлено, что в связи с жизнедеятельностью гляциохионофильных организмов создается восстановительная геохимическая среда в тонкодисперсном заполнителе морен. На основе этого получены надежные генетические признаки морен для решения многих задач четвертичной геологии и палеогляциологии.

**Ключевые слова:** ледники, ледниковая органика, морены, гляциальный литогенез

## BIOGEOCHEMICAL ROLE OF THE ICE ORGANIC IN GLACIAL LITHOGENESIS ON THE EXAMPLE OF THE MORaine-GLACIAL COMPLEXES OF CENTRAL ASIA

Shatravin V.I.

*Tien-Shan High-Mountain Scientific Center at the Institute of Water Problems and Hydropower  
of NAS KR, Bishkek, Kyrgyz Republic*

*e-mail: shatravin@yandex.ru*

**Abstract.** The biogeochemical role of glacial organics matter in the glacial lithogenesis of high mountain areas is shown. It is established that in connection with the vital activity of glacio-chionophilic organisms, a restorative geochemical environment is created in the fine-dispersed aggregate of moraines. Based on this, reliable genetic features of moraines have been obtained for solving many problems of quaternary geology and paleoglaciology.

**Keywords:** glaciers, glacial organics, moraines, glacial lithogenesis

**Введение.** В геологии и палеогляциологии четвертичного периода особая роль отводится моренам – единственным вещественным свидетельствам прошлых ледниковых эпох и их стадий. В четвертичной геологии морены используют в качестве важнейших климато-стратиграфических реперов при стратиграфическом расчленении, корреляции и картировании четвертичных отложений; в палеогляциологии – при реконструкциях оледенения и климата прошлого и установления закономерности их изменений, положенных в основу построения долгосрочного прогноза ледниковых и климатических изменений. Эти области изучения изобилуют сложностями и глубокими противоречиями, из-за которых исследователи не могут однозначно решить поставленные задачи. Предыдущими исследованиями автора в горах Центральной Азии (ЦА) было показано, что первопричиной этих сложностей и противоречий является некорректная генетическая идентификация морен: за плейстоценовые морены в большинстве случаев ошибочно принимаются псевдоморены, которые только внешне похожи на морены, но истинный генезис их не гляциальный, а гравитационный. Установленная закономерность гляциального литогенеза и полученные на основе этого надежные генетические признаки морен позволили автору прийти к выводу, что исследователи четвертичного периода находятся на *неверных исходных позициях*, на которые они встали изначально и продолжают оставаться: в качестве основных климато-стратиграфических реперов *высокогорных районов* они используют не только истинные морены, но и псевдоморены, ошибочно принимая последние за морены и совершенно неверно оценивая их возрасты. Традиционные методы полевых исследований не позволяют надежно отделять истинные морены от *морфологически* подобных им образований негляциального генезиса – псевдоморен.

Показано, что при гляциальном литогенезе высокогорных районов в формировании геохимических особенностей мелкоземистого заполнителя морен решающую роль играет ледниковая органика в виде гляциохинофильных организмов. Это послужило основой для получения надежных количественных генетических признаков морен в виде геохимических показателей. Установленные закономерности гляциального литогенеза высокогорных районов не ограничиваются горами ЦА. Они имеют место и в других горных районах мира, в которых автор проводил исследования, в частности, в горах Кавказа, в Гималаях и Андах. Таким образом, эту закономерность можно считать межконтинентальной и вне зависимости от широты местности и климатических особенностей.

**Цель работы.** Целью описанных в статье исследований было изучить роль ледниковой органики в гляциальном литогенезе, а именно: в формировании специфических *геохимических особенностей* мелкоземистого заполнителя морен, которые являются руководящими при генетической идентификации морен.

**Материалы и методы.** При написании статьи были использованы материалы собственных исследований автора в горах ЦА и некоторых других регионов (Кавказ, Гималаи, Анды) и частично - опубликованные материалы географов, геохимиков и почвоведов. В основу статьи положены материалы предыдущих опубликованных и еще неопубликованных материалов автора. Основные из них изложены в его диссертационной работе «Фациально-литологические особенности четвертичных отложений высокогорья Северного Тянь-Шаня» [5].

Под ледниковой органикой понимают микроорганизмы, приспособленные для жизни во льду и снеге. Это особая группа криофильных (от греч. «криос» – холод) организмов, в гляциологии их называют гляциохинофильными организмами. Они широко развиты на ледниках горных стран, в том числе – в горах Центральной Азии. Представлены они в основном водорослями, условно называемыми «снежными». В качестве главного классификационного признака определения групп (таксонов) водорослей принята окраска таллома (слоевища). По этому признаку выделены следующие отделы (классы) водорослей: сине-зеленые, зеленые, красные, золотистые, желто-зеленые, диатомовые, бурые. «Снежные» водоросли относятся к группе криопланктона – населения талой воды. В настоящее время «снежных» водорослей насчитывают свыше 100 видов. Среди них наиболее распространены зеленые, сине-зеленые, диатомовые водоросли.

В местах значительной популяции водорослей ледники приобретают характерные окраски – это так называемые «цветущие» ледники. Окраска ледников зависит от преобладающего типа водорослей. Исследователями описаны случаи обнаружения красных, розоватых, фиолетовых и др. пятен и участков на ледниках в горах Кавказа, Гималаев, Альп и др. С увеличением абсолютной высоты видовой состав водорослей становится менее разнообразным, и ведущая роль переходит к ранее почти незаметным в общей массе сине-зеленым.

В горах Тянь-Шаня и Памира ледники окрашиваются преимущественно в бурый цвет. Это происходит за счет покрытия их поверхностей эоловым мелкоземом от бурого до темно-серого цвета. Видовой состав гляциохинофильной органики на ледниках Тянь-Шаня описан М.А. Глазовской [7] на примере ледников хребта Терской-Ала-Тоо. По ее описаниям, в состав так называемой органической пыли входят зеленые, сине-зеленые и диатомовые водоросли, споры мхов и грибов, отчасти пыльца растений.

Строго говоря, средой обитания гляциохинофильной органики являются не снег и лед, а эоловые мелкоземистые накопления на ледниках, в которых по гранулометрическому составу преобладают пылеватые фракции (0,050-0,001 мм). Это так называемый крупитчатый мелкозем, структурно он представлен в виде гранул диаметром от 0,25 до 3,00 мм (рис. 1).

На поверхности ледников он может быть в виде сплошного покрова (как правило, это на языковых частях ледников), либо в виде пятен и полос (рис. 2). Встречаются и более мощные скопления эолового мелкозема с образованием конусов высотой до 0,5-1,0 м с ледяным стержнем по форме в виде муравьиных куч (рис. 2).



Рис. 1 – Крупитчатый мелкозем на одном из ледников Тянь-Шаня



а)



б)

Рис. 2 – Органосодержащий эоловый мелкозем (а) и эоловый мелкозем в виде «муравьиных куч» на одном из ледников Тянь-Шаня (б)

В местах скопления крупитчатого мелкозема ощущается сероводородный запах. Это же ощущается при раздавливании пальцами отдельных крупиц. В теплых городских условиях отобранные автором пробы эолового мелкозема издавали резкий сероводородный запах, по интенсивности соизмеримый с городской канализацией. При просмотре под микроскопом видно, что каждая структурная крупинка представляет собой сплетение нитей водорослей, которые подобно арматуре в бетоне скрепляют частицы минеральной пыли. Водоросли и продукты их гумификации склеивают тонкодисперсные минеральные частицы, создавая относительно прочные и водостойчивые гранулы. Эти гранулы в такой степени устойчивы к размоканию, что автору не удалось размочить их даже при многочасовом кипячении в воде. Склеивающая роль гумуса описывается и грунтоведами. Ими установлено, что наличие гумуса в грунтах придает им совершенно иные свойства, делает их водостойчивыми (неразмокаемыми). По наблюдениям автора, на поверхности ледников эоловый мелкозем практически не размывается тальми ледниковыми водами. Повсеместно наблюдается такая картина: участки льда, покрытые мелкоземом, за счет усиленного таяния как бы погружаются в лед, оказываясь там в ямках и промоинах, однако при этом мелкозем не размывается и остается на местах. Усиленное таяние льда в местах скопления мелкозема связано с более низким альбедо этих участков. Эоловый мелкозем обнаруживается и в толщах ледникового льда, где он находится в сильно загрязненных этим мелкоземом слоях льда.

В научной литературе сведения о гляциохинофильной органике ограничиваются только описанием их видового состава и установлением факта ее существования на ледниках, точнее говоря, в эоловом ледниковом мелкоземе на поверхности ледников. Автором выявлена биогеохимическая роль этой органики в гляциальном литогенезе с образованием морен горных ледников.

Методы исследований автора заключались в полевом изучении литологических и структурно-текстурных особенностей основных генетических типов четвертичных отложений высокогорных зон, преимущественно гляциальных и гравитационных. Полевые обследования сопровождались отбором проб мелкоземистого заполнителя изучаемых отложений и эолового мелкозема с поверхности ледников. Пробы сдавались в лаборатории на гранулометрический, геохимический и почвенно-химический анализы. В статье использованы некоторые результаты лабораторных анализов.

Для оценки степени оглеения изучаемых отложений применялся окисно-закисный коэффициент по железу ( $K = \text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ ). Материалом для тестирования были железисто-окисные пленки (железистые «рубашки») на минеральных зернах. Стандартные методы определения фазового состояния железа давали непоказательные результаты анализов. Это связано с наложением на общий окисно-закисный фон железосодержащих минералов-примесей, и в первую очередь, окислов и гидроокислов железа. В связи с этим автором был применен колориметрический анализ по разработанной им методике. Сущность методики сводилась к следующему. Для анализа отбирались минеральные зерна фракции 0,14 – 0,10, мм, отмывались в тяжелой жидкости и подвергались электромагнитному сепарированию с целью отделить кварц-полевошпатовые зерна от более тяжелых и железосодержащих минералов. Выделенные минеральные зерна обрабатывались слабым раствором соляной кислоты до полного их осветления с целью растворения (удаления) железистых «рубашек». При этом содержащееся на поверхности минеральных зерен железо переходило в раствор, и дальнейший анализ выполнялся традиционным методом. Применялся колориметрический метод, как наиболее чувствительный.

Содержание в пробах гумуса выполнялось по методу Тюрина. Полученные результаты пересчитывались на содержание органического углерода. Для ряда проб был выполнен фракционный анализ гумуса с целью определить содержание основных фракций гумусовых кислот – фульвокислот, гуминовых кислот и гумина.

Приведенные в статье фотографии сделаны автором.

**Полученные результаты.** Предыдущими исследованиями автора были установлены основные закономерности гляциального литогенеза с образованием морен горных ледников, раскрыта роль ледниковой органики в гляциальном литогенезе [5, 3]. Здесь кратко изложены основные результаты этих исследований. В частности, было установлено, что морены ЦА в качестве доминирующей составляющей содержат абляционную морену. Показано, что мелкоземистый заполнитель морен формируется не за счет конседиментационного диспергирования более крупных обломков (как это принято считать), а за счет эолового мелкозема, выпадающего на его поверхности. Основным источником этого мелкозема являются местные склоны ледниковых долин. В связи с абляцией ледников накапливающийся на них эоловый мелкозем вытравливает и ассимилируется с грубообломочным материалом. Так формируется гранулометрический состав мелкоземистого заполнителя горных морен. На примере некоторых ледников Тянь-Шаня показано, что в гранулометрическом составе эолового мелкозема содержание пылеватой фракции более 40%. Содержание органики в ледниковом мелкозему весьма значительное. Так, в 2-х образцах, отобранных на Тянь-Шаньских ледниках, содержание органического углерода и гумуса оказалось 2,66% и 4,59% соответственно, во втором – 0,93% и 1,61%.

Было установлено, что на поверхность ледников эоловый мелкозем поступает в виде минеральных частиц, несущих на себе железистые «рубашки» в виде железоокисных соединений. В связи с этим сам мелкозем имеет исключительно бурый или красновато-

коричневый цвет. По определению в 10 пробах, взятых на ледниках Тянь-Шаня, окисно-закисный коэффициент этого мелкозема был от 0,20 до 0,75 (тестировались минеральные зерна фракции 0,14-0,10 мм). Источником железа в железистых рубашках минеральных зерен являются в основном минералы слюды из кристаллических решеток которых в процессе физического выветривания высвобождается железо. Высвободившееся железо в условиях аридного климата ЦА активно окисляется с образованием окислов и гидроокислов железа, которые покрывают минеральные зерна. Наблюдениями автора установлено, что, попав на поверхность ледника, эоловый мелкозем интенсивно, как правило, в течение одного абляционного сезона, осветляется, приобретая окраску серого цвета. Это происходит в результате оглеения, т.е. восстановления окисных соединений железа в закисные. Его окисно-закисный понижался на порядок.

Оглеение ледникового мелкозема происходит не только на поверхности, но и внутри ледниковых тел, и это связано с жизнедеятельностью гляциохионофильных организмов. Процессы оглеения ледникового мелкозема происходят по традиционной схеме. Самая ранняя стадия моренного (равно, как и любого другого) диагенеза характеризуется поглощением микроорганизмами свободного кислорода, что сопровождается восстановлением окислов железа и марганца. При разложении органического вещества ледникового мелкозема образуется гумус. Основная составляющая гумуса – гумусовые кислоты – фульвокислоты и гуминовые кислоты. Они отличаются высокой активностью в окислительно-восстановительных процессах. Опытами почвоведов установлено, что наиболее активно разложение органического вещества происходит в первые три месяца, а наиболее благоприятными для гумификации являются чередование оптимальных условий увлажнения с недостатком влаги. Согласно им же, важными агентами гумусообразования являются мороз и сухость. В силу сказанного, ледниковые условия являются благоприятными для активного протекания гумификации. Анализы 2-х образцов эолового мелкозема, отобранных автором с ледника Чон-Тер (Киргизский хребет, Северный Тянь-Шань), подтвердили это. Первый образец был взят в фирновой зоне, где мелкозем еще не подвергся гипергенезу, второй – из оглеенного материала ниже фирновой линии в начальный период абляции. Видимо, оглеение второго образца произошло в течение 1,5–2 месяцев. При этом окисно-закисный коэффициент оглеенного образца уменьшился на порядок – с 0,75 до 0,07.

Источником гумусовых кислот в гляциальном литогенезе является разлагающаяся ледниковая органика (отсюда и сероводородный запах). Известно, что наибольшей растворимостью обладают фульвокислоты, в связи с чем в составе гумусовых кислот они имеют наибольшие концентрации. Концентрация фульвокислот в водной среде, как правило, превышает содержание гуминовых кислот в 10 раз.

Гумусовые кислоты способны переводить в раствор все компоненты минералов. Экспериментальные исследования В.В. Пономаревой и А.В.Плотниковой [2] показали, что агрессивность гумусовых кислот по отношению к минералам не уступает соляной кислоте, а в некоторых случаях даже превосходит ее. Наиболее разрушительно действуют фульвокислоты. При соединении с железом они образуют нерастворимые в воде органо-минеральные соединения. Ими установлено, чем сильнее разбавлен раствор, тем значительнее миграционная способность органо-минеральных соединений, а растворимость соединений железа возрастает с увеличением концентрации фульвокислот по крайней мере на три порядка. А.В. Ивановым и А.Б. Базаровой [6] обнаружено, что железосодержащие минералы выщелачиваются растворами минеральных и органических кислот при отрицательных температурах намного интенсивнее, чем при положительных. Им это объясняется значительным увеличением концентрации растворов при вымораживании (фактор криогенного концентрирования). Следовательно, в гляциальном литогенезе, протекающем в высокогорных условиях, установленная ими закономерность вполне имеет место.

Важной особенностью геохимической обстановки ледниковой среды является ее кислотность, поскольку она обуславливает восстановительную геохимическую среду.

Выполненные автором определения рН в 2-х образцах ледникового мелкозема на леднике Чонг-Тер показали кислую реакцию – 5,0 и 5,6, что характерно для кислых болотных вод. В условиях низких рН увеличивается растворимость и миграционная способность химических элементов. Согласно [1], растворимость гидроокиси железа при уменьшении рН с 8 до 6 увеличивается на 4 порядка.

На основании вышесказанного есть основание считать, что в условиях гляциального литогенеза процессы разрушения окислов и гидроокислов железа и последующий вынос железосодержащих органоминеральных соединений происходят чрезвычайно активно.

Наряду с редукцией содержания  $Fe^{3+}$  в гляциальном литогенезе происходят и процессы его восстановления. В этом случае главную роль играет разлагающаяся органика, создающая восстановительную геохимическую среду. Образующиеся при гумификации гумусовые кислоты повышают кислотность среды, что способствует восстановлению железа. При понижении рН происходит понижение Eh (окислительно-восстановительного потенциала), в результате чего  $Fe^{3+}$  переходит в  $Fe^{2+}$ , то есть происходит восстановление соединений железа.

В условиях гляциального литогенеза кроме выноса железосодержащих органоминеральных соединений происходит растворение образующихся железоокисных соединений, и этот процесс протекает весьма интенсивно. Согласно [1], растворимость гидроокиси 2-х валентного железа на 4 порядка выше растворимости гидроокиси 3-х валентного железа. В условиях восстановительной геохимической среды (сероводородный запах) гляциального литогенеза железо может мигрировать в форме ионов  $Fe^{2+}$ -ион. Находясь в условиях активного водообмена той же среды (что имеет место на ледниках и их морено-ледниковых комплексах), свободное (в виде  $Fe^{3+}$ -ион) и связанное в органоминеральные соединения железо активно выносится за пределы среды гляциального литогенеза, то есть вымывается из мелкозема формирующихся морен. Кроме того, в условиях гляциального литогенеза вынос ионов  $Fe^{2+}$  возможен и в коллоидной форме с помощью сорбентов. В роли сорбентов-носителей железа и его соединений могут быть тонкодисперсные взвеси глинистых частиц, гумусовые органические коллоиды и пр.

В результате протекающих в гляциальном литогенезе геохимических процессов исходный моренный мелкозем подвергается оглеению и выщелачиванию железоокисных соединений, что предопределяет специфическую геохимическую среду образования морен.

Следует сказать, что в гляциальном литогенезе, протекающем в условиях интенсивного водообмена, процессы оглеения сопровождаются интенсивной миграцией с выносом железосодержащих соединений за пределы среды гляциального литогенеза. Таким образом, ранние стадии гляциального литогенеза происходят в зоне гипергенеза так называемой фации закисного железа. В результате протекающих в условиях гляциального литогенеза процессов образуются специфические окраски морен (за счет окрасок мелкоземистого заполнителя) холодных тонов, в основном серого, белесого, сизого цвета.

Есть основания считать, что в гляциальном литогенезе процессы выщелачивания органическими кислотами железосодержащих соединений протекают весьма интенсивно, в результате чего из моренных толщ практически полностью выносятся не только окисные, но и закисные соединения железа, имевшиеся там в составе железистых «рубашек» на минеральных зернах. По этой причине гляциальные отложения (морены) даже плейстоценового возраста не претерпевают эпигенетического окисления, то есть они как бы законсервированы от окислительных процессов гипергенеза. Исключения составляют верхние, гипергенные горизонты морен, в которых развиваются

постгенетические почвенные процессы, в том числе – и окислительные. Однако мощность гипергенных горизонтов даже на плейстоценовых моренах не превышает 1–1,5 м.

Установленная геохимическая закономерность гляциального литогенеза позволила автору объяснить причины ранее установленных им [5, 3] окрасок холодных тонов истинных морен, в отличие от исключительно буроцветных окрасок псевдоморен. На основании этого им были получены количественные геохимические критерии для генетической идентификации истинных морен и псевдоморен в виде соответствующих окисно-закисных коэффициентов их мелкоземистого заполнителя: среднестатистический окисно-закисный коэффициент для морен Тянь-Шаня – 0,07, для псевдоморен – на порядок больше – 0,7 [5, 3]. Эти показатели являются надежными генетическими признаками морен и псевдоморен. Применение их в четвертичной геологии и палеогляциологии позволяет совершенно по-иному (нежели это делается традиционно) решать многие задачи стратиграфического и палеогляциологического толка, в частности, однозначно установить число оледенений в плейстоцене.

**Выводы.** Автором показано, что гляциальный литогенез с образованием морен ЦА протекает исключительно в восстановительной геохимической среде. Это происходит благодаря ледниковой органике, обитающей на ледниках в виде гляциохионофильных организмов. В результате биогеохимической деятельности ледниковой органики создаются специфические геохимические особенности морен. Отличительной особенностью мелкоземистого заполнителя морен является низкий окисно-закисный коэффициент по железу, который на порядок ниже, чем в исходных для их образования рыхлообломочных отложениях, а также – в отложениях иного генезиса, развитых в высокогорных зонах. На основе этого автором получен надежный генетический признак морен в виде показателя окисно-закисного коэффициента по железу. Применение этого показателя позволяет надежно выполнять генетическую идентификацию морен и отличать их от псевдоморен. Установлено, что этот показатель имеет характер межконтинентального, и его можно успешно применять для палеогляциологических реконструкций и корреляции четвертичных отложений. В совокупности это позволяет избежать сложности и противоречия, накопившиеся в четвертичной геологии и палеогляциологии.

### Литература

1. Беус А.А., Грабовская Л.И., Тихонова Н.В. Геохимия окружающей среды. – М.: Недра, 1976. – 248 с.
2. Понаморева В.В., Плотникова А.В. Гумус и почвообразование. – Л.: Наука, 1980.
3. Шатравин В.И. Фациально-литологические особенности четвертичных отложений высокогорья Северного Тянь-Шаня. Автореферат дисс. канд. г.–м. н. Институт геологии НАН РК. – Бишкек, 1992. – 21 с.
4. Шатравин В.И. Основные закономерности гляциального и гравитационного типов литогенеза горных районов // Геология кайнозоя и сейсмотектоника Тянь-Шаня. – Бишкек, 1994. – С. 15-26.
5. Шатравин В.И. Фациально-литологические особенности четвертичных отложений высокогорья Северного Тянь-Шаня. Автореферат дисс. канд. г.–м. н. Институт геологии НАН РК. – Бишкек, 1992. – 21 с.
6. Иванов А.В., Базарова В.Б. Химическое выветривание пирита с водой и различными водными растворами при положительных и отрицательных температурах // Миграция химических элементов в криолитозоне. – Новосибирск, 1985. – С. 115-122.
7. Глазовская М.А. Эоловые мелкоземистые накопления на ледниках хребта Терской-Ала-Тоо // Тр. Ин-та географии АН СССР. – 1952. – Т.49. – С. 51-69.



## НИТРАТЫ В ВОДНЫХ ОБЪЕКТАХ НИЖНЕГО ПРИАМУРЬЯ

Шестеркин В.П., Шестеркина Н.М.

*Институт водных и экологических проблем ДВО РАН, Хабаровск, Россия*

*e-mail: shesterkin@ivep.as.khb.ru*

**Аннотация.** Дана оценка содержания нитратного азота в водных объектах Нижнего Приамурья. Показаны повышенные его концентрации в водах р. Амур в зимнюю межень и в период весеннего половодья, обусловленные выносом с территории Китая. Максимальные концентрации нитратного азота выявлены в водах таежных рек, дренирующих пирогенно измененные водосборы, урбанизированных территорий и горнорудных районов. Отмечено увеличение в 1,4 раза стока нитратного азота в воде р. Амур в зимнюю межень 2013–2017 гг. по сравнению с 1997–2012 гг. Наибольший сток нитратного азота в воде р. Амур в период открытого русла отмечался на пике исторического наводнения 2013 г., в зимнюю межень – январе 2014 года.

**Ключевые слова:** Нижнее Приамурье, нитратный азот

## NITRATES IN WATER OBJECTS OF THE LOWER AMUR REGION

Shesterkin V.P., Shesterkina N.M.

*Institute of Water and Ecology Problems FEB RAS, Khabarovsk, Russia*

*e-mail: shesterkin@ivep.as.khb.ru*

**Abstract.** The content of nitrate nitrogen in the water bodies of the Lower Amur region is estimated. Its elevated concentrations in the Amur river during the winter low water and the spring high water, caused by removal from the territory of China, are shown. The maximum concentrations of nitrate nitrogen are found in the water of taiga rivers draining the pyrogenically changed water catchments and in the water of the rivers of urbanized territories and mining areas. An increase of 1.4 times in the flow of nitrate nitrogen in the Amur river during the winter low water in 2013–2017 in comparison with 1997–2012 is shown. The largest runoff of nitrate nitrogen in the water of the Amur river in the open channel period was observed at the peak of the historic flood in 2013 and in the winter low water in January 2014.

**Keywords:** the Lower Amur region, nitrate nitrogen

**Введение.** Нитратный азот – важнейший компонент гидросферы, который определяет продуктивность водных объектов и качество их вод. Значительные экономические преобразования в последние годы в китайской части бассейна Амура (рост численности населения, развитие химической и нефтехимической промышленности, широкое использование минеральных удобрений в сельском хозяйстве и др.), лесные пожары в российской части бассейна не могли не оказать влияния на содержание и сток нитратного азота, вынос его в Охотское море.

Цель настоящего исследования – изучение содержания и стока нитратного азота в водных объектах Нижнего Приамурья.

**Объекты и методы.** Исследования на водных объектах Нижнего Приамурья осуществлялись в 1997–2017 гг. Пробы воды отбирались с поверхности на р. Амур на 5 равномерно распределенных по ширине реки вертикалях: в зимнюю межень – 2 раза в месяц, в период открытого русла – 1–2 раза за фазу водного режима, на остальных водных объектах – эпизодически. Образцы воды брались батометром и доставлялись в ЦКП «Межрегиональный центр экологического мониторинга гидроузлов» при ИВЭП ДВО РАН, где фильтровались через мембранные фильтры с размером пор 0,45 мкм. Содержание нитратного азота определялось с реактивом Грисса в фильтрате после восстановления на кадмиевом редуторе.

**Обсуждение результатов.** Река Амур – крупнейшая трансграничная река Евразии, сток которой составляет более половины общего стока всех рек Охотского побережья. Гидрохимические исследования в районе Хабаровска в зимнюю межень 2013–2017 гг., по сравнению с зимней меженью 1997–2012 гг. [5], свидетельствуют об увеличении содержания нитратного азота в 1,4 раза. Максимальная концентрация (до 1,0 мг N/дм<sup>3</sup>) отмечалась в январе 2014 г., т.е. после исторического наводнения в 2013 году (рис. 1). Ниже были концентрации в январе 2015 г. (0,78 мг N/дм<sup>3</sup>) и 2017 г. (0,90 мг N/дм<sup>3</sup>), в

феврале 2013 г. ( $0,90 \text{ мг N/дм}^3$ ). По ширине Амура наибольшие концентрации нитратного азота наблюдаются в средней части реки, что свидетельствует о значительном влиянии на его содержание вод р. Сунгари, дренирующей наиболее освоенную китайскую часть бассейна Амура.

Максимальный сток нитратного азота в условиях высокой водности Амура наблюдался в январе 2014 г. (224 т/сут). Меньше были значения в марте 2011 г. (170 т/сут) и 2013 г. (143 т/сут), а также в декабре 1998 г. (122 т/сут) после катастрофического паводка на р. Сунгари.

В воде пойменных озер Гасси и Синдинское, тесно связанных с Амуром протоками, содержание нитратного азота зимой не опускается ниже  $0,43 \text{ мг N/дм}^3$ , оз. Петропавловское – находится ниже  $0,04 \text{ мг N/дм}^3$  из-за дефицита растворенного кислорода.

Большие различия в содержании нитратного азота наблюдаются в период весеннего половодья. В отличие от зимней межени наибольшие значения отмечаются в правобережной, иногда средней части русла Амура. В мае 2017 г. в правобережной части русла концентрация достигала  $0,43 \text{ мг N/дм}^3$ , в то время как у левого –  $0,06 \text{ мг N/дм}^3$ . Максимальная за период открытого русла концентрация нитратного азота могла наблюдаться в мае 2013 г., когда в правобережной части Амура у с. Ленинское содержание нитратного азота из-за подтопления сельхозугодий достигало  $1,6 \text{ мг N/дм}^3$ . В мае 2010 г. максимальное содержание нитратного азота отмечалось в средней части Амура ( $0,77 \text{ мг N/дм}^3$ ), сток составлял 644 т/сут.

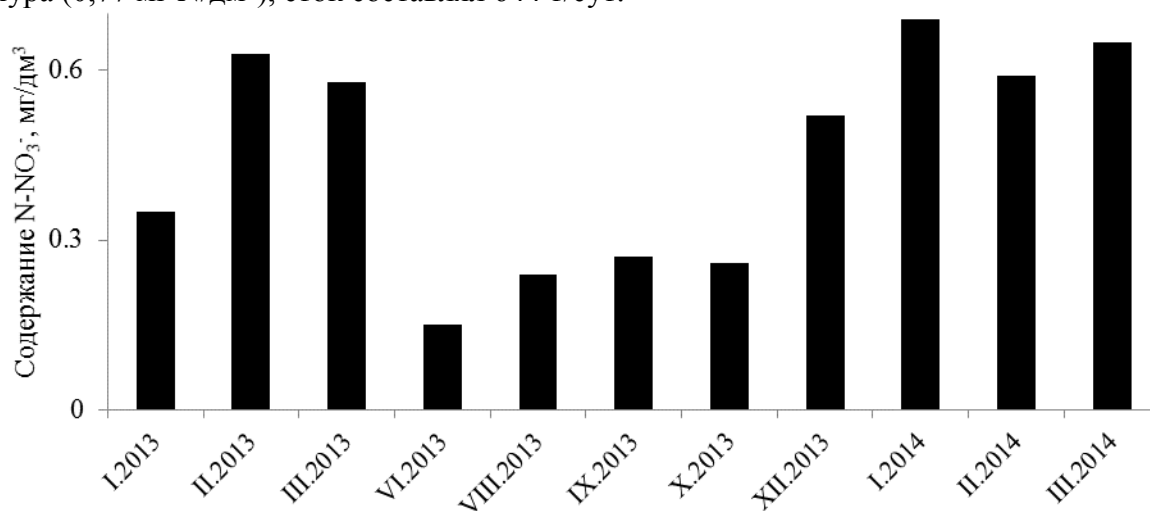


Рис. 1 – Среднее содержание нитратного азота в воде р. Амур у Хабаровска в 2013–2014 гг.

Повышенные концентрации нитратного азота наблюдаются также во время паводков, которые формируются в бассейне р. Сунгари. В июле 1998 г. содержание этой формы азота в воде р. Амур у г. Хабаровск достигало  $0,56 \text{ мг N/л}$ , а сток 813 т/сут [5]. В августе этого же года повышенные концентрации нитратного азота ( $0,68 \text{ мг N/дм}^3$ ) сохранялись в течение месяца. На пике паводка при расходе воды  $31080 \text{ м}^3/\text{с}$  содержание нитратного азота достигало  $0,96 \text{ мг N/л}$ , сток – 2145 т/сутки. В 5,7 раза был ниже сток аммонийного азота. В 2009 г. пойма Амура у Хабаровска находилась под водой 68 дней, на пике паводка при расходе воды  $31000 \text{ м}^3/\text{с}$  сток нитратного азота составлял в среднем 1473 т/сут. Повышенная водность и концентрации нитратного азота в течение всего паводка позволяют предполагать значительный вынос нитратного азота. Подобная ситуация отмечалась в августе 2010 г., когда на пике паводка максимальная концентрация нитратного азота в воде китайской части Амура у с. Ленинское составляла  $1,16 \text{ мг N/дм}^3$ , в то время как в российской части реки была ниже предела обнаружения. Максимальный сток нитратного азота ориентировочно составил 726 т/сут. Во время исторического паводка 2013 г. при расходе воды  $46000 \text{ м}^3/\text{с}$  максимальное содержание нитратного азота достигало  $0,54 \text{ мг N/л}$ , а сток – 953 т/сут. [3].

Повышенной концентрацией нитратного азота в условиях высокой водности Амура характеризуются воды большого количества пойменных озер Нижнего Приамурья.

Малые реки при незначительных гидрографических характеристиках наиболее сильно уязвимы от хозяйственной деятельности человека. Среди антропогенных факторов по масштабам воздействия на сток нитратного азота доминируют лесные пожары. В Хабаровском крае они периодически, раз в 22 года, достигают катастрофических размеров (1954, 1976 и 1998 гг.). Наиболее крупные пожары были в 1998 г., когда огнем было пройдено 2,4 млн. га тайги.

Лесные пожары обуславливают значительные преобразования таежных экосистем. При верховых пожарах происходит обугливание стволов деревьев и сгорание мелких кустарников, при низовых пожарах растительный покров выгорает до подстилающих пород. Поэтому первые вызывают появление гарей с большим количеством обугленной древесины, вторые – зольных веществ.

Верховые пожары, как свидетельствуют проведенные исследования в бассейне р. Анюй в 1999–2016 гг., где в 1998–2000 гг. образовались гари на площади 190 000 га, приводят к повышению содержания нитратного азота в воде таежных рек. Максимальные концентрации отмечались в 2002–2003 гг., минимальные – в многоводные 2009–2011 годы (рис. 2).

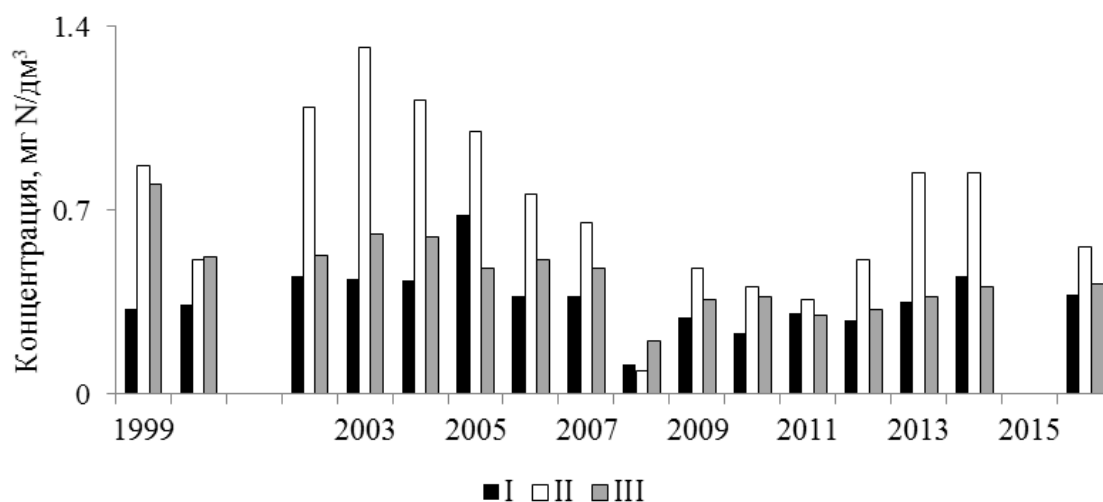


Рис. 2 – Содержание нитратного азота в водах рек бассейна Анюя в 1999–2016 гг.: водосборы не были охвачены огнем (I), пройдены верховыми (II) и низовыми (III) пожарами

Содержание нитратного азота изменялось в пределах 0,36–1,32 мг N/дм<sup>3</sup>, среднемноголетнее значение за весь период мониторинга составило 0,76 мг N/дм<sup>3</sup>. Высокое содержание этого вещества может быть обусловлено атмосферным переносом соединений азота из охваченных пожарами других районов Приамурья и последующей их сорбцией обугленной древесиной. Об атмосферном переносе свидетельствует многолетняя динамика содержания нитратного азота в воде р. Куптурку. В период 1999–2002 гг. среднегодовое его содержание не превышало 0,53 мг N/дм<sup>3</sup>, а после пожара в 2003 г., имеющего высокую интенсивность (горел усыхающий ельник, площадь гари составила 500 га) возросла в 1,7 раза, максимальное значение достигало 0,98 мг N/дм<sup>3</sup> [6].

Кривые сезонного распределения содержания нитратного азота в водах таежных рек имеют схожий характер. В многолетнем аспекте выделяется первый пост пожарный год, когда максимальная концентрация (1,3 мг N/дм<sup>3</sup>) наблюдалась в сентябре, а наименьшая – в ноябре. В 2001–2006 гг. ситуация изменилась – наибольшее содержание стало отмечаться в ноябре. В последующие годы повышенные концентрации нитратного азота чаще отмечались в мае.

Низовые пожары обуславливают повышенные концентрации нитратного азота

преимущественно в первый пост пирогенный год (рис. 2). В последующие годы его содержание постепенно стабилизировалось. Среднегодовое содержание в 2000–2007 гг. изменялось в пределах 0,48–0,61 мг N/дм<sup>3</sup>, в 2009–2011 гг. – 0,33–0,37 мг N/дм<sup>3</sup>, в 2012–2014 гг. – 0,32–0,52 мг N/дм<sup>3</sup>.

Природные пожары влияют на содержание нитратного азота в водах рек, водосборы которых не были пройдены огнем. В воде горно-таежных рек бассейна р. Анюй концентрации изменялись в пределах 0,23–0,68 мг N/дм<sup>3</sup> (рис. 2), среднемноголетнее значение составляло 0,39 мг N/дм<sup>3</sup>. В воде р. Пунчи, дренирующей Мухенское месторождение углекислых минеральных вод, в период с сентября по октябрь 1998 г. наблюдалось резкое увеличение концентраций с 0,02 до 0,38 мг N/дм<sup>3</sup> [7]. Повышенные концентрации нитратного азота (до 0,50 мг N/дм<sup>3</sup>) были зафиксированы в воде рек Ко, Ахбио и др. бассейна р. Катен осенью 2003 г. [1], когда в Хабаровском крае пожарами было охвачено 275 тыс. га. В воде руч. Таланджа в верхнем течении р. Урми в сентябре 2015 г. его содержание, вероятно из-за пожаров в Верхнебуреинском и Солнечном районах в 2014–2015 гг., достигало 0,78 мг N/дм<sup>3</sup>.

Влияние хозяйственной деятельности на сток нитратного азота наиболее заметно проявляется в воде малых рек селитебных территорий, нередко дренирующих полигоны промышленных и бытовых отходов. Значительное количество нитратов в водные объекты может поступать с жилищно-коммунальными и промышленными сточными водами, особенно после их биологической очистки. Кроме этого нитраты попадают в поверхностные воды с садово-огородных участков. В Хабаровске наиболее загрязненными водотоками являются р. Черная и Красная речка, воды которых характеризуются максимальным содержанием нитратного азота (до 2,4 и 3,5 мг N/дм<sup>3</sup> соответственно) [4]. Повышенные концентрации нитратного азота (до 1,3 мг N/дм<sup>3</sup>) отмечались в водах рр. Мал. Сита, Грязная и др., пригородной зоны Хабаровска. Наибольшее количество нитратного азота, как правило, выносится в речную сеть с талым снеговым и ливневым стоком.

Часто повышенные концентрации нитратов обнаруживаются в весеннем стоке таежных рек за счет аккумуляции снежным покровом минеральных форм азота из загрязненной лесными пожарами и хозяйственной деятельности атмосферы. Об этом свидетельствует повышенное содержание нитратов в снежном покрове южных районов Приамурья в 2002–2004 гг. (0,34–1,16 мг N/дм<sup>3</sup>), в весеннем стоке руч. Сосинский, Половинка, Быкова и др., дренирующих территорию государственного природного заповедника «Большехехцирский» в 2003 г. (0,60–0,73 мг N/дм<sup>3</sup>), а также рр. 2 и 3-Седьмая в районе г. Вяземский в 2008 г. (до 0,34 мг N/дм<sup>3</sup>) [1].

Большое количество нитратного азота поступает в речную сеть при разработке месторождений полезных ископаемых (использование аммонала при взрывных работах в карьерах и цианида натрия при переработке содержащих золото руд). В воде руч. Олений, дренирующего золоторудное месторождение «Многовершинное» максимальное содержание нитратного азота достигало 3,7 мг N/дм<sup>3</sup>, в воде хвостохранилища – 0,95 мг N/дм<sup>3</sup> [2].

Наименьшие концентрации нитратного азота (до 0,03 мг N/дм<sup>3</sup>), возможно вследствие поглощения растительностью, отмечаются в воде равнинных рек Приамурья: Тырминской котловины (Кайлачи, Якогулин, Софрон и др.), Среднеамурской (Джелюмкен, Дарга, Полен и др.) и Зейско-Буреинской (Синель, Дея, Синель и др.) равнин, Эворон-Чукчагирской низменности (Харпичан, Сироки и др.), междуречья Хора и Кии (Чирки, Марьяновка и др.).

**Заключение.** Максимальные концентрации нитратного азота в водных объектах Нижнего Приамурья отмечаются в водах рек, дренирующих селитебные территории и пирогенно измененные таежные водосборы, в районах добычи полезных ископаемых.

Повышенные концентрации нитратного азота, обусловленные поступлением с китайской части бассейна в водах р. Амур наблюдаются в зимнюю межень, иногда – в

период весеннего половодья. Отмечено повышение стока нитратного азота в воде р. Амур в зимнюю межень 2013–2017 гг. по сравнению с зимней меженью 1997–2012 гг. в 1,4 раза. Наибольший сток нитратного азота в воде р. Амур в период открытого русла был зафиксирован на пике исторического наводнения 2013 г. (833 т/сут.), в зимнюю межень в январе 2014 г. (225 т/сут).

Низким содержанием нитратного азота характеризуются речные воды равнин.

### Литература

1. Форина Ю.А., Шестеркин В.П., Шестеркина Н.М., Таловская В.С. Гидрохимия вод малых рек западного склона Сихотэ-Алиня // Биогеохимические и геоэкологические параметры наземных и водных экосистем. Вып. 19. – Хабаровск: ИВЭП ДВО РАН, 2011. – С. 125-135.
2. Шевцов В.М., Караванов К.П., Махинов А.Н. и др. Водные ресурсы горнорудных районов и их преобразование (Юг Дальнего Востока). – Хабаровск: Изд-во ХГТУ, 1998. – 159 с.
3. Шестеркин В.П. Изменение химического состава вод Амура в период исторического наводнения в 2013 году // Водные ресурсы. – 2016. – Т. 43. – № 3. – С. 287-296.
4. Шестеркин В.П., Шестеркина Н.М. Гидрохимия речных вод г. Хабаровска // Геохимические и биогеохимические процессы в экосистемах Дальнего Востока. Вып. 9. – Владивосток: Дальнаука, 1999. – С. 112-119.
5. Шестеркин В.П., Шестеркина Н.М. Многолетняя изменчивость стока нитратного и нитритного азота в р. Амур у Хабаровска // Водные ресурсы. – 2014. – Т. 41. – № 4. – С. 412-418.
6. Шестеркин В.П., Шестеркина Н.М. Влияние катастрофических лесных пожаров на химический состав воды рек бассейна р. Ануй (Северный Сихотэ-Алинь) // Вестник СВНЦ ДВО РАН. – 2016. – № 3. – С. 47-54.
7. Шестеркин В.П., Шамов В.В., Шестеркина Н.М. Особенности химического состава речных вод Пунчинского участка Мухенского месторождения минеральных вод // Геохимические и эколого-биогеохимические исследования в Приамурье. Вып. 10. – Владивосток: Дальнаука, 2000. – С. 180-185.

## ГИДРОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ОЗЕРА ГУСИНОЕ

Ширеторова В.Г.<sup>1</sup>, Павлов И.А.<sup>1</sup>, Раднаева Л.Д.<sup>1,2</sup>, Тулохонов А.К.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Байкальский институт природопользования СО РАН г. Улан-Удэ, Россия

<sup>2</sup> Бурятский государственный университет, г. Улан-Удэ, Россия

*e-mail: vshiretorova@rambler.ru*

**Аннотация.** Проведены исследования гидрохимического состава вод озера Гусиное, расположенного в Селенгинском районе Республики Бурятия. Озеро является крупнейшим в Гусино-Убукунской группе озер бассейна оз. Байкал и одним из важнейших по интенсивности водохозяйственного и рыбохозяйственного использования. В настоящее время оно подвергается сильнейшему антропогенному воздействию: Гусиноозерской ГРЭС как водоем-охладитель, золоотвалов ГРЭС, предприятий угольной промышленности, в озеро поступают сточные воды с очистных сооружений г. Гусиноозерска и станции Гусиное озеро. Сравнение результатов гидрохимических исследований, проведенных до строительства Гусиноозерской ГРЭС и начала промышленной разработки Хольбоджинского угольного разреза показало, что за 50 лет произошел рост минерализации воды с соответствующим увеличением содержания ионов в макрокомпонентном составе, в особенности сульфат-ионов, щелочных и тяжелых металлов.

**Ключевые слова:** Гусиное озеро, основные ионы, тяжелые металлы

## HYDROCHEMICAL CHARACTERISTICS OF LAKE GUSINOYE

Shiretorova V.G.<sup>1</sup>, Pavlov I.A.<sup>1</sup>, Radnaeva L.D.<sup>1,2</sup>, Tulokhonov A.K.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Baikal Institute of Nature Management SB RAS, Ulan-Ude, Russia*

<sup>2</sup> *Buryat State University, Ulan-Ude, Russia*

*e-mail: vshiretorova@rambler.ru*

**Abstract.** The hydrochemical composition of the waters of Lake Gusinoe, located in the Selenginsk region of the Republic of Buryatia, was studied. The lake is the largest in the Gusino-Ubukun group of lakes in the Lake Baikal Basin and one of the most important in terms of water management and fishery. Currently, it is subjected to the strongest anthropogenic impact: the most important environmental polluters are the Gusinozersk State Regional Power Plant, the Gusinozersk coal mine, the Kholboldzhinsky opencut coal mine, the sewage from wastewater treatment plants is thrown into the lake. A comparison of the hydrochemical studies results with ones carried out before the construction of the Gusinozersk SRPP and the beginning of the industrial development of the Kholboldzhinsky coal mine showed that after 50 years the water mineralization with the corresponding volume of ions in the macrocomponent composition, especially sulfate ions, alkali and heavy metals, has increased.

**Keywords:** Lake Gusinoe, main ions, heavy metals

Гусиное озеро расположено на юго-западе центральной Бурятии и является среди водоемов Забайкалья самым большим по объему водной массы и одним из важнейших по интенсивности водохозяйственного и рыбохозяйственного использования. Площадь водосборного бассейна равна 924 км<sup>2</sup>, акватория озера составляет 163 км<sup>2</sup>, максимальная глубина 25 м. Озеро представляет собой водоем, вытянутый с юго-запада на северо-восток, и имеет овально-почковидную форму. Чаша озера имеет корытообразную форму с двумя неравнозначными котловинами [3]. Озеро Гусиное является основным источником хозяйственно-питьевого и промышленного водоснабжения в Селенгинском районе Республики Бурятия. Помимо эксплуатации озера как водоема-охладителя Гусиноозерской ГРЭС, которая привела к изменению гидрологического режима прилегающей к сбросу акватории, стабильными и существенными во времени источниками загрязнения являются очистные сооружения г. Гусиноозерска и станции Гусиное озеро, золоотвалы ГРЭС, предприятия угольной промышленности (Хольбоджинский угольный карьер и шахта Гусиноозерская). В 2015 г. сброс теплых нормативно чистых сточных вод после охлаждения оборудования без очистки в оз. Гусиное составил 428,1 млн. м<sup>3</sup> (в 2014 г. – 403,5 млн. м<sup>3</sup>) [4]. Негативное техногенное воздействие на озеро Гусиное в последние десятилетия сочеталось с крайне неблагоприятными природно-климатическими флуктуациями (высокие температуры воздуха в летний период, аридизация), что совместно способно вызывать непредсказуемые трансформации в экосистеме озера. Экологические последствия использования озера Гусиное в качестве водоема-охладителя исследовались в основном в

начальный период ввода в эксплуатацию энергоблоков первой очереди Гусиноозерской ГРЭС (1981–1991 гг.). Результаты гидрологических, гидрохимических, гидробиологических и ихтио-паразитологических исследований в этот период частично обобщены в монографии «Экология озера Гусиное» [3]. В последующие годы эпизодически проводятся работы только отраслевыми рыбохозяйственными научно-исследовательскими учреждениями (Востсибрыбниипроект, Востсибрыбцентр и Байкальское отделение Госрыбцентра для определения общего допустимого улова рыб (ОДУ) биологических ресурсов этого рыбохозяйственного водоема первой категории. Бурятским ЦГМС проводится мониторинг в единственном пункте наблюдения, расположенном в южной точке озера, в то время как основная антропогенная нагрузка приходится на северную часть. Исследователями [1] отмечается, что озеро постоянно загрязняется и находится в стадии деградации, и может стать самым большим источником загрязнения бассейна оз. Байкал, так как связано с р. Селенга – основным притоком Байкала. Все это позволяет сделать вывод о необходимости комплексного исследования экосистемы оз. Гусиное, включая водосборную территорию.

Для оценки эколого-гидрохимического состояния озера Гусиное, необходимо выявление антропогенных воздействий. Для этого нужно разделить естественные процессы формирования химического состава вод от антропогенной составляющей. Из природных факторов на качество воды озера большое влияние оказывают многолетние засухи. Это привело к значительному уменьшению объема воды и как следствие повышению её минерализации [2]. Антропогенные факторы формирования химического состава поверхностных вод связаны, прежде всего, с деятельностью промышленных предприятий и населенных пунктов.

В рамках данного исследования был проведен отбор проб воды на оз. Гусиное в марте 2016 г. в ледовой фазе по четырем профилям, повторяющим промеры В.Б. Шостаковича [5]. На каждой станции были отобраны пробы воды с поверхности, с глубины 10 м и придонного слоя, а в местах, где глубина была менее 10 м пробы отбирались только с поверхности и придонного слоя (всего отобрано 62 пробы).

Макрокомпонентный состав проб воды оз. Гусиное определялся с использованием общепринятых в гидрохимии методов. Содержание катионов и анионов в воде измерялось с помощью ионного хроматографа Dionex ICS 1600 (Thermo Scientific, США). Микроэлементный состав воды оз. Гусино определялся на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭ) Profile Plus (Teledyne, США).

Непосредственно на месте отбора проб определялись температура воды, минерализация, значения рН, концентрация растворенного кислорода. Минерализация по всей акватории отличалась незначительно и составляла 380–400 мг/дм<sup>3</sup>, по щелочной реакции среды – воды слабощелочные, значения рН находились в пределах 7,6–8,3. Содержание растворенного кислорода находилась в благоприятных для жизнедеятельности гидробионтов пределах, при этом в зоне сброса теплых вод ГРЭС его содержание было ниже, чем по акватории озера, что связано со снижением растворимости кислорода с повышением температуры. Преобладающими ионами в макрокомпонентном составе вод являются гидрокарбонат-ион (198–214 мг/дм<sup>3</sup>), сульфат-ион (66–73 мг/дм<sup>3</sup>), ионы натрия (49–54 мг/дм<sup>3</sup>) и кальция (30–33 мг/дм<sup>3</sup>). Содержание биогенных веществ (соединений азота и фосфора) также является повышенным в местах выраженной антропогенной нагрузки, к которым относятся места сброса сточных вод ЖКХ г. Гусиноозерск, пос. Гусиное озеро и р. Тель. По всей акватории озера наблюдается повышенное содержание фторид-ионов в концентрациях выше ПДК<sub>р/х</sub>.

Микроэлементный состав природных вод является важнейшим показателем степени загрязнения окружающей среды. Количественно были определены 10 элементов: Fe, Cu, Zn, Pb, Cd, Ni, Cr, As, Mo, Mn. Анализ микроэлементного состава воды показал, что содержание железа и марганца в целом по акватории озера не превышали значений ПДК<sub>р/х</sub> и находились в пределах 0,019–0,049 мг/дм<sup>3</sup> и 0,001–0,015 мг/дм<sup>3</sup>, соответственно.

Превышение ПДК<sub>Р/Х</sub> в 10 раз по марганцу наблюдалось в районе сброса очистных сооружений г. Гусиноозерск. Содержание цинка и меди по акватории озера составило 0,002–0,134 мг/дм<sup>3</sup> и 0,0003–0,0026 мг/дм<sup>3</sup> соответственно, в зоне влияния ГРЭС концентрация цинка достигала 13 ПДК, меди – 2,6 ПДК. По содержанию свинца превышения ПДК (до 1,6 ПДК) фиксировались в придонном слое воды в единичных случаях.

Проведенные исследования показали, что воды озера по составу являются сульфатно-гидрокарбонатными кальциево-натриевого типа. Сравнение результатов гидрохимических исследований, проведенных до строительства Гусиноозерской ГРЭС и начала промышленной разработки Хольбоджинского угольного разреза в 1965 г., показало, что за 50 лет произошел рост минерализации воды с соответствующим увеличением содержания ионов в макрокомпонентном составе, в особенности сульфат-ионов и щелочных металлов. В зоне влияния ГРЭС в концентрациях выше ПДК<sub>Р/Х</sub> были обнаружены ионы меди, цинка, свинца и марганца. Данное повышение обусловлено не только уменьшением проточности озера, но и непосредственным влиянием Гусиноозерской ГРЭС.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 17-05-00822.*

### **Литература**

1. Naganawa H. Lake Gusinoe to Baikal via Selenga delta: protection-destruction spiral // Lakes, reservoirs and ponds. – 2012. – Vol. 6(1). – P. 9-19.
2. Батуева Э.М. Озеро Гусиное как источник водоснабжения // Сборник тезисов конференции «Теоретические и практические аспекты функциональной экологии» 27-29 октября 2016, г. Пущино Московской области. – М.: Издательство Перо, 2016. – 198 с.
3. Борисенко И.М., Пронин Н.М., Шайбонов Б.Б. и др. Экология озера Гусиное. – Улан-Удэ: Издательство БНЦ СО РАН, 1994. – 199с.
4. Государственный доклад «О состоянии и охране окружающей среды Республики Бурятия в 2015 году».
5. Шостакович В.Б. Отчет о поездке на Гусиное озеро // Известия Русского географического общества. – 1916. – Вып. 6. – С. 459-492.



## РАСТВОРЕННЫЙ ОРГАНИЧЕСКИЙ УГЛЕРОД В ТЕРМОКАРСТОВЫХ ОЗЕРАХ БОЛЬШЕЗЕМЕЛЬСКОЙ ТУНДРЫ

Широкова Л.С., Иванова И.С., Чупаков А.В., Манасыпов Р.М., Забелина С.А.,  
Покровский О.С.

*Институт экологических проблем Севера Федерального исследовательского центра  
комплексного изучения Арктики имени академика Н.П. Лаверова, г. Архангельск, Россия*

*e-mail: LShirocova@yandex.ru*

**Аннотация.** Район Большеземельской тундры отличается характерной ландшафтной особенностью в виде обилия термокарстовых озер, образовавшихся при таянии вечной мерзлоты. В данной работе представлены результаты исследований поведения растворенного органического углерода в термокарстовых озерах различных районов Большеземельской тундры.

**Ключевые слова:** Тундра, термокарстовые озера, растворенный органический углерод, вечная мерзлота

## DISSOLVED ORGANIC CARBON IN THERMOCARST LAKES OF BOLSHEZEMELSKAYA TUNDRA

Shirokova L.S., Ivanova I.S., Chupakov A.V., Manasyпов R.M., Zabelina S.A., Pokrovsky O.S.

*Institute of Ecological Problems of the North, Arkhangelsk, Russia*

*e-mail: LShirocova@yandex.ru*

**Abstract.** The area of the Bolshezemelskaya tundra is characterized by the abundance of thermokarst lakes formed during the thawing of permafrost, which accelerated over past decades due to climate warming. As is known, the climate of our planet depends to a large extent on the gas exchange between soils, the water shell and the atmosphere. These processes are especially important in the boreal and subarctic regions, where the greatest accumulation of atmospheric carbon dioxide occurs in the form of soil humus and sediments of lakes and marshes rich in organic matter. This paper presents the results of studies of the behavior of dissolved organic carbon in thermokarst lakes of different regions of the Bolshezemelskaya tundra.

**Keywords:** tundra, thermokarst lakes, dissolved organic carbon, permafrost

В настоящее время возрастает интерес к исследованию цикла углерода в Субарктическом и Арктическом регионах. Растворенный органический углерод, отражающий баланс продукционно-деструкционных процессов, поступление аллохтонного органического вещества, является одним из важнейших компонентов в структуре водных экосистем. В условиях высоких широт водные экосистемы наиболее уязвимы даже к незначительному изменению углеродного баланса, как антропогенного, так и климатического происхождения. Поэтому крайне важно выявить современное состояние термокарстовых водных объектов, что в итоге сможет помочь составить прогноз отклика водных экосистем на происходящие климатические изменения.

Как известно, климатические изменения наиболее ярко проявляются в северных широтах, что, может приводить к увеличению эмиссии парниковых газов из северных водных и почвенных экосистем и усилению эффекта глобального потепления. В связи с этим, в последние годы приоритетным направлением становятся комплексные фундаментальные исследования экосистем северных озер. В то же время, в вышеупомянутых регионах происходит наибольшее накопление атмосферной углекислоты в виде почвенного гумуса и богатых органическим веществом осадков озёр и болот. Климат нашей планеты во многом зависит от газообмена между почвами, водной оболочкой и атмосферой. При изучении состояния и изменения экосистем озер, наряду с климатическими изменениями, необходимо учитывать и влияние антропогенного фактора.

Целью данной работы было охарактеризовать закономерности распределения концентраций растворенного органического углерода в водных объектах Большеземельской тундры (БЗТ) на разных этапах их формирования, т.е. проследить возможный сценарий эволюции термокарстовой экосистемы.

Большеземельская тундра расположена на территории Ненецкого автономного округа. Районы исследования находятся в тундровой зоне и характеризуются преобладанием мерзлых торфяников в плоскобугристых болотах. Были исследованы термокарстовые водные объекты на различной стадии своей эволюции, начиная от просадок (площадью  $0,3 \text{ м}^2$  и глубиной в несколько сантиметров) до термокарстовых озер (площадью  $>0,1 \text{ км}^2$  и глубиной до 2 м), в районе островного распространения мерзлых пород (25–60% покрытия территории). Этапы эволюции термокарстовых озер были выделены в соответствии с развитием подобных ландшафтов в Западной Сибири [2, 5]. Так, в ходе комплексных гидрохимических и гидробиологических исследований в июле–августе 2015 и 2016 гг., были исследованы водные объекты термокарстового генезиса на территории трех районов, в районе островного распространения мерзлых пород (рис. 1).

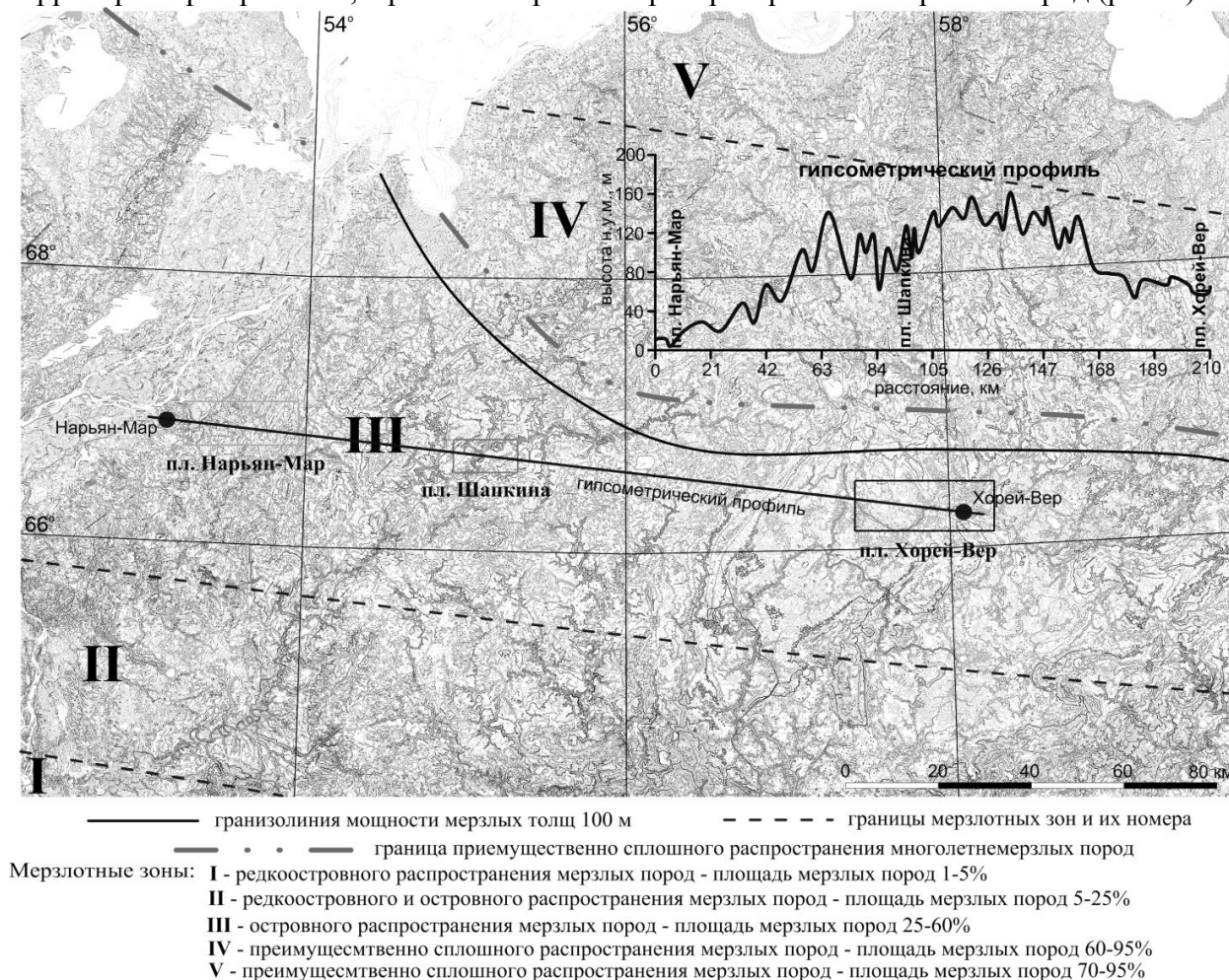


Рис. 1 – Карта-схема проведения полевых работ (июль 2015, 2016 гг.).

Основа – топографические карты ГГЦ

В качестве основы для нанесения границы зон были использованы данные гидрогеологического справочника [1]. Работы были проведены на трех площадках Большеземельской тундры: 1) площадка Нарьян-Мар – озера располагаются на низменности, приуроченной к р. Печора (0-100 метров над уровнем моря); площадка Шапкина: располагается на водосборном бассейне реки Шапкина в районе хребта Хальмермусюр и возвышенностей Бол. Салиндей-мусюр, Вэнимусюр, Шапкина-мусюр (100–200 метров над уровнем моря); 2) площадка Хорей-Вер – располагается на водосборном бассейне среднего течения реки Колва, ниже и выше п. Хорей-Вер (0-100 метров над уровнем моря).

В момент отбора проводились измерения рН с погрешностью  $\pm 0,02$  ед., электропроводности, температуры воды и растворенного кислорода. После фильтрации проб проводились определения содержания ионов хлоридов и сульфатов, а также

растворенного органического углерода (РОУ) методом каталитического сжигания на платиновом катализаторе при 800°C с инфракрасным детектором CO<sub>2</sub> Shimadzu TOC 6000 (погрешность измерений ±2%, предел обнаружения 0,1 мг/л). Фракционирование растворенного органического углерода (< 1 кДа) проводили методом диализных мембран (1 кДа), который уже более пяти лет успешно нами применяется. Пробы воды для определения общей численности микроорганизмов (ОЧМ) фиксировали безбактериальным формалином до его конечной концентрации в пробе 2%. Общую численность и средний объем бактерий определяли методом эпифлуоресцентной микроскопии [6] с использованием красителя DAPI и черных поликарбонатных фильтров «Nuclepore» с диаметром пор 0,2 мкм. Сразу после приготовления препарата производили подсчет микроорганизмов под микроскопом Альтами ЛЮМ 1. Подсчитывали не менее 30 полей зрения. Биомассу бактериопланктона рассчитывали по классическим методикам [3].

В ходе выполнения работ была установлена общая тенденция увеличения температуры и растворенного кислорода с ростом площади водоёма. Значительную вариабельность продемонстрировала температура воды просянок (рис. 2).

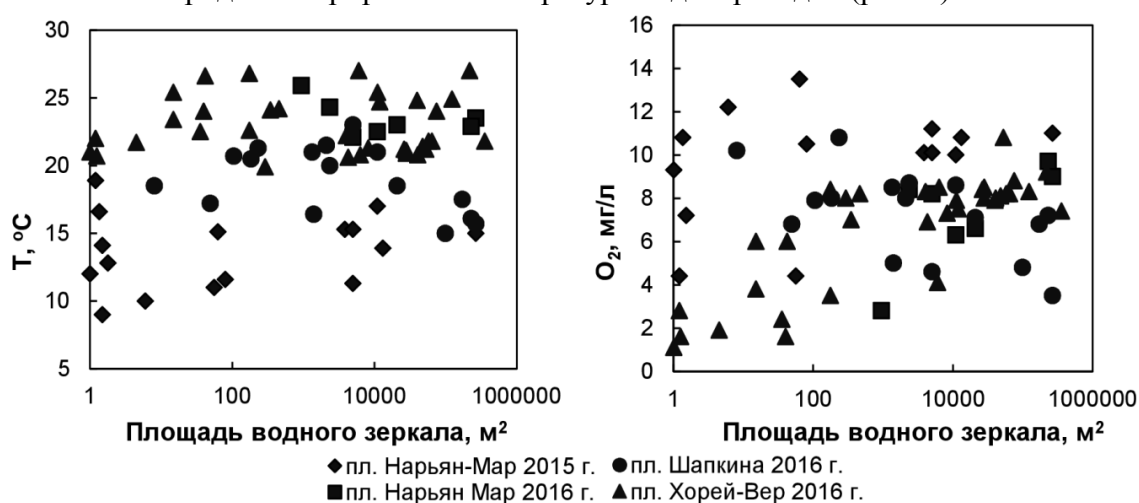


Рис. 2 – Распределение температуры водной толщи и концентрации кислорода в водных объектах Большеземельской тундры

Подобные закономерности были отмечены ранее для группы Харбейских озёр, расположенных на 200 км восточнее пл. Хорей-Вер на границе НАО и республики Коми [4]. Подобная динамика может быть связана со спецификой температурного режима подстилающих просадки грунтов (близость мерзлоты), что подтверждается результатами георадиолокационных исследований. Минимальные значения концентраций кислорода характерны для просадок, причём, в зависимости от доминирующего вида растительности. Так для просадок, где среди растений доминировал багульник и лишайник (ягель), наблюдались минимальные концентрации кислорода – 2,9±0,7 мг/л, по сравнению с просадками преимущественно со сфагнумом и морошечником – 5,6±0,8 мг/л. Подобную взаимосвязь можно объяснить влиянием процесса фотосинтеза и антисептическими свойствами сфагнума. С одной стороны, происходило продуцирование кислорода, а с другой – подавлялась микробная деструкция растительных остатков.

Также наблюдается устойчивая отрицательная корреляция между значениями рН и удельной электрической проводимости (УЭП). По мере увеличения площади объекта значения рН увеличиваются, что связано с уменьшением концентраций гуминовых кислот, которые являются основными донорами Н<sup>+</sup> в богатых органическим веществом водах озёр (рис. 2). Процесс разбавления атмосферными осадками подтверждается общим трендом на уменьшение значений УЭП при увеличении площади объекта. Подобные общие тенденции поведения рН и УЭП установлены для озерково-мочажинного и озерково-грядового рельефа болотных угодий зоны северной тайги (Архангельская область), а также тундры Западной Сибири.

Противоположное с содержанием кислорода поведение демонстрирует концентрация РОУ, причём как в тенденции изменения значений в зависимости от площади объекта (чем больше площадь, тем меньше содержание РОУ) так и от доминирующего вида макрофитов в просадках (при доминировании багульника и лишайника наблюдаются максимальные значения концентраций). Растворенный органический углерод доминирует по сравнению с неорганическим растворенным углеродом. Медианные значения показателей составляют 16,85 и 0,89 мг/л соответственно.

Проведённый анализ поведения гидролого-гидрохимических показателей и концентраций растворенного органического углерода в термокарстовых водных объектах в различных исследуемых районах территории Большеземельской тундры, выявил общие тенденции их изменения в зависимости от площади объекта (рис. 3).

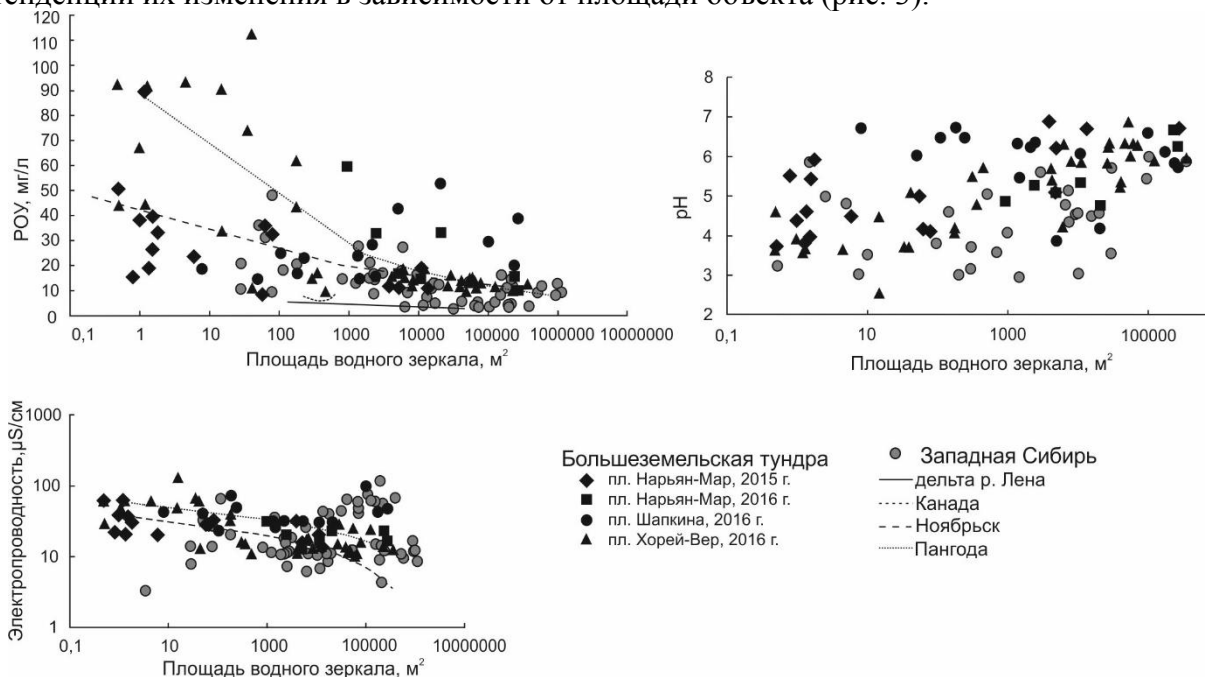


Рис. 3 – Гидрохимические характеристики водных объектов Большеземельской тундры в сравнительном аспекте с Западной Сибирью и Канадой

Как видно из рисунка подобные тенденции характерны и для водных экосистем тундр Западной Сибири и Канады [5, 6, 7].

Органическое вещество в водных объектах подвергается процессу деструкции, и общая численность, а также биомасса бактериопланктона продемонстрировали тенденции увеличения значений в зависимости от площади водного зеркала (рис. 4).

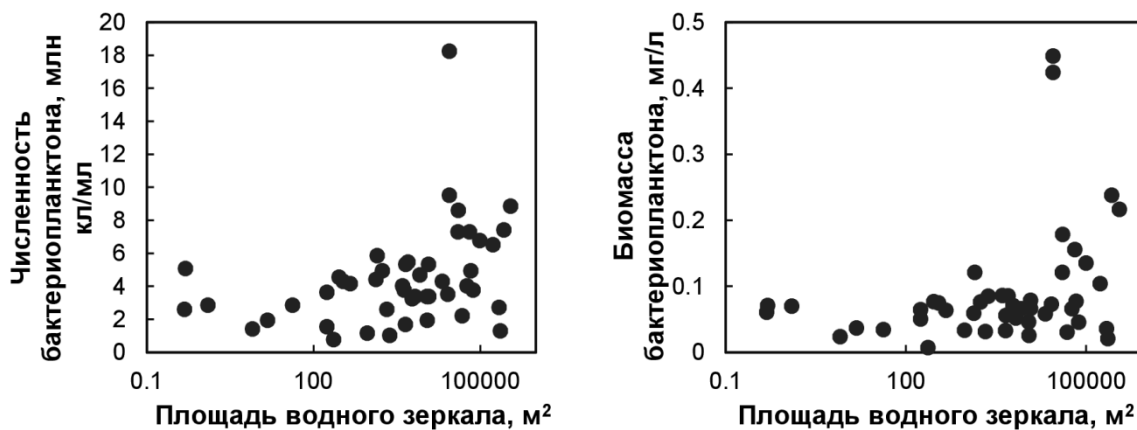


Рис. 4 – Изменение значений общей численности и биомассы бактериопланктона в зависимости от площади водного зеркала

Существует взаимосвязь растворенного органического углерода с бактериопланктоном, которая является одной из основных составляющих экологического равновесия экосистемы. Эта связь особенно важна для водных экосистем северных широт, где преобладающую долю в общем органическом веществе составляют конвенционально растворенные ( $< 0,45$  мкм) органические вещества РОУ (до 95%). Результаты проведенных натурных экспериментов с диализными мембранами (1 кДа) по установлению содержания потенциально «биодоступного» РОУ позволили выявить, что вклад фракции  $< 1$  кДа в среднем составляет 28,58 %, однако первичные данные дают увидеть некоторое увеличение его доли с увеличением площади водного объекта. Т.е. наблюдается отклик бактериопланктонного сообщества на увеличение содержания доли доступного субстрата.

В целом результаты проведенных комплексных работ показывают, что существуют определённые зависимости в распределении физических, химических и биологических характеристик водной толщи термокарстовых водных объектов в зависимости от стадии их образования. Температурный режим вод зависит как от площади водоёма, так и от особенностей распространения мёрзлых пород, а значения pH и удельной электропроводности формируются за счёт влияния поверхностного стока. Для концентраций растворенного кислорода и растворенного органического углерода обнаружены закономерности, связанные как с размером водного объекта, так и с доминирующими видами растительности.

Эти результаты позволяют установить зависимости между физико-химическими и биологическими параметрами водной толщи в зависимости от ландшафтно-экологических особенностей формирования и развития термокарстовых озёр. Все эти особенности формирования химического состава поверхностных вод БЗТ необходимо учитывать при проведении районирования и дальнейшей экстраполяции результатов на большие территории. Изучение концентраций растворенных компонентов в водах термокарстовых озёр, находящихся на разных стадиях развития, послужит одной из основ для прогнозирования изменения химического состава поверхностных вод при возможных климатических изменениях.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 15-17-10009 «Эволюция экосистем термокарстовых озёр Большеземельской тундры в контексте климатических изменений и антропогенной нагрузки: натурные наблюдения и экспериментальное моделирование».*

### Литература

1. Гидрогеология СССР, том XLII, 1970. – С. 28.
2. Кирпотин С.Н., Полищук Ю.М., Брыксина Н.А. Динамика площадей термокарстовых озёр в сплошной и прерывистой криолитозонах Западной Сибири в условиях глобального потепления // Вестник Томского государственного университета. – 2008. – № 133. – С. 185-189.
3. Кузнецов С.И., Дубинина Г.А. Методы изучения водных микроорганизмов. – М.: Наука, 1989. – 288 с.
4. Хохлова Л.Г., Фефилова Е.Б. Гидрохимическая характеристика временных водоемов на водосборе Харбейских озёр (Большеземельская тундра) // Журнал Сибирского федерального университета. Сер. «Биология». – 2014. – С. 267-281.
5. Abnizova A., Siemens J., Langer M., and Boike J. Small ponds with major impact: The relevance of ponds and lakes in permafrost landscapes to carbon dioxide emissions // Global Biogeochem. Cycles. – 2012. – Vol. 26. – GB2041. – doi:10.1029/2011GB004237.
6. Pokrovsky O.S., Shirokova L.S., Kirpotin S.N., Audry S., Viers J., Dupre B. Effect of permafrost thawing on the organic carbon and metal speciation in thermokarst lakes of Western Siberia // Biogeosciences. – 2011. – Vol. 8. – P. 565-583.
7. Shirokova L.S., Kirpotin, S.N., Desmukh, C., Pokrovsky, B.G., Audry, S., Viers, J. Biogeochemistry of organic carbon, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, and trace elements in thermokarst water bodies in discontinuous permafrost zones of Western Siberia // Biogeochemistry. – 2013. – Vol. 113. – P. 573-593.

## ГОДОВАЯ ДИНАМИКА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ФОРМ ЖЕЛЕЗА В ВОДЕ Р. СЕВЕРНОЙ ДВИНЫ

Шорина Н.В.<sup>1,2</sup>, Климов С.И.<sup>1</sup>, Морева О.Ю.<sup>1</sup>, Собко Е.И.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики им. А.П. Лаверова РАН, г. Архангельск, Россия

<sup>2</sup> Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова, г. Архангельск, Россия

*e-mail: nvshorina@yandex.ru*

**Аннотация.** Показаны зависимости содержания железа в воде р. Северной Двины от показателей цветности ( $R=0,64$ ,  $n=25$ ,  $p\leq 0,05$ ) и РОУ ( $R=0,53$ ;  $n=20$ ,  $p\leq 0,05$ ), что указывает на то, что значительная часть железа мигрирует в комплексах с РОУ, в наибольшей степени представленным аллохтонным биохимически трудноокисляемым органическим веществом гумусовой природы. Незначительная доля лабильного легкоокисляемого ОВ подтверждается низкими величинами соотношения БПК<sub>5</sub>/ХПК (0,02-0,05). Показано, что распределение железа имеет выраженный сезонный характер, с весенним и осенним максимумами, с преобладанием взвешенных форм, и летним минимумом с преобладанием растворенных форм.

**Ключевые слова:** формы железа, р. Северная Двина, растворенное органическое вещество, цветность

## ANNUAL DYNAMICS OF DISTRIBUTION OF IRON FORMS IN R. NORTHERN DVINA

Shorina N.V.<sup>1,2</sup>, Klimov S.I.<sup>1</sup>, Moreva O. Yu.<sup>1</sup>, Sobko E.I.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> A.P. Laverov Federal Research Center for Comprehensive Arctic Studies RAS, Arkhangelsk, Russia

<sup>2</sup> M.V. Lomonosov Northern (Arctic) Federal University, Arkhangelsk, Russia

*e-mail: nvshorina@yandex.ru*

**Abstract.** Dependences of the iron content in the water of the Northern Dvina River on the chromaticity ( $R = 0.64$ ,  $n = 25$ ,  $p\leq 0.05$ ) and dissolved organic carbon ( $R = 0.53$ ,  $n = 20$ ,  $p\leq 0.05$ ) was determined. An insignificant fraction of the labile easy-oxidized organic matter is confirmed by low values of the BOD<sub>5</sub>/COD ratio (0.02-0.05). It is shown that the iron distribution has a pronounced seasonal character.

**Keywords:** forms of iron, p. Northern Dvina, dissolved organic matter, chromaticity

Основным компонентом поверхностных вод гумидной зоны является органическое вещество (ОВ), которое в значительной степени определяет их специфику по своему содержанию, и сказывается на количестве и миграции других компонентов (биогенные элементы, Fe, Mn), а также влияет на газовый режим и pH воды. Многими исследователями отмечается высокая корреляционная связь между содержанием железа и растворенными органическими веществами для речных вод, поэтому, наряду с взвесями, часть растворенного в воде железа мигрирует в виде золя, под защитой коллоидного органического вещества [6,7]. В свою очередь, присутствие железа в водных экосистемах оказывает большое влияние на миграцию фосфора, серы, марганца и других макро- и микроэлементов.

В данной работе рассматриваются особенности годовой динамики содержания форм железа в воде р. Северной Двины и его взаимосвязь с различными показателями содержания органических веществ и другими сопряженными элементами цикла углерода.

Учитывая многообразие форм железа в воде, нами определялись Fe (II), Fe валовое, Fe общее растворенное. Растворенные формы (Fe (II), общее растворенное железо или Fe<sup>общ.</sup>) предварительно фильтровалась через МФАС фильтры (0,45 мкм). Взвешенное железо (Fe<sup>взв.</sup>) находили по разности между валовыми (Fe<sup>вал.</sup>) и растворенными формами. Отбор проб проводился вертикальным батометром Нискина в фазу малой воды при максимальном влиянии речных вод с поверхностного горизонта на реперной станции возле яхтклуба. Для определения величины водородного показателя использовался рН-метр HANNA HI8314F с термокомпенсацией и комбинированным электродом, погрешность измерения  $\pm 0,02$ .

Удельную электропроводность, как функцию общей минерализации, определяли портативным кондуктометром HANNA HI8733. Железо сразу после отбора в режиме on-line фиксировалось феррозином и в дальнейшем определялось в лаборатории фотометрическим методом на спектрофотометре «UNICO» при  $\lambda=562$  нм. ХПК определяли на приборе HANNA Instruments с готовыми к использованию реагентами (серии HI93754); для определения БПК использовали йодометрический метод, цветности - фотометрический метод. Содержание общего фосфора определяли путем персульфатного окисления пробы воды, с последующим определением содержания фосфатов колориметрическим методом, основанным на образовании молибденовой гетерополисини с использованием аскорбиновой кислоты в качестве восстановителя (модифицированный метод Морфи и Райли). С орг. определяли методом каталитического сжигания на платиновом катализаторе при 900 °С с инфракрасным детектором CO<sub>2</sub> Shimadzu TOC 6000 [7].

Ранее, в работе [4,5] нами отмечены повышенный фон и неоднородность в распределении железа при изучении пространственного распределения железа в реке Северной Двине с преобладанием растворенных форм железа в летний период. Показано, что изменчивость содержания форм железа имеет выраженный сезонный характер, с весенним максимумом с преобладанием взвешенных форм в весеннее половодье и летним минимумом с преобладанием растворенных форм.

Показатель цветности воды в большей степени отражает содержание аллохтонного органического вещества, имеющего гумусовую природу, тогда как на величине ХПК сказывается и наличие автохтонного органического вещества. Корреляционный анализ показал наличие зависимости содержания форм железа от показателей цветности ( $R=0,64$ ,  $n=25$ ,  $p \leq 0,05$ ) и РОУ ( $R=0,53$ ;  $n=20$ ,  $p \leq 0,05$ ).

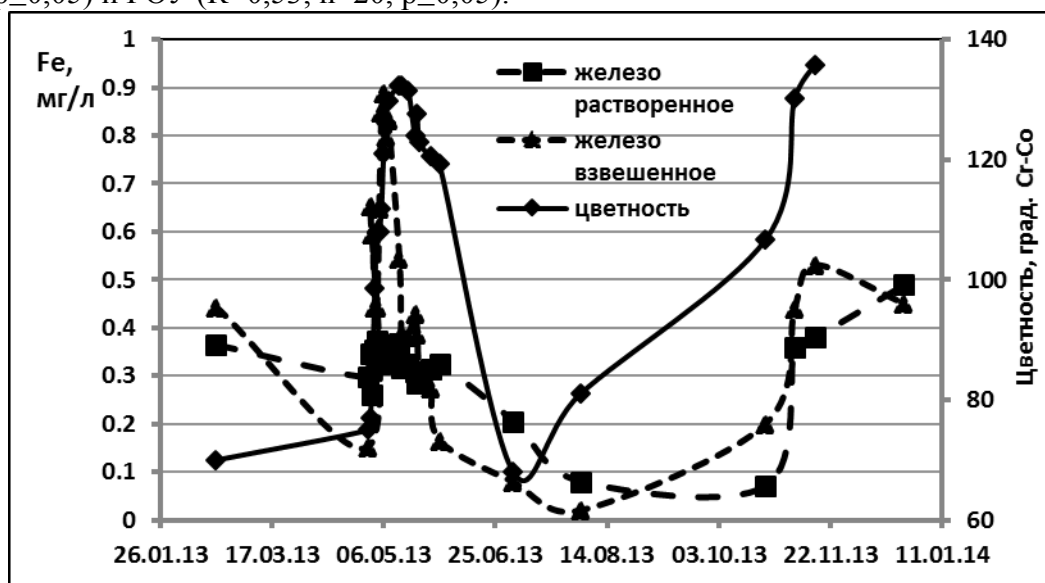


Рис. 1 – Сезонная динамика распределения растворенного и взвешенного железа, цветности на реперной станции яхтклуб (р. Северной Двины)

Увеличение содержания железа с увеличением цветности указывает на то, что миграционная активность железа связана с природными условиями региона. Заболоченность водосбора и обогащенный фульвокислотами состав гумуса почв Архангельской области способствуют повышению миграционной активности железа [2]. Значительная доля растворенного железа мигрирует в комплексах с РОВ, в наибольшей степени представленного аллохтонным биохимически трудноокисляемым органическим веществом гумусовой природы. Незначительная доля лабильного легкоокисляемого ОВ подтверждается низкими величинами соотношения БПК<sub>5</sub>/ХПК на уровне 0,05 в период весеннего половодья и на уровне 0,02 – в зимнюю межень.

Среднемноголетняя концентрация растворенного органического углерода (РОУ) в Северной Двине колеблется от 12 до 20 мг/л [3]. В летнюю межень концентрации РОУ в

воде Северной Двины находятся в пределах от 9 до 18 мг/л (Рис. 2). Анализ зависимости концентрации растворенного органического углерода от концентрации железа в реке Северной Двине также показывает наличие корреляционной связи ( $R=0,53$ ,  $n=20$ ,  $p \leq 0,05$ ). Кроме того, отмечена значимая корреляционная связь  $C_{\text{орг}}$  и показателя цветности ( $R=0,84$ ;  $n=20$ ,  $p \leq 0,05$ ). Для ионов Fe, подвергающихся гидролизу в природной среде, весьма вероятно, образование гидроксоорганических комплексов. Связывание железа в фульватные комплексы происходит, в основном, в процессе длительного взаимодействия в донных отложениях, когда формируется структура гумусовых веществ и происходит их укрупнение [8].

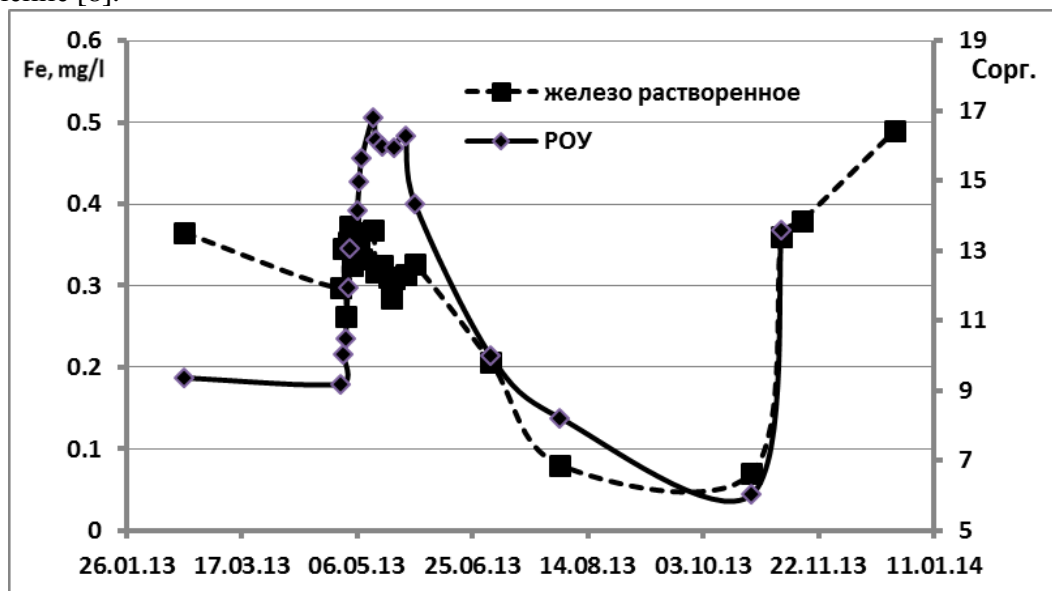


Рис. 2 – Сезонная динамика распределения растворенного железа и растворенного органического углерода (РОУ) на реперной станции яхтклуб

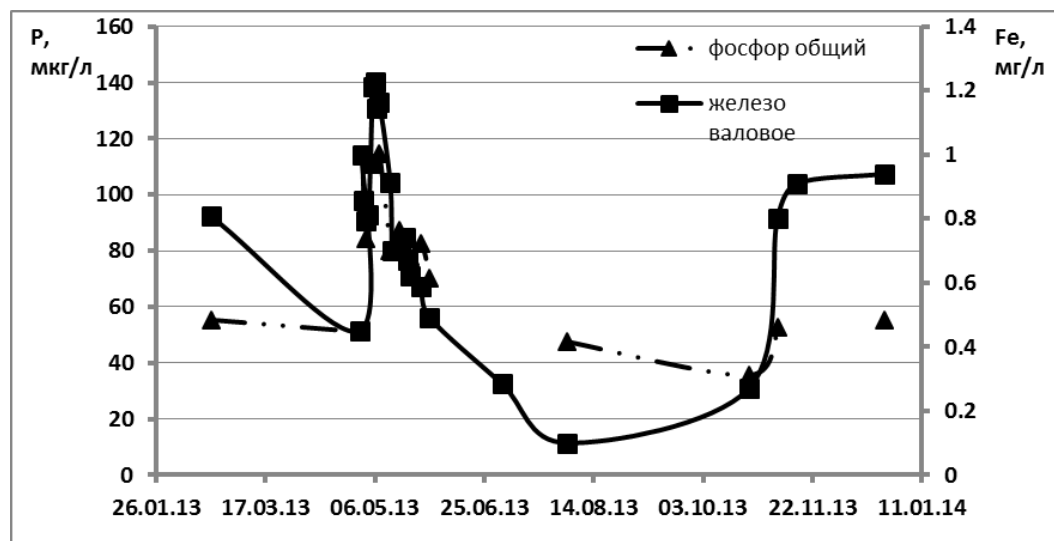


Рис. 3 – Годовая динамика распределения валового железа и общего фосфора на реперной станции яхтклуб

Анализ взаимосвязи содержания железа от содержания других сопряженных элементов цикла углерода показал наличие корреляции с содержанием фосфора [1]. Концентрации биогенных элементов, в том числе фосфора, как правило, повышены в реках с высоким содержанием РОВ. Выщелачивание фосфора происходит из минеральных пород, и оно существенно усиливается в присутствии гумусовых веществ. На рисунке 3 представлена годовая зависимость распределения в воде реки Северной Двины содержания валового железа и общего фосфора. Прослеживается значительная изменчивость концентраций данных элементов в зависимости от сезона. Наибольшие



значения концентраций зафиксированы во время весеннего половодья. В это время с водосбора увеличивается поступление гумусовых веществ, что способствует выщелачиванию фосфатов. Кроме того, в данный сезон фосфор может поступать с водосбора путем смыва с талыми водами. Уменьшение содержания этих веществ в летние месяцы указывает на интенсивное вовлечение их в круговорот жизнедеятельности водных организмов.

В целом, анализ данных по распределению железа, цветности, органического углерода, общего фосфора в поверхностных водах показывает, что эти параметры взаимосвязаны, и именно содержание органических веществ гумусовой природы обуславливает их геохимический отклик.

*Работа выполнена при поддержке Программы УрО РАН №15-2-5-37 и темы ФНИР 0410-2014-0030*

### **Литература**

1. Морева О.Ю., Ершова А.А., Неверова Н.В., Чупаков А.В. Биогенные элементы в устьевой области реки Северной Двины // Сб. научных трудов. Природные ресурсы и комплексное освоение прибрежных районов Арктической зоны. – Архангельск, 2016. – С. 329-334.
2. Почвоведение. В 2 ч./ Под ред. В.А. Ковды, Б.Г. Розанова. Ч. 2. Типы почв, их география и использование / Богатырев Л.Г., Васильевская В.Д., Владыченский А.С. и др. – М.: Высш. шк., 1988. – 368 с.
3. Система Белого моря: В 3 т. – М.: Научный мир, 2012. – Т. 2. – 784 с.
4. Шорина Н.В., Шевченко В.П., Воробьева Т.Я., Покровский О.С., Широкова Л.С. Распределение форм железа в устьевой области реки Северной Двины и Двинского залива Белого моря // Вода: химия и экология. – 2014. – № 10. – С. 32-37.
5. Шорина Н.В., Климов С.И., Воробьева Т.Я., Покровский О.С., Чупаков А.В., Собко Е.И. Временная динамика распределения форм железа устьевой области р. Северной Двины // Материалы научной конференции (с международным участием) «Современные проблемы гидрохимии и мониторинга качества поверхностных вод». – 2015. – С. 207-209.
6. Pokrovsky O.S., Schott J. Iron colloids/organic matter associated transport of major and trace elements in small boreal rivers and their estuaries (NW Russia) // Chem Geol. – 2002. – № 190. – P. 141-179.
7. Pokrovsky O.S., Shirokova L.S., Gordeev V.V., Shevchenko V.P. and all. Fate of colloids in the Arctic estuary. // Ocean Science. – 2014. – V.10. – P. 107-125.
8. Serikov L.V., Tropina E.A., Shiyani L.N., Frimmel F.H., Meterveli G., Delay M. Iron oxidation in different types of groundwater of Western Siberia // Journal for Soils and Sediments. – 2009. – V. 9. – No 2. – P. 103-110.

## ВЛИЯНИЕ ВЫБРОСОВ АЛТАЙСКОГО ТРАКТОРНОГО ЗАВОДА НА ГЕОХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ОСАДКОВ ПРИЛЕГАЮЩИХ К НЕМУ ОЗЕР

Щербов Б.Л., Андросова Н.В., Журкова И.С.

*Институт геологии и минералогии СО РАН, г. Новосибирск, Россия*

*e-mail: boris@igm.nsc.ru*

**Аннотация.** Атмосферные выбросы Алтайского тракторного завода (г. Рубцовск) отразились в геохимическом составе донных отложений, прилегающих к нему озер: содержание в осадках некоторых тяжелых металлов от литейного производства существенно выше, чем в озерах фоновых районов на северо-западе Алтайского края.

**Ключевые слова:** донные отложения, тяжелые металлы

## IMPACT OF EMISSIONS FROM ALTAI TRACTOR PLANT ON GEOCHEMICAL COMPOSITION OF SEDIMENTS IN ADJACENT LAKES

Shcherbov B. L., Androsova N. V., Zhurkova I. S.

*Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, Novosibirsk, Russia*

*e-mail: boris@igm.nsc.ru*

**Abstract.** Atmospheric emissions from the Altai tractor plant (Rubtsovsk city) reflected in the geochemical composition of sediments in the adjacent lakes, in particular, the content of some heavy metals from the foundry are much higher than in the lakes of the background areas in the North-West of Altai Krai.

**Keywords:** sediments, heavy metals

### Введение

Алтайский тракторный завод (АТЗ) в г. Рубцовске образован в 1942 г. на оборудовании Харьковского завода (ХТЗ), эвакуированном в октябре 1941 г. В августе 1942 г. им выпущен первый трактор, а декабрь 1943 ознаменовался выпуском первой тысячи этих машин. Завод расположен в степном ландшафте с ровным рельефом, лесными полосами и большим количеством озер; шесть из них (Ракиты →, Горькое-1, → Горькое-2, → Среднее → Вылково → Гусиное) расположены к северо-востоку завода, в зоне воздействия его атмосферных выбросов, то есть, по направлению доминирующих в районе ветров (рис. 1). Существенным фактором перестройки геохимии ландшафтов района, как, впрочем, почти всей степной и лесостепной зоны, явилось освоение целинных земель на Алтае и функционирование в 50-начале 60-х годов прошлого века Семипалатинского полигона. Определенная роль в этих процессах принадлежит атмосферным выбросам Алтайского Тракторного завода, которые не могли не влиять на изменение геохимических показателей окружающей среды, что и отразилось в геохимических показателях донных отложений озер района.

### Методы и методики

Донные отложения опробованы вручную до 5 верхних см осадка, в двух из них отобраны и нижележащие слои (табл. 1). Атомно-абсорбционный анализ элементного состава (табл. 1) проведен пламенным и электротермическим методами атомизации, а Hg – методом “холодного пара” [1, 3, 5]. Применялись атомно-абсорбционные спектрометры SP-9 фирмы Puc-Unikam в пламенном варианте “воздух – ацетилен” и “закись азота – ацетилен”, прибор 3030В фирмы Perkin-Elmer с ртутно-гидридной приставкой MHS-20 и спектрофотометр 3030Z той же фирмы. Пределы обнаружения элементов приведены в табл. 1.

Аналитические работы выполнены по аттестованным методикам в Аналитическом центре и лаборатории геохимии редких элементов и экогеохимии ИГМ (ранее ОИГТМ) СО РАН, аккредитованных в «Системе аккредитации аналитических лабораторий (центров)», зарегистрированных в Федеральном агентстве по техническому регулированию и метрологии № РОСС RU 0001.510590. Результаты анализов приводятся на воздушно-сухое состояние вещества.

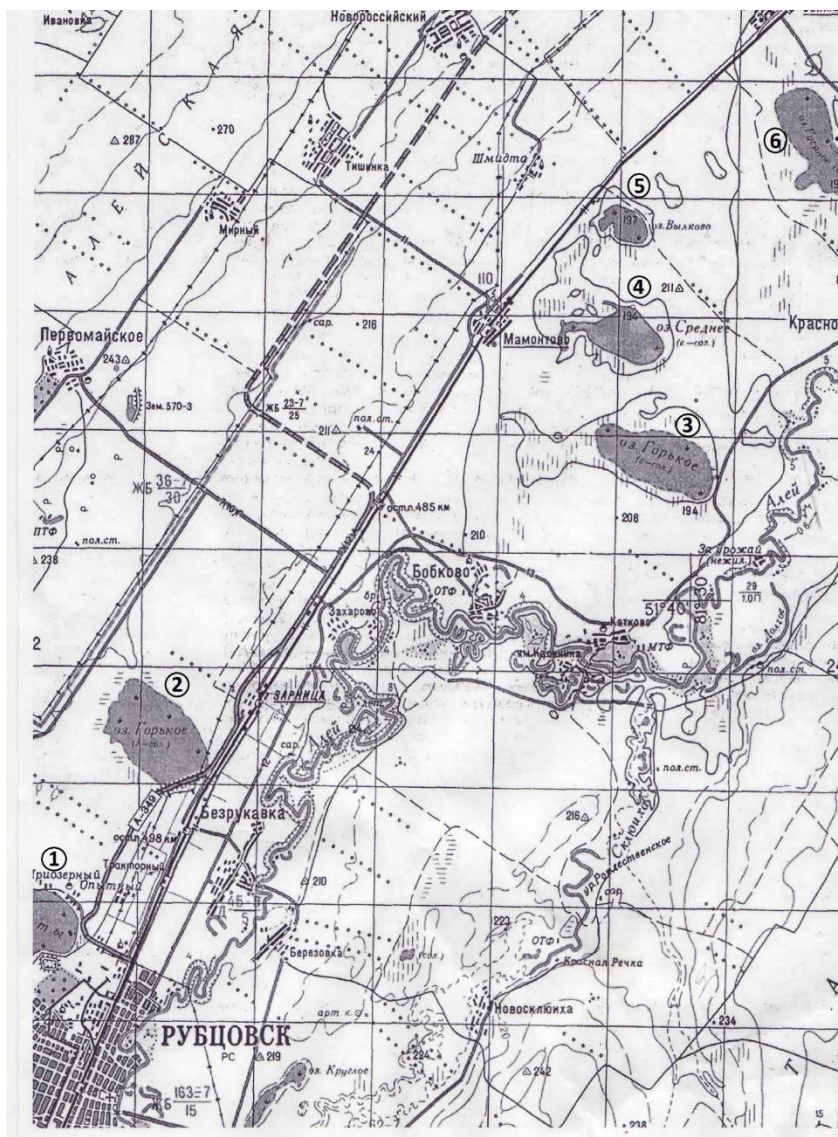


Рис. 1 – Расположение обследованных озер относительно г. Рубцовска  
 1 – Ракиты, 2 – Горькое-1, 3 – Горькое-2, 4 – Среднее, 5 – Вылково, 6 – Гусиное

### Результаты и обсуждение

Анализ данных рис. 2 позволяет выделить на фоне разнообразного пространственного распределения химических элементов в осадках шести обследованных озер некоторые закономерности.

Например, повышенные концентрации большинства элементов в самом близком к заводу озере Ракиты, причем, для ряда элементов (Pb, Cu, Cr, Mg) они могут считаться ураганными среди всех озер Алтайского края [6]. Следует думать, что это обстоятельство обязано близости озера к заводу.

Повышенными содержаниями некоторых элементов характеризуется озеро Среднее, в районе которого рельеф позволяет предположить дополнительный приток в этот водоем некоторых элементов во время снеготаяния или дождливых периодов. Нельзя исключить и влияние близости железной дороги, прохождение поездов по которой сопровождается вихревым подъемом пыли. На этом фоне пониженные содержания элементов в донных отложениях Горького-2 не совсем понятны, однако можно предположить причиной этого некоторую удаленность озера от доминирующего направления ветров в районе и от железной дороги. Нельзя не учитывать и болотистый характер прилегающего ландшафта (рис. 1).

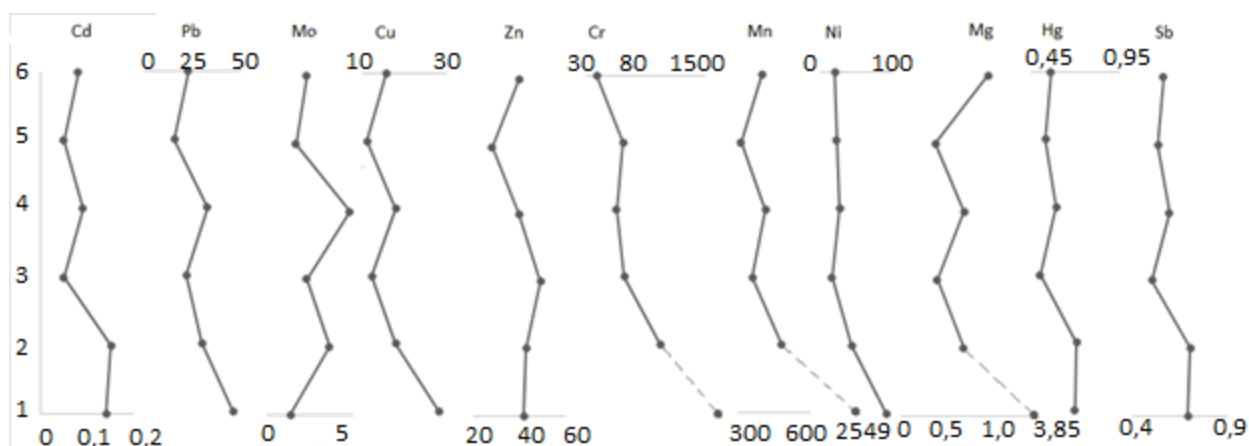


Рис. 2 – Пространственное распределение элементов в осадках озер из зоны атмосферного влияния Алтайского тракторного завода  
Условные обозначения: 1 – Ракиты, 2 – Горькое-1, 3 – Горькое-2, 4 – Среднее, 5 – Вылково, 6 – Гусиное

Самые высокие концентрации рудных элементов, входящих в состав сталей для производства тракторов (Cr, Mn, Mg, Ni, Cr, Mo), обнаружены в донных отложениях наиболее близко расположенных к заводу озер – Ракиты и Горькое-1. Этот список включает в себя только элементы с низкой способностью к атмосферной миграции [2] но сюда же можно приплюсовать Cd, Pb и Sb, входящие в состав как металлургического, так и лакокрасочного производств.

Особое место среди всех рудных элементов занимает магний, содержание которого в обследованных осадках составляет от 0,32 в пресном озере Вылково до 3,9 вес. % в озере Ракиты, самом близком к заводу. Несомненно, последняя из этих цифр характеризует выбросы предприятия, но обогащение магнием осадков остальных озер можно отнести к региональному фактору, поскольку и в целом по всем озерам Алтайского края содержание этого элемента находятся на достаточно высоком уровне (табл. 2). Приведенные нами для сравнения результаты изучения осадков десяти озер из наиболее обедненной промышленными предприятиями, северо-западной зоны Алтайского края (Угловский и Волчихинский районы) в большинстве случаев характеризуются более низкими содержаниями тяжелых металлов. Но испарительные условия сухостепной зоны отразились в двух-, трехкратном превышении содержания магния в донных отложениях озер, имеющих здесь бессточный характер, что это способствовало накоплению в некоторых озерах солей вплоть до промышленного содержания.

Дискретная в последние десятилетия производственная деятельность Тракторного завода послужила причиной неравномерного распределения некоторых элементов в вертикальном разрезе донных отложений озер, расположенных к северо-востоку от г. Рубцовска.

В 70 м от берега озера Горькое-1 (6 км на северо-восток от пос. Приозерный) глубина водоема составляет 0,3–0,5 м, ил до глубины 25 см черный, вязкий с запахом сероводорода. Ниже до 45 см ил серовато-коричневый, очень вязкий.

Озеро Горькое-2 расположено между селами Бобково и Дубрава. Верхний слой 0–5 см представлен желтовато-серой массой, ниже ил становится песчанистым с острым запахом сероводорода.

Как видно из сведений таблицы 3, никакой определенной общей зависимости вертикального распределения элементов от времени накопления осадков не отмечается.

Например, в озере Горькое-1 верхние 5см осадка обогащены кадмием, хромом, в меньшей мере, сурьмой и никелем, а нижний интервал – свинцом, цинком, кобальтом, магнием, мышьяком и молибденом. В донных отложениях озера Горькое-2 распределение элементов более равномерное, но заметно обогащены верхние 5 см цинком, марганцем и

мышьяком, а в нижнем интервале отмечено некоторое превышение содержания лишь хрома, магния и молибдена. Все эти данные свидетельствуют лишь о неравномерном поступлении в окружающую среду некоторых тяжелых металлов.

Что касается ртути, одного из самых опасных токсикантов, то ее содержание в осадках озер района г. Рубцовска в целом выше, чем в озерах всей лесостепной зоны, и колеблется в пределах 0,025–0,027 мг/кг, хотя в самых отдаленных от Рубцовска озерах – Вылково и Гусиное – оно в 1,33 раза выше, чем в четырех ближе расположенных к Заводу озерах (табл. 2). Однако, повышенная миграционная способность ртути и, так называемый, «эффект высокой трубы» позволяют предположить источником влияния на ртутное загрязнение этих двух водоемов как заводскую, так и общегородскую деятельность.

### Заключение

Результаты изучения геохимического состава донных отложений шести озер, расположенных в зоне воздействия атмосферных выбросов Алтайского тракторного завода, показывают повышенные содержания многих рудных элементов, достигающего иногда ураганных уровней, как например, Mn – 2550, Cr – 1500, Mg – 3,9 или Mo – 6,7 мг/кг в осадках оз. Ракиты, наиболее близко расположенного к Тракторному заводу. Повышенные содержания магния в осадках не только рассмотренных озер, но и из других районов, несомненно, свидетельствуют о региональном явлении, связанным с ландшафтными условиями Алтайского края. Приведенные данные, полученные в ходе экологических исследований начала 90-х годов прошлого века, дают основание для более тщательного изучения современного геохимического состояния донных отложений.

### Литература

1. Андросова Н.В., Бадмаева Ж.О., Аношин Г.Н. Определение общей ртути в почвах, золе и донных отложениях рек и водоемов // Тез. докл. Всесоюз. симпоз. “Ртуть в реках и водоемах”. – Новосибирск: ИНХ, 1990. – С. 66.
2. Малахов С.Г., Махонько Э.П. Выброс токсичных металлов в атмосферу и их накопление в поверхностном слое земли // Успехи химии. – 1990. – т. 59. – вып. 11. – С. 1777-1798.
3. Полуэктов Н.С., Зелюкова Ю.В. 1979. Непламенный атомно-абсорбционный метод определения ртути и его применение для объектов окружающей среды // Тр. 1-го советско-американского симпозиума. “Химическое загрязнение морской среды”. – Одесса, 1977. – С. 112-114.
4. Симонова В.И. Атомно-абсорбционные методы определения элементов в породах и минералах. – Новосибирск: Наука. 1986. – 212 с.
5. Фурсов В.З. Ртутометрические методы при геологическом картировании и экологических исследованиях. – Москва: ГЕОКАРТ-ГЕОС, 2006. – 314 с.
6. Щербов Б.Л., Страховенко В.Д., Маликова И.Н. Природный и антропогенный источники формирования элементного состава донных отложений в водоемах Алтайского края // Геология и геофизика. – 2003. – т. 44. – № 10. – С. 1024-1035.

Таблица 1 – Пределы обнаружения элементов атомно-абсорбционным методом.

Элемент	Почвы	Растения	Элемент	Почвы	Растения
Hg	0,01	0,01	Co	5,0	0,03
Sb	0,20	0,03	Cu	2,5	1,0
Cd	0,015	0,001	Cr	7,5	0,5
Pb	6,0	0,1	Zn	0,5	0,1
Ni	7,5	0,1	Mn	5,0	2,0
As	1,0	1,0	Mg	2,5	1,0

Таблица 2 – Содержание элементов (мг/кг) в донных отложениях озер из зоны атмосферного воздействия Алтайского тракторного завода

	Cd	Pb	Cu	Zn	Mn	Cr	Ni	Co	Mg	Mo	Sb	Hg	B
<b>I</b>	<b>0,24</b>	<b>28</b>	16	36	<b>550</b>	<b>1500</b>	<b>70</b>	7	<b>3,9</b>	<b>6,7</b>	<b>0,69</b>	0,03	59
<b>II</b>	<b>0,15</b>	<b>27</b>	17	50	<b>82</b>	<b>112</b>	<b>36</b>	<b>11</b>	<b>0,72</b>	<b>4,0</b>	<b>0,70</b>	0,025	65
<b>III</b>	0,06	<b>24</b>	12	46	93	<b>91</b>	11	5	<b>0,41</b>	3,2	0,53	0,027	59
<b>IV</b>	0,09	<b>36</b>	17	41	79	54	20	<b>11</b>	<b>0,59</b>	<b>6,6</b>	0,59	0,027	92
<b>V</b>	0,05	<b>17</b>	11	30	<b>63</b>	59	17	7	<b>0,32</b>	2,3	0,53	0,036	53
<b>VI</b>	0,08	<b>25</b>	15	41	44	39	<b>115</b>	8	<b>0,81</b>	3,2	0,56	0,036	74
VII	0,05	10,3	10, 4	28,1	55	30,6	10,6	2,2	<b>1,78</b>	1,9	0,38	0,02	36
VIII	0,14	17	28	57	88	82	26	8	<b>1,33</b>	4,1	0,54	0,056	72

Примечание. Озера: I – Ракиты, II – Горькое -1, III – Горькое-2, IV – Среднее, V – Вылково, VI – Гусиное, VII – озера лесостепной зоны, VIII – все озера Алтайского края [6]; Mg-вес. %

Таблица 3 – Содержание тяжелых металлов (мг/кг) в различных слоях донных отложений озер Горькое-1 (Г-1) и Горькое-2 (Г-2)

	см	Cd	Pb	Cu	Zn	Mn	Cr	Ni	Co	Mg	Sb	As	Mo
Г-1	0-5	0,24	28	16	36	398	140	36	8	0,44	0,78	4,2	59
	5-20	0,06	37	17	50	736	17	31	11	0,72	0,60	12,2	71
Г-2	0-5	0,06	23	14	72	444	63	12	5	0,41	0,53	5,8	56
	5-20	0,05	25	10	27	341	77	11	5	0,59	0,59	3,5	62

## АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Агейков В.Ю. ....	250	Кондратьева Л.М. ....	109
Акулова О.Б. ....	3	Копотева Т.А. ....	135
Амиргалиев Н.А. ....	8	Корец М.А. ....	197
Андросова Н.В. ....	298	Кревш А. ....	116
Астраханцева О.Ю. ....	13, 19, 24, 30	Кривоногов С.К. ....	135
Бакшевская В.А. ....	129	Кудлацкая А.А. ....	231
Березин А.Е. ....	36	Кудряшова В.В. ....	129
Бобров В.А. ....	40, 135, 161	Кузнецова Л.И. ....	124
Болдескул А.Г. ....	155	Кузовлев В.В. ....	120
Борзенко С.В. ....	47	Кулбекова Р.А. ....	8
Букатый В.И. ....	3	Кучинскене А. ....	116
Бутенко М.Н. ....	255	Лабузова О.М. ....	172
Вах Е.А. ....	174	Лапина Е.Е. ....	129
Вилимович Е.А. ....	73	Лаптева Н.А. ....	210
Воробьева Т.Я. ....	52, 265	Леонова Г.А. ....	135, 161
Галахина Н.Е. ....	148	Лозовик П.А. ....	141, 148
Гарцман Б.И. ....	155	Ломова Д.В. ....	84
Гомбоев Б.О. ....	247	Лупаков С.Ю. ....	155
Гончаров А.В. ....	57	Луценко Т.Н. ....	155
Гречушникова М.Г. ....	57	Лысенко М.С. ....	172
Григорьева И.Л. ....	120	Мальцев А.Е. ....	40, 135, 161
Губарева Т.С. ....	155	Манасыпов Р.М. ....	289
Гусева М.А. ....	181	Марьяш А.А. ....	167
Даценко Ю.С. ....	62, 67	Меленевский В.Н. ....	161
Дреева Ф.Р. ....	203	Михайлик Т.А. ....	224
Ерина О.Н. ....	73, 84, 236	Морева О.Ю. ....	52, 265, 294
Ермолаева Н.И. ....	78	Мусакулкызы А. ....	8
Ефимов В.А. ....	84	Наумова Л.Б. ....	231
Ефимова Л.Е. ....	84	Неверова Н.В. ....	265
Ефременко Н.А. ....	148	Носкова Т.В. ....	172
Ефремова Т.А. ....	91	Овдина Е.А. ....	78
Журкова И.С. ....	298	Павлов И.А. ....	286
Забелина С.А. ....	265, 269, 289	Павлова Г.Ю. ....	174, 224
Зарубина Е.Ю. ....	78	Палкин О.Ю. ....	19, 24, 30
Зобкова М.В. ....	91, 97	Папина Т.С. ....	172
Иванова И.С. ....	289	Паршина Н.В. ....	36
Ильина Е.Г. ....	172	Петрова Т.Н. ....	181
Исмуханова Л.Т. ....	8	Пинтаева Е.Ц. ....	188
Кирста Ю.Б. ....	104	Покровский О.С. ....	52, 197, 289
Климин М.А. ....	135	Попов К.П. ....	3
Климов С.И. ....	52, 294	Потурай В.А. ....	192
Кожевникова Н.К. ....	155	Прокушкин А.С. ....	197, 243
Комиссаров А.Б. ....	120	Прокушкина М.П. ....	197, 243

Пузанов А.В. ....	78, 104	Тищенко П.П. ....	224
Пуклаков В.В. ....	67	Тищенко П.Я. ....	174, 224
Раднаева Л.Д. ....	188, 286	Токарева И.В. ....	243
Реутова Н.В. ....	203	Тулохонов А.К. ....	286
Реутова Т.В. ....	203	Ульзетуева И.Д. ....	247
Романов Р.Е. ....	78	Ходоренко Н.Д. ....	167, 224
Рыбакова И.В. ....	210	Цхай А.А. ....	250
Рыбакова К.С. ....	210	Цыбекмитова Г.Ц. ....	255
Рыжакон А.В. ....	214	Чевычелов А.П. ....	124
Сабылина А.В. ....	91	Чекмарева Е.А. ....	120, 259
Савченко Н. В. ....	217	Чупаков А.В. ....	52, 265, 269, 289
Сагалаев С.Г. ....	224	Чупакова А.А. ....	52, 265, 269
Сайдакова Л. А. ....	217	Шамов В.В. ....	155
Семкин П.Ю. ....	224	Шатравин В.И. ....	274
Скобцова К.А. ....	231	Шестеркин В.П. ....	281
Слизов Ю.Г. ....	231	Шестеркина Н.М. ....	281
Собко Е.И. ....	294	Ширеторова В.Г. ....	286
Соколов Д.И. ....	84, 236	Широкова Л.С. ....	52, 269, 289
Соколова И.В. ....	231	Шкирникова Е.М. ....	224
Страховенко В.Д. ....	78	Шорина Н.В. ....	294
Терешина М.А. ....	236	Щербов Б.Л. ....	298



## СОДЕРЖАНИЕ

<i>Акулова О.Б., Букатый В.И., Попов К.П.</i> Жёлтое вещество в поверхностном слое озера Телецкое .....	3
<i>Амиргалиев Н.А., Исмуханова Л.Т., Кулбекова Р.А., Мадибеков А.С., Мусакулкызы А.</i> Биогенный сток реки или, его трансформация по течению и вынос в озеро Балхаш .....	8
<i>Астраханцева О.Ю.</i> Исследование структурной и функциональной иерархии вещества вод оз. Байкал при химическом взаимодействии вещества вод озера с веществом потоков природной составляющей окружающей среды.....	13
<i>Астраханцева О.Ю., Палкин О.Ю.</i> Исследование особенностей осадконакопления в донных отложениях резервуаров озера Байкал .....	19
<i>Астраханцева О.Ю., Палкин О.Ю.</i> Расчет среднемноголетних содержаний $P_{орг}$ , $N_{орг}$ , $S_{орг}$ в органическом веществе вод, взвеси вод, донных отложений резервуаров озера Байкал .....	24
<i>Астраханцева О.Ю., Палкин О.Ю.</i> Особенности миграции химических элементов и органического вещества в Южном, Селенгинском, Среднем, Ушканьеостровском, Северном резервуарах оз. Байкал.....	30
<i>Березин А.Е., Паршина Н.В.</i> Влияние болот на поверхностные воды... 36	
<i>Бобров В.А., Мальцев А.Е.</i> Биосферный цикл углерода на примере известковистых сапропелей юга Западной Сибири .....	40
<i>Борзенко С.В.</i> Изотопный состав вод минеральных озер восточного Забайкалья.....	47
<i>Воробьева Т.Я., Чупаков А.В., Широкова Л.С., Покровский О.С., Чупакова А.А., Морева О.Ю., Климов С.И., Неверова Н.В., Забелина С.А.</i> Биогеохимические исследования цикла углерода во внутренних водоемах Архангельской области.....	52
<i>Гречушников М.Г., Гончаров А.В.</i> Особенности продукционно-деструкционных процессов в Можайском водохранилище .....	57
<i>Даценко Ю.С.</i> Оценка изменений состава органического вещества в водохранилищах по косвенным показателям.....	62
<i>Даценко Ю.С., Пуклаков В.В.</i> Анализ многолетней изменчивости минерального фосфора в долинном водохранилище в весенний период .....	67
<i>Ерина О.Н., Вилимович Е.А.</i> Опыт применения одномерной модели для изучения продукционных процессов в олиготрофном озере .....	73
<i>Ермолаева Н.И., Зарубина Е.Ю., Страховенко В.Д., Романов Р.Е., Пузанов А.В., Овдина Е.А.</i> Оценка влияния абиотических факторов на продукцию экосистем малых озер юга Западной Сибири.....	78

<i>Ефимова Л.Е., Ерина О.Н., Ефимов В.А., Ломова Д.В., Соколов Д.И.</i> Гидрохимические показатели в водах заповедника «Керженский»: особенности и сезонная изменчивость.....	84
<i>Ефремова Т.А., Зобкова М.В., Сабылина А.В.</i> Лабильные компоненты органического вещества в природных водах Карелии .....	91
<i>Зобкова М.В.</i> Характеристика автохтонного и аллохтонного органического вещества с использованием их отличительных признаков.....	97
<i>Кирста Ю.Б., Пузанов А.В.</i> О возможности многолетнего прогноза водного и гидрохимического стоков средних и малых рек .....	104
<i>Кондратьева Л.М.</i> Распределение стойких ароматических углеводов в подземных водах в зоне речной фильтрации .....	109
<i>Кревиш А., Кучинскене А.</i> Деструкционные процессы в донных осадках трех малых озер урбанизированных территорий.....	116
<i>Кузовлев В.В., Григорьева И.Л., Комиссаров А.Б., Чекмарева Е.А.</i> Содержание биогенных веществ в воде озер Песьво и Удомля.....	120
<i>Кузнецова Л.И., Чевычелов А.П.</i> Биогенные элементы в поверхностных водах Южной Якутии.....	124
<i>Латина Е.Е., Кудряшова В.В., Бакшевская В.А.</i> Распределение биогенных веществ в болотных озерах надпойменных террас Верхней Волги (Тверская область).....	129
<i>Леонова Г.А., Копотева Т.А., Климин М.А., Мальцев А.Е., Кривоногов С.К., Бобров В.А.</i> Биостратиграфия озерных отложений (к вопросу о генезисе захороненного органического вещества).....	135
<i>Лозовик П.А.</i> Органическое вещество и биогенные элементы в объектах гидросферы. источники поступления, внутриводоемные процессы образования и трансформации.....	141
<i>Лозовик П.А., Ефременко Н.А., Галахина Н.Е.</i> Межлабораторное сличение результатов анализа органического вещества и биогенных элементов в природных водах.....	148
<i>Луценко Т.Н., Шамов В.В., Гарцман Б.И., Губарева Т.С., Кожевникова Н.К., Болдескул А.Г., Лупаков С.Ю.</i> Пространственно-временная динамика растворенного органического углерода в водотоках системы верховьев р. Уссури (юг Дальнего Востока России) .....	155
<i>Мальцев А.Е., Леонова Г.А., Меленевский В.Н., Бобров В.А.</i> Трансформация захороненного органического вещества на примере современных осадков континентальных водоемов Сибири .....	161
<i>Марьяш А.А., Ходоренко Н.Д.</i> Влияние тайфуна на содержание и распределение органического вещества в осадках эстуария реки Раздольной (Амурский залив, Японское море).....	167

- Носкова Т.В., Лысенко М.С., Лабузова О.М., Ильина Е.Г., Папина Т.С.* Влияние очищенных стоков на загрязнения поверхностных вод формальдегидом и нефтепродуктами ..... 172
- Павлова Г.Ю., Тищенко П.Я., Вах Е.А.* Основной солевой состав, карбонатное равновесие и ранний диагенез органического вещества в воде и донных осадках эстуария реки Раздольной (Амурский залив, Японское море) ..... 174
- Петрова Т.Н., Гусева М.А.* Динамика содержания и распределения органического вещества в воде Ладожского озера в течение многолетнего периода ..... 181
- Пинтаева Е.Ц., Раднаева Л.Д.* Липидные биомаркеры как индикаторы аллохтонного / автохтонного источника органического вещества донных отложений ..... 188
- Потурай В.А.* Органическое вещество в термальных водах Нижнепаратунских источников (Камчатка) ..... 192
- Прокушкин А.С., Покровский О.С., Прокушкина М.П., Корец М.А.* Количественные и качественные характеристики растворенного органического вещества в речном стоке Среднесибирского плоскогорья (бассейн р. Енисей) ..... 197
- Реутова Т.В., Дреева Ф.Р., Реутова Н.В.* Содержание и распределение форм неорганического азота в водах горных рек Центрального Кавказа..... 203
- Рыбакова И.В., Лаптева Н.А., Рыбакова К.С.* Продукционно-деструкционные процессы в эпифитоне тростника обыкновенного ..... 210
- Рыжаков А.В.* Внутриводоемный круговорот фосфора в крупных озерах Северо-Запада России..... 214
- Савченко Н.В., Сайдакова Л.А.* Органическое вещество озёрных вод Западной Сибири ..... 217
- Семкин П.Ю., Тищенко П.Я., Павлова Г.Ю., Тищенко П.П., Михайлик Т.А., Сагалаев С.Г., Ходоренко Н.Д., Шкирникова Е.М.* Гидрохимические исследования эстуария реки Туманной ..... 224
- Соколова И.В., Скобцова К.А., Кудлацкая А.А., Наумова Л.Б., Слижов Ю.Г.* Спектрально-люминесцентные свойства гуминовых кислот, отличающихся генезисом органического сырья ..... 231
- Соколов Д.И., Ерина О.Н., Терешина М.А.* Содержание органических веществ в воде притоков Рузского водохранилища в весенний период ..... 236
- Токарева И.В., Прокушкина М.П., Прокушкин А.С.* Пространственно-временная изменчивость содержания биогенных элементов в стоке рек Енисейского бассейна ..... 243

<i>Ульзетуева И.Д., Гомбоев Б.О.</i> Органические и биогенные вещества в сточных водах Байкальской природной территории.....	247
<i>Цхай А.А., Агейков В.Ю.</i> Моделирование биогеохимических циклов в экосистемах водохранилищ: от оценки состояния к прогнозу развития .....	250
<i>Цыбекмитова Г.Ц., Бутенко М.Н.</i> Содержание биогенных элементов (азот и фосфор) в воде оз. Шебеты (Забайкальский край).....	255
<i>Чекмарева Е.А.</i> Влияние современных агрохолдингов на содержание биогенных элементов в водных объектах.....	259
<i>Чупакова А.А., Воробьева Т.Я., Морева О.Ю., Забелина С.А., Чупаков А.В., Неверова Н.В.</i> Биогеохимические процессы цикла азота в разнотипных водоемах бореальной зоны.....	265
<i>Чупакова А.А., Чупаков А.В., Широкова Л.С., Забелина С.А.</i> Содержание и распределение биогенных элементов (азот, фосфор, кремний) в термокарстовых водных объектах Большеземельской тундры.....	269
<i>Шатравин В.И.</i> Биогеохимическая роль ледниковой органики в гляциальном литогенезе на примере морено-ледниковых комплексов Центральной Азии.....	274
<i>Шестеркин В.П., Шестеркина Н.М.</i> Нитраты в водных объектах Нижнего Приамурья.....	281
<i>Ширеторова В.Г., Павлов И.А., Раднаева Л.Д., Тулохонов А.К.</i> Гидрохимическая характеристика озера Гусиное.....	286
<i>Широкова Л.С., Иванова И.С., Чупаков А.В., Манасыпов Р.М., Забелина С.А., Покровский О.С.</i> Растворенный органический углерод в термокарстовых озерах Большеземельской тундры.....	289
<i>Шорина Н.В., Климов С.И., Морева О.Ю., Собко Е.И.</i> Годовая динамика распределения форм железа в воде р. Северной Двины.....	294
<i>Щербов Б.Л., Андросова Н.В., Журкова И.С.</i> Влияние выбросов Алтайского Тракторного Завода на геохимический состав осадков прилегающих к нему озер.....	298
<b>АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ</b> .....	303

*Научное издание*

# **ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО И БИОГЕННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ВО ВНУТРЕННИХ ВОДОЕМАХ И МОРСКИХ ВОДАХ**

Труды VI Всероссийского симпозиума с международным участием  
(28 августа – 1 сентября 2017 г., Барнаул)

Подготовка оригинал-макета – О.В. Ловцкая, Д.Н. Трошкин

Подписано в печать 01.08.2017. Формат 60x84/8.  
Бумага офсетная. Усл.п.л. 35,92  
Тираж 400 экз. Заказ \_\_\_\_.

Институт водных и экологических проблем СО РАН  
656038, г. Барнаул, ул. Молодежная, 1

Отпечатано в типографии ООО «Пять плюс»  
656049, г. Барнаул, пр. Красноармейский, 73  
тел. (385-2) 62-85-57, e-mail: fiveplus07@mail.ru  
www.five-plus.ru

ISBN 978-5-9909722-5-4



9 785990 972254