

www.thesa.ru
e-mail: mirt@thesa.ru; mirt_yuv@mail.ru

Журнал включен в Реферативный журнал и
Базы ВИНТИ РАН
Сведения о журнале ежегодно публикуются
в международной справочной системе по
периодическим изданиям
Ulrich Periodical Directory
Одновременное издание на русском и
английском языках делает его доступным
для широкого круга читателей во многих странах мира
Электронные версии журнала доступны
через **Elibrary (www.elibrary.ru,**
русскаяязычная версия) и **Springer**
(**www.springer.com,** англоязычная версия)

Уважаемые авторы и читатели журнала “Экологическая химия”!

С 2010 г. версия журнала “Экологическая химия” на английском языке
издается в качестве отдельного выпуска к журналу
“**Russian Journal of General Chemistry**” (Журнал общей химии)
издательством **Pleiades Publishing, Ltd.** и распространяется
компанией **Springer**

Адрес редакции:

Юридический адрес: 199178 Санкт-Петербург, Малый пр. В.О.. 58, лит. И
+7(921)6379163

Почтовый адрес: 190013 Санкт-Петербург, а/я 218, ООО “ТЕЗА”
+7(921)4021128



ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Особенности гидрохимического
режима водоемов

Химические реакции и условия
кристаллизации техногенных минералов

Совершенствование природоохранных
технологий пылеподавления

ТЕЗА
САНКТ-ПЕТЕРБУРГ

Экологическая химия

Издается Санкт-Петербургским Государственным Университетом, ООО «Теза» и Санкт-Петербургским Государственным Технологическим институтом (Техническим Университетом)

Редакционная коллегия

А.В. Гарабаджу – главный редактор, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (ТУ)
Р.В. Богданов – заместитель главного редактора, Санкт-Петербургский государственный университет
И.В. Шугалей – заместитель главного редактора, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (ТУ)
Я.В. Зачиняев – член редакционной коллегии, Санкт-Петербургский государственный университет путей сообщения
М.А. Илюшин – член редакционной коллегии, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (ТУ)
Г.Т. Фрумин – член редакционной коллегии, Российский государственный гидрометеорологический университет
Ю.В. Миртенбаум – выпускающий редактор, Издательство «Теза» (Санкт-Петербург)

Редакционный совет

Я. Бохач, Чешская Республика	Г.Г. Дука, Молдова	О. Роотс, Эстония	Ю.М. Чернобережский, Россия
С.М. Гращенко, Россия	Д. Мёллер, Германия	Б.Р.Т. Симонейт, США	Г.Д. Ильницкая, Украина
Г.А. Заварзин, Россия	А. Милукайте, Литва	Г.А. Софронов, Россия	С.П. Рожков, Россия
Х.М. Зейп, Норвегия	Л.Н. Москвин, Россия	Дж. Спенглер, США	Н.Н. Рожкова, Россия
Ю.А. Золотов, Россия	С.А. Остроумов, Россия	В. Сулковский, Польша	Крупская Л.Т., Россия
Л.С. Ивлев, Россия	С. Павловски, Польша	Д.Ю. Ступин, Россия	Гордиенко П.С., Россия
В.А. Исидоров, Россия	Т.Г. Лупашку, Молдова	В.Д. Тонкопий, Россия	Ярусова С.Б., Россия
И.К. Ларин, Россия	В.Г. Поваров, Россия	Р.М. Фергюсон, США	Зорин В.В., Россия

Тематика журнала

Журнал публикует оригинальные статьи и обзоры в соответствии с представленной ниже тематикой:

1. Экоотоксикология и влияние антропогенных экологических факторов на здоровье населения
2. Мониторинг атмосферы, гидросферы, литосферы (почвы) и построение моделей развития экосистем
3. Методы воздействия различных факторов на окружающую среду и достижения в области экологической аналитической химии
4. Проблемы экологического образования в высших учебных заведениях
5. Экологические проблемы мегаполисов: (экологические проблемы транспорта, жилища, переработки бытовых и промышленных отходов)
6. Экологические проблемы промышленных производств
7. Экологическая биотехнология
8. Экологические и токсикологические проблемы производства и применения наноматериалов
9. «Зеленый» органический синтез
10. Проблема тяжелых металлов в окружающей среде
11. Антропогенно-обусловленные процессы в окружающей среде
12. Пути восстановления качества окружающей среды
13. Радиационная экология
14. Технология защиты атмосферы и утилизация газовых выбросов
15. Экологические проблемы переработки возобновляемых и невозобновляемых ресурсов

Журнал «Экологическая химия» поступает в крупнейшие отечественные и зарубежные библиотеки, реферируется изданием «Chemical Abstracts», РЖ «Геофизика» и «Химия»

Журнал зарегистрирован Северо-Западным региональным управлением комитета по печати, Санкт-Петербург, № П 1435 от 25 мая 1999 г.

Авторы научных и рекламных материалов несут ответственность за достоверность представленных в редакцию журнала сведений и точность ссылок по цитируемой литературе. Редакция оставляет за собой право редакционной правки публикуемых материалов, не несет ответственности за присутствие в этих материалах данных, не подлежащих открытой публикации, и допускает к опубликованию статьи в порядке обсуждения, не всегда разделяя точку зрения авторов. При перепечатке ссылка на журнал обязательна.

СОДЕРЖАНИЕ

Новые данные о содержании полициклических ароматических углеводородов в донных отложениях прибрежной зоны озера Байкал <i>С. Халиков, А. А. Макаренко, Д. Г. Левшин, Н. Н. Лукьянова, В. Н. Яхрюшин</i>	117
Особенности гидрохимического режима водоемов урбанизированной территории в летний период: II. Сосуществующие формы металлов <i>П. Н. Линник, В. А. Жежеря,</i>	129
Допустимые фосфорные нагрузки на пресноводные озера <i>Г. Т. Фрумин, А. В. Куликович, А. Ю. Горельшев</i>	143
Оценка качества воды основных притоков озера Плещеево <i>И. Э. Степанова</i>	150
Химические реакции и условия кристаллизации техногенных минералов из рудничных вод на месторождениях Дальнего Востока <i>В. П. Зверева, А. И. Лысенко</i>	159
Совершенствование природоохранных технологий пылеподавления поверхности хвостохранилищ закрытых оловорудных предприятий <i>Л. Т. Крупская, И. В. Шугалей, М. Ю. Филатова, К. А. Колобанов, М. Б. Бубнова, Ю. Г. Кочарян</i>	165



Экологическая химия 2021, 30(3); 117–128.
**НОВЫЕ ДАННЫЕ О СОДЕРЖАНИИ
ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ
УГЛЕВОДОРОДОВ В ДОННЫХ
ОТЛОЖЕНИЯХ ПРИБРЕЖНОЙ ЗОНЫ
ОЗЕРА БАЙКАЛ**

И. С. Халиков*, А. А. Макаренко, Д. Г. Левшин, Н. Н. Лукьянова, В. Н. Яхрюшин

*Федеральное государственное бюджетное учреждение
“Научно-производственное объединение “Тайфун”,
Россия, 249038, г. Обнинск, ул. Победы, 4
e-mail: Khalikov@rpatyphoon.ru

Поступило в редакцию 19 февраля 2021 г.

Получены актуальные данные о содержании приоритетных ПАУ в донных отложениях озера Байкал в 2019–2020 гг. с помощью метода ВЭЖХ и флуориметрического детектирования. Представлены результаты мониторинга ПАУ в донных отложениях районов, испытывающих антропогенную нагрузку: выпуска коммунальных очистных стоков г. Байкальска (сброса сточных вод бывшего Байкальского целлюлозно-бумажного комбината (БЦБК)), полигонов аванделты реки Селенга и северной части озера, прилегающей к трассе Байкало-Амурской магистрали (БАМ). Концентрация суммы 15 ПАУ составляет в районе БЦБК от 8.5 до 737.8 нг/г, в районе реки Селенга – от 23.6 до 218.9 нг/г, в районе БАМ – от 2.2 до 380.8 нг/г. Впервые проведен анализ проб донных отложений, отобранных в районе Малого моря Байкала, концентрация суммы ПАУ от 3.2 до 121.3 нг/г. Минимальные концентрации ПАУ определены в разнородных песках с низким содержанием органического углерода. Среднее содержание бенз(а)пирена, как и других высокомолекулярных ПАУ, было примерно в 2–5 раз выше в донных отложениях района г. Байкальска по сравнению с районами трассы БАМ и аванделты р. Селенга. Отмечено, что профили ПАУ в донных отложениях полигонов БАМ и Селенги были близки между собой и заметно отличались от полигона г. Байкальска. Изучение происхождения ПАУ в донных отложениях показало, что большинство проб имеют пирогенную природу. Значения показателей пирогенности (\sum ПАУ (4-6-ядерные) / \sum всех ПАУ и \sum ПАУ (5-6-ядерные) / \sum ПАУ (2-4-ядерные)) были выше в районе южного Байкала по сравнению с аванделтой р. Селенга, Малым морем и северным Байкалом.

Ключевые слова: ПАУ, мониторинг загрязнения, донные отложения, Байкал, ВЭЖХ

ВВЕДЕНИЕ

В 1996 г. озеро Байкал внесено в список мирового природного наследия ЮНЕСКО как объект, составляющий достояние всего человечества. Правовое регулирование в области охраны оз. Байкал осуществляется федеральным законом Российской Федерации “Об охране озера Байкал”, принятым в 1999 г. Улучшение экологического со-

стояния оз. Байкал, крупнейшего пресноводного озера России, является важной государственной задачей.

Одной из задач комплексного мониторинга оз. Байкал, осуществляемого Росгидрометом (Госкомгидрометом СССР) с 1969 г., является контроль содержания приоритетных загрязняющих веществ в разных объектах среды, в том числе и

в донных отложениях районов антропогенного воздействия: выпуска коммунальных очистных стоков г. Байкальска (сброса сточных вод бывшего Байкальского целлюлозно-бумажного комбината [БЦБК]), полигонов авандельты реки Селенга и северной части озера, прилегающей к трассе Байкало-Амурской магистрали (БАМ). БЦБК являлся одним из крупнейших загрязнителей природных объектов оз. Байкала, предприятие функционировало без перерывов производства с 1966 по 2009 г. и было закрыто в конце 2013 г.

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) состоят из двух или более конденсированных ароматических колец и относятся к числу наиболее опасных веществ загрязняющих природные объекты [1]. ПАУ представляют опасность для экосистем с точки зрения их содержания, устойчивости к химической и биологической трансформации, способности к аккумуляции, трансграничного переноса и токсикологических характеристик. Многие высокомолекулярные ПАУ (5-6-ядерные), в отличие от низкомолекулярных ПАУ (2-3-ядерных), обладают выраженным канцерогенным, мутагенным и тератогенным действием на живые организмы [2]. Среднемолекулярные ПАУ (4-ядерные) занимают промежуточное положение между ними. Бенз(а)пирен (5 конденсированных колец), вещество первого класса опасности, является общепринятым индикаторным представителем для всего профиля ПАУ, он подлежит обязательному контролю в природных средах. Разнообразные и многочисленные источники эмиссии ПАУ, как природного, так и антропогенного происхождения, обуславливают повсеместное загрязнение объектов природной среды [3].

Донные отложения традиционно используются в качестве объекта для выявления интенсивности антропогенного загрязнения. Формирование донных отложений озер происходит в результате взаимодействия разнообразных процессов: механических, гидрологических, климатических, физико-химических и биологических, протекающих как на водосборной площади, так и в самом озере. В результате процессов седиментации и биоседиментации, ПАУ аккумулируются в донных осадках, где их содержание на порядки больше, чем в

водной среде. В связи с тем, что донные отложения и водная толща связаны между собой условиями гидрохимического равновесия, загрязнение одного объекта может приводить к изменению второго. Длительность существования ПАУ в донных отложениях зависит как от интенсивности их поступления, физико-химических свойств, так и характеристик самих донных отложений, характера дна, содержания питательных веществ и температуры [4]. Самоочищение донных отложений может происходить за счет естественных биотических и абиотических процессов, таких как окисление, гидролиз и биодеградация.

Работы по определению приоритетных полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в донных отложениях оз. Байкал проводятся нами систематически с 2011 г. [4–11] и являются частью комплексного экологического мониторинга состояния озера. Контроль бенз(а)пирена и некоторых других ПАУ в экосистеме оз. Байкал был начат Госкомгидрометом СССР в 1981 г. в районе сброса сточных вод БЦБК и продолжался до 1988 года. Как показали предыдущие наши исследования, наиболее загрязненными районами по содержанию ПАУ в донных отложениях является южная часть оз. Байкала (район бывшего БЦБК).

Важной задачей изучения загрязнения природных объектов ПАУ является не только определение содержания веществ, но и идентификация возможных источников их поступления [3].

Цель работы – оценка в 2019–2020 гг. уровней содержания ПАУ в донных отложениях прибрежных районов оз. Байкал, подверженных наиболее сильной антропогенной нагрузке. Одной из задач настоящей работы являлась оптимизация метода определения ПАУ в донных отложениях с использованием высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалом для исследований являлись 207 проб поверхностного слоя (0–2 см) донных отложений прибрежной зоны оз. Байкал, которые были отобраны в рамках государственного мониторинга в ходе экспедиций 2019–2020 гг., организованных ФГБУ “Иркутское УГМС” и ФГБУ “ГХИ” (г. Ростов-на-Дону) (табл. 1, рис. 1). Расположение

Таблица 1. Районы отбора проб донных отложений в прибрежной зоне оз. Байкал (2019–2020 гг.)

Район отбора, год	Кол-во проб	Аббревиатура
Северный Байкал, полигон в районе трассы БАМ, июнь 2019 г.	17	БАМ-1
Северный Байкал, полигон в районе трассы БАМ, сентябрь 2019 г.	18	БАМ-2
Северный Байкал, полигон в районе трассы БАМ, июнь 2020 г.	17	БАМ-3
Северный Байкал, полигон в районе трассы БАМ, сентябрь 2020 г.	18	БАМ-4
Полигон в районе Малого моря, сентябрь 2019 г.	3	ММ-1
Полигон в районе Малого моря, сентябрь 2020 г.	3	ММ-2
Полигон в авандельте р. Селенга, сентябрь 2019 г.	12	СЕЛ-1
Полигон в авандельте р. Селенга, сентябрь 2020 г.	13	СЕЛ-2
Южный Байкал, полигон сброса стоков г. Байкальска, сентябрь 2019 г.	37	БК-1
Южный Байкал, полигон сброса стоков г. Байкальска, март 2020 г.	31	БК-2
Южный Байкал, полигон сброса стоков г. Байкальска, август 2020 г.	32	БК-3
Южный Байкал, фон в 20 км западнее г. Байкальска, сентябрь 2019 г.	3	Ф-1
Южный Байкал, фон в 20 км западнее г. Байкальска, август 2020 г.	3	Ф-2

полигонов и перечня станций отбора проб приведено в работах [12, 13].

Отбор проб донных отложений проводился с глубин 15–250 м (БАМ), 120–190 м (ММ), 20–60 м (СЕЛ), 10–700 м (БК), 30–260 м (Ф).

Гранулометрический анализ проб донных отложений, определение содержания органического углерода ($C_{орг}$) и ПАУ проводили в аккредитованной лаборатории Института проблем мониторинга ФГБУ “НПО “Тайфун” (г. Обнинск).

Гранулометрический анализ осуществляли методом лазерной дифракции на анализаторе размеров частиц (модель: SALD 2300, “Shimadzu”). В качестве источника излучения использовался полупроводниковый УФ-лазер (680 нм). Подготовка пробы и подача образца в измерительную ячейку проводилась при помощи пробоотборника SALD-MS23 с ультразвуковым гомогенизатором. В качестве диспергирующего растворителя использовали дистиллированную воду. Прибор позволяет проводить измерение размеров частиц в диапазоне от 0.017 до 2500 мкм.

Пробы донных отложений для определения содержания $C_{орг}$ и ПАУ были высушены при температуре не более 40°C, растерты в ступе до однородного порошка и просеяны через сито диаметром ячейки 1 мм.

Органический углерод определяли методом сухого сжигания с использованием анализатора углерода TOC-L CSN с использованием

недисперсионного инфракрасного детектора и приставки для анализа твердых образцов SSM-5000A (Shimadzu) по европейскому стандарту DIN EN 15936: 2020-08 [14]. Данный метод подразумевает последовательное определение содержания общего углерода и неорганического углерода в определяемых образцах и последующий математический расчет $C_{орг}$ путем вычитания содержания неорганического углерода из общего.



Рис. 1. Карта-схема полигонов отбора проб донных отложений оз. Байкал: (1) БАМ, (2) ММ, (3) СЕЛ, (4) БК, (5) Ф.

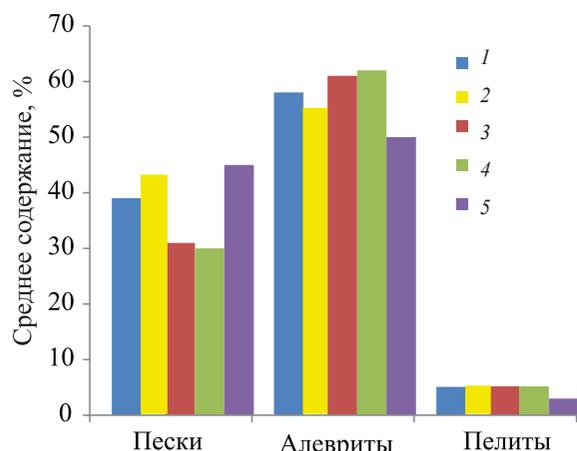


Рис. 2. Среднее содержание песков, алевритов и пелитов в донных отложениях оз. Байкал в 2019 г.: (1) БМ-1, (2) БМ-2, (3) БЦБК, (4) Селенгинское мелководье, (5) Малое море.

Нижние пределы обнаружения как общего, так и неорганического углерода составляют 0.1%. Погрешность метода не превышает 12%.

Пробоподготовку образцов донных отложений для определения ПАУ осуществляли с использованием метода “QuEChERS” [15].

Для идентификации и количественного определения ПАУ использовали метод ВЭЖХ с флуориметрическим детектированием. Измерения проводили на хроматографе “LC-20 Prominence” (Shimadzu) с колонкой Envirosep PP (125 × 3.2 мм, 5 мкм) и защитным картриджем C18 (4 × 2 мм) производства фирмы “Phenomenex” в условиях градиентного элюирования смесью ацетонитрила и воды от 70 до 90%, при скорости потока 0.75 мл/мин и температуре колонки 40°C. Объем ввода аликвоты составлял 10 мкл. С помощью программного обеспечения “LC Solution” устанавливали оптимальные длины волн возбуждения и эмиссии. В качестве градуировочных стандартов применяли стандартные растворы смесей ПАУ производства фирмы “Dr. Ehrenstorfer GmbH”. В качестве аналитического сигнала использовали площадь пика.

Степень извлечения ПАУ по методу “введено-найденно” составляла от 70 до 90%, значительных матричных эффектов не наблюдалось. Методика обеспечивала выполнение измерений с

погрешностью не превышающей 40%, при доверительной вероятности 0.95.

В пробах донных отложений были количественно определены методом ВЭЖХ в порядке выхода на хроматограммах следующие приоритетные ПАУ – нафталин (NAPH), сумма аценафтена (ACNF) и флуорена (FL), фенантрен (PHEN), антрацен (ANTR), флуорантен (FLT), пирен (PYR), бенз(а)антрацен (BaA), хризен (CHR), бенз(е)пирен (BeP), бенз(б)флуорантен (BbF), бенз(к)флуорантен (BkF), бенз(а)пирен (BaP), дибенз(а,һ)антрацен (DBA), бенз(ɡ,һ,і)перилен (BPL) и инден[1,2,3-с,д]пирен (INP).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В гранулометрическом анализе донных отложений прибрежной зоны оз. Байкал определяли следующие фракции: 1.0–0.5 мм (крупный песок); 0.50–0.25 мм (среднезернистый песок); 0.25–0.10 мм (мелкозернистый песок); 0.10–0.05 мм (крупный алеврит); 0.05–0.01 мм (мелкий алеврит) и фракции пелитов размером частиц 0.010–0.005 мм; 0.005–0.001 мм; 0.0010–0.0005 мм; 0.0005–0.0001 мм.

Среднее содержание этих фракций в пробах донных отложений, отобранных в 2019 г., представлено на рис.2. Гранулометрический анализ показал доминирование алевритовых фракций (0.10–0.01 мм) над пелитовыми (менее 0.01 мм).

Идентификацию типов донных отложений проводили по классификации М.В. Кленовой [16], в основу которой положено содержание пелитовой фракции, то есть частиц размером менее 0.01 мм, в процентах: песок (менее 5); илистый песок (от 5 до 10); песчаный ил (от 10 до 30), ил (от 30 до 50), глинистый ил (более 50).

Донные отложения северной части озера в зоне влияния БМ, Селенгинского мелководья, районов ММ и БК представлены, в основном, илистыми песками с различной долей разнозернистых песков и песчаных илов.

Органическое вещество, в том числе органический углерод, в донных отложениях является важным участником биогеохимических циклов в водной среде. Органическое вещество поступает в отложения двумя основными путями: эндогенным

Таблица 2. Среднее содержание 2-4-ядерных ПАУ в донных отложениях оз. Байкал (2019–2020 гг.), нг/г

Полигон	NAPH	ACNF+FL	PHEN	ANTR	FLT	PYR	BaA	CHR	∑ 5 ПАУ (2 и 3-ядерные)	∑ 4 ПАУ (4-ядерные)
БАМ-1	18.1	4.1	34.6	0.9	12.7	8.6	1.5	5.0	58.2	27.2
БАМ-2	8.2	2.0	15.2	1.1	13.2	8.3	3.1	5.6	25.9	30.1
БАМ-3	17.8	2.4	21.1	1.2	11.3	5.0	2.9	2.2	42.5	21.3
БАМ-4	20.6	3.0	26.1	0.4	14.5	6.1	2.8	3.3	50.2	26.6
ММ-1	2.4	0.5	5.1	0.2	3.0	1.5	1.2	1.9	8.2	7.6
ММ-2	17.8	3.4	20.6	0.4	8.3	3.7	1.4	4.5	42.3	17.9
СЕЛ-1	2.5	1.6	11.8	0.8	15.0	7.1	2.5	5.8	16.8	30.4
СЕЛ-2	21.5	3.2	26.3	0.8	16.5	6.4	3.0	4.3	51.4	30.2
БК-1	7.1	1.8	27.8	3.1	44.8	26.3	11.9	26.7	40.4	109.7
БК-2	41.2	2.1	65.9	1.9	48.3	22.8	10.8	13.5	111.1	95.4
БК-3	25.8	3.2	40.3	1.9	40.8	19.9	11.8	18.3	71.2	90.8
Ф-1	4.0	0.4	10.3	0.9	16.8	8.6	3.8	8.8	16.3	38.1
Ф-2	2.6	0.4	11.8	1.6	9.9	4.7	2.4	2.8	16.4	19.8

Таблица 3. Среднее содержание 5-6-ядерных ПАУ в донных отложениях оз. Байкал (2019–2020 гг.), нг/г

Полигон	BeP	BbF	BkF	BaP	DBA	BPL	INP	∑ 7 ПАУ (5 и 6-ядерные)	∑ всех ПАУ
БАМ-1	не опр.	6.0	2.4	3.0	0.3	2.6	4.5	18.7	104.1
БАМ-2	не опр.	8.8	3.2	3.4	0.5	3.6	6.8	26.0	81.9
БАМ-3	3.2	3.8	1.6	1.6	0.9	3.1	2.3	16.5	80.3
БАМ-4	1.7	2.6	1.3	1.5	0.7	2.2	2.0	11.9	88.8
ММ-1	не опр.	2.9	1.0	1.0	0.3	2.2	3.6	10.9	26.7
ММ-2	0.5	0.8	0.4	0.3	0.1	0.7	1.0	4.0	64.2
СЕЛ-1	не опр.	9.2	5.0	3.0	0.3	3.1	4.8	25.4	72.7
СЕЛ-2	3.1	3.0	1.8	2.1	0.5	2.1	2.3	14.3	96.9
БК-1	не опр.	36.9	12.7	15.9	3.6	28.7	32.3	129.9	279.9
БК-2	12.8	16.6	7.7	8.9	3.1	11.7	13.0	73.8	280.3
БК-3	19.1	23.6	10.2	11.5	3.5	12.7	17.6	98.2	260.2
Ф-1	не опр.	12.5	4.3	5.2	1.2	9.3	9.5	42.1	96.5
Ф-2	1.5	1.8	1.7	1.6	0.4	2.3	1.6	10.9	47.1

(в результате осаждения и разложения планктона, растений, животных и др.) и экзогенным (сточные воды, эрозия почвы). $C_{орг}$ может влиять на распределение, миграцию и трансформацию гидрофобных органических соединений, включая ПАУ, путем адсорбции и десорбции.

Пространственное распределение органического углерода в донных отложениях обследуемых районов оз. Байкал в 2019 г. показало неоднородный характер. Содержание $C_{орг}$ в донных отло-

жениях полигона БАМ-2 изменялось от 0.17 до 4.38 % (среднее 1.38%, n = 11), полигона СЕЛ-1 – от 0.95 до 3.02% (среднее 1.99%, n = 10), полигона ММ-1 – от 0.18 до 3.39% (среднее 1.38%, n = 3), полигона БК-1 – от 0.12 до 4.84% (среднее 1.78%, n = 29) и полигона Ф-1 – от 0.39 до 1.60% (среднее 0.84%, n = 3). Содержание $C_{орг}$ в донных отложениях обследуемых полигонов связано с их гранулометрическим составом [5]. Так, минимальные величины $C_{орг}$ зафиксированы в песках с преобла-

Таблица 4. Коэффициенты вариации содержания 2-4-ядерных ПАУ в донных отложениях оз. Байкал (2019–2020 гг.)

Полигон	NaPH	ACNF+ FL	PHEN	ANTR	FLT	PYR	BaA	CHR	Σ 5 ПАУ (2 и 3-ядерные)	Σ 4 ПАУ (4-ядерные)
БАМ-1	0.92	0.52	0.55	0.62	0.64	0.70	1.08	0.70	0.60	0.61
БАМ-2	1.38	1.17	1.10	1.56	1.56	1.55	1.78	1.12	1.07	1.48
БАМ-3	0.55	0.99	0.36	2.14	0.58	0.68	0.66	0.67	0.47	0.57
БАМ-4	1.08	0.58	0.45	0.75	0.72	0.77	0.93	0.49	0.58	0.65
ММ-1	1.18	1.38	1.42	0.85	0.95	1.12	1.32	1.34	1.35	1.16
ММ-2	1.26	1.18	0.55	0.62	0.25	0.28	0.36	0.80	0.89	0.40
СЕЛ-1	1.07	1.49	0.97	0.85	0.69	0.86	0.61	0.79	0.99	0.72
СЕЛ-2	0.88	0.47	0.42	0.64	0.55	0.68	0.72	0.73	0.43	0.59
БК-1	0.59	0.84	0.47	0.79	0.52	0.59	0.70	0.59	0.49	0.56
БК-2	0.75	0.66	0.62	0.65	0.74	0.71	0.74	0.78	0.59	0.71
БК-3	0.83	1.30	0.64	0.69	0.63	0.71	0.73	0.73	0.65	0.66
Ф-1	0.77	0.87	1.02	1.04	1.09	1.08	1.18	1.25	0.91	1.13
Ф-2	0.59	0.87	0.71	1.37	1.01	0.78	0.56	0.47	0.76	0.82

Таблица 5. Коэффициенты вариации содержания 5-6-ядерных ПАУ в донных отложениях оз. Байкал (2019–2020 гг.)

Полигон	BeP	BbF	BkF	BaP	DBA	BPL	INP	Σ 7 ПАУ (5 и 6-ядерные)	Σ всех ПАУ
БАМ-1	не опр.	0.66	0.99	0.82	1.33	0.88	0.74	0.67	0.56
БАМ-2	не опр.	1.06	1.20	1.47	1.08	1.04	0.92	0.98	1.12
БАМ-3	1.27	1.17	0.52	0.80	1.93	0.71	0.61	0.70	0.47
БАМ-4	1.43	0.90	1.11	1.24	1.06	1.04	0.94	0.95	0.54
ММ-1	не опр.	1.39	1.31	1.10	1.53	1.14	1.43	1.36	1.30
ММ-2	1.16	1.16	0.95	1.33	0.60	1.16	1.62	1.19	0.77
СЕЛ-1	не опр.	1.09	1.16	0.53	0.40	0.70	0.56	0.73	0.76
СЕЛ-2	0.81	0.63	0.99	0.81	0.71	0.60	0.71	0.60	0.47
БК-1	не опр.	0.60	0.58	0.67	0.82	0.59	0.66	0.60	0.54
БК-2	0.88	0.89	0.80	0.82	0.76	0.66	0.86	0.79	0.65
БК-3	0.77	0.81	0.69	0.79	0.81	0.77	0.79	0.75	0.66
Ф-1	не опр.	1.19	1.24	1.21	1.33	1.15	1.22	1.20	1.12
Ф-2	0.41	0.47	0.39	0.43	0.57	0.86	0.10	0.46	0.71

данием фракции ($d > 0.1$ мм). Содержание органического углерода увеличивалось в более глубоководных местах с преобладанием мелкодисперсных фракций в условиях ослабления гидродинамической активности.

Результаты по среднему содержанию индивидуальных ПАУ и сумм ПАУ (по количеству конденсированных колец) в донных отложениях озера приведены в табл. 2–3. Показано, что приоритетные ПАУ присутствуют практически во всех изученных пробах. По результатам обследования 2019–2020 гг. отмечены локальные участки повы-

шенного загрязнения ПАУ, особенно характерные для полигона БК в южной части оз. Байкал.

Для изучения пространственной неоднородности содержания ПАУ в донных отложениях использовали коэффициент вариации (CV). В табл. 4–5 приведены CV, рассчитанные как для отдельных соединений, так и для сумм ПАУ. Результаты свидетельствуют о сильной изменчивости и разбросе концентраций ПАУ в донных отложениях обследуемых полигонов оз. Байкал. Значительное изменение содержания ПАУ в донных отложениях указывает на влияние гранулометрического состава и

Таблица 6. Максимальное содержание ПАУ в донных отложениях оз. Байкал (2019–2020 гг.), нг/г

Год	NAPH	ACNF+FL	PHEN	ANTR	FLT	PYR	BaA	CHR	BeP	BbF	BkF	BaP	DBA	BPL	INP
2019	65.1	9.5	82.2	12.3	103.8	79.2	36.0	69.8	не опр.	81.6	28.5	43.9	11.5	63.2	71.5
2020	111.4	21.1	154.9	11.0	146.1	65.7	35.6	50.0	57.1	79.5	27.4	32.4	11.8	43.5	60.4

органического углерода на разные сорбционные свойства.

Как следует из табл. 2–3, пробы донных отложений, впервые отобранные в районе Малого моря Байкала, оказались наименее загрязненными ПАУ по сравнению с другими обследуемыми полигонами. Однако, в связи с интенсивным освоением прибрежной территории бухт и заливов Малого моря, связанного с развитием туризма и отдыха и отсутствием здесь достаточной очистки сбрасываемых сточных вод, необходимо продолжить комплексные исследования донных отложений с увеличением количества станций отбора проб.

Максимальное содержание в 2019–2020 гг. нафталина в донных отложениях оз. Байкал было зафиксировано на полигоне БАМ, а всех остальных ПАУ на полигоне БК (табл. 6).

Среднее содержание ПАУ в 2019–2020 гг., особенно высокомолекулярных ПАУ, было в несколько (2–5) раз выше в донных отложениях полигона БК по сравнению с районом трассы БАМ и авандельтой р. Селенга (табл. 2–3). Средний процент содержания бенз(а)пирена от суммы 16 идентифицируемых ПАУ в донных отложениях района БК (4.4%) был примерно в 1.5 раза выше, чем в районе БАМ и авандельты р. Селенга.

Концентрации ПАУ в донных отложениях обусловлены сорбционными свойствами осадков, наиболее высокое содержание отмечалось в мелкодисперсных донных отложениях, обладающих большей активной площадью поверхности. Органическое вещество играет значимую роль в аккумуляции в донных отложениях ПАУ [5].

В настоящее время в системе контроля уровня загрязненности донных отложений в нашей стране нет утвержденных нормативов и экологических критериев для ПАУ. В этих случаях часто используют значения, принятые в международных организациях (OSPAR, ICES и др.). Оценку загрязненности приоритетными ПАУ донных

отложений обследуемых районов Байкала проводили по шведской 5-уровневой классификации загрязненности (табл. 7) донных отложений [17]. Согласно этой классификации, значительная часть проб донных отложений, отобранных в обследуемых районах, относится к классу № 2 с “низкими” средними концентрациями ПАУ и классу № 3 с “умеренными” концентрациями ПАУ. В класс № 4 с “высокими” средними концентрациями входит только фенантрен (полигоны БАМ и БК). “Очень высокие” концентрации отмечены в отдельных пробах оз. Байкал только для фенантрена (> 100 мкг/кг). Некоторые пробы, чаще с полигонов БАМ и БК, входят в класс № 4 с “высокими концентрациями” антрацена, флуорантена, пирена, бенз(а)антрацена и хризена. Высокомолекулярные ПАУ в донных отложениях оз. Байкал в 2019–2020 гг. не попадают в класс № 4 с “высокими” и класс № 5 с “очень высокими” концентрациями.

На рис. 3 приведены профили среднего содержания ПАУ в донных отложениях оз. Байкал в 2019–2020 гг. Показаны более высокие концентрации ПАУ в районе сточных вод г. Байкальска по сравнению с авандельтой р. Селенга и северным Байкалом.

Для сравнения сходства или различия профилей средних концентраций ПАУ в донных отложениях оз. Байкал из разных мест отбора проб использовали коэффициент подобия (K_p), который рассчитывали следующим образом:

$$K_p = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{x_{i1} - x_{i2}}{x_{i1} + x_{i2}} \right)^2},$$

где x_{i1} и x_{i2} представляют среднюю концентрацию компонента i (отдельного ПАУ) в местах отбора проб (1 и 2 представляют два места отбора проб), а n – количество определяемых ПАУ.

Таблица 7. Экологические критерии (Швеция) содержания ПАУ в донных отложениях (фракция < 2 мм), мкг/кг

ПАУ	Класс 1 “нет”	Класс 2 “низкая концентрация”	Класс 3 “умеренная концентрация”	Класс 4 “высокая концентрация”	Класс 5 “очень высокая концентрация”
PHEN	0	0–10	10–30	30–100	> 100
ANTR	0	0–2	2–8	8–30	> 30
FLT	0	0–20	20–80	80–270	> 270
PYR	0	0–12	12–50	50–200	> 200
BaA	0	0–10	10–35	35–110	> 110
CHR	0	0–13	13–50	50–180	> 180
BbF	0	0–50	50–150	150–400	> 400
BkF	0	0–20	20–50	50–160	> 160
BaP	0	0–20	20–60	60–180	> 180
BPL	0	0–30	30–100	100–350	> 350
INP	0	0–50	50–170	170–600	> 600
∑ 11 ПАУ	0	0–280	280–800	800–2500	> 2500

В этом исследовании был проведен анализ профилей 16 ПАУ. Если значение K_p приближается к нулю, то это указывает на то, что профили ПАУ на двух участках отбора проб аналогичны, а коэффициент подобия, который приближается к единице, указывает, что профили значительно различаются. Значения K_p для донных отложений оз. Байкал приведены в табл. 8.

Как правило, рассчитанные значения K_p были низкими (менее 0.3; выделено жирным цветом) и профили ПАУ близки между собой для донных отложений районов северного Байкала (БАМ) и авандельты р. Селенга, отобранных в разное время в 2019–2020 гг. Также было показано сходство составов ПАУ в этих районах друг с другом. Было отмечено, что профили ПАУ в донных отложениях полигона сточных вод г. Байкальска заметно отличались от других обследуемых районов оз. Байкал. Различия в профилях ПАУ указывают на то, что источники поступления полиаренов в донные отложения исследованных районов являются разными. В донных отложениях южного Байкала в районе г. Байкальска значительную роль представляют высокомолекулярные ПАУ (рис. 3), связанные с техногенными источниками.

Для идентификации источников поступления ПАУ (пирогенных или петрогенных) использовали профили среднего содержания (табл. 2–3, рис. 3) и классические молекулярные

соотношения изомеров FLT/(FLT+PYR), BaA/(BaA+CHR), INP/(INP+BPL), (FLT+PYR)/(PHEN+CHR) [3, 18, 19]. Соотношение 3-ядерных ПАУ (ANTR/(ANTR/PHEN)) не применяли в связи с возможной быстрой трансформацией антрацена в донных отложениях. Результаты анализа источников поступления, основанного на методе молекулярных соотношений, показали, что отношения FLT/(FLT+PYR) для всех районов обследования донных отложений оз. Байкал были выше 0.4, BaA/(BaA+CHR) – выше 0.2,

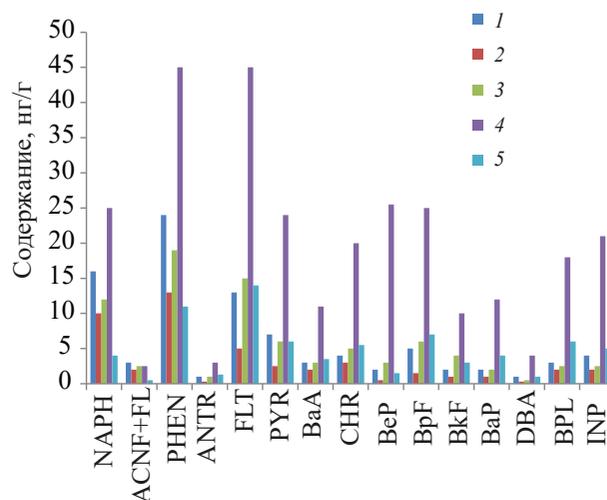


Рис. 3. Среднее содержание ПАУ в донных отложениях оз. Байкал в 2019–2020 гг. добавить (1) БАМ, (2) ММ, (3) СЕЛ, (4) БК, (5) Ф.

Таблица 8. Коэффициенты подобия профилей ПАУ в донных отложениях оз. Байкал (2019–2020 гг.)

Район	БАМ-1	БАМ-2	БАМ-3	БАМ-4	ММ-1	ММ-2	СЕЛ-1	СЕЛ-2	БК-1	БК-2	БК-3	Ф-1	Ф-2
БАМ-1	0												
БАМ-2	0.23	0											
БАМ-3	0.27	0.29	0										
БАМ-4	0.27	0.34	0.18	0									
ММ-1	0.52	0.52	0.47	0.47	0								
ММ-2	0.48	0.55	0.46	0.40	0.52	0							
СЕЛ-1	0.30	0.19	0.37	0.39	0.47	0.56	0						
СЕЛ-2	0.20	0.28	0.16	0.12	0.50	0.44	0.30	0					
БК-1	0.64	0.56	0.66	0.69	0.81	0.78	0.60	0.66	0				
БК-2	0.53	0.48	0.57	0.60	0.78	0.74	0.54	0.56	0.33	0			
БК-3	0.54	0.50	0.59	0.61	0.80	0.74	0.56	0.57	0.25	0.14	0		
Ф-1	0.44	0.29	0.29	0.50	0.56	0.67	0.31	0.47	0.50	0.46	0.47	0	
Ф-2	0.42	0.39	0.33	0.37	0.36	0.50	0.35	0.35	0.71	0.69	0.70	0.44	0

INP/(INP+BPL) – выше 0.2, (FLT+PYR)/(PHEN+CHR) – выше 0.5, что указывает на пирогенную природу ПАУ в отложениях по сравнению с нефтегазовыми процессами и разливами нефтепродуктов.

В настоящей работе использовали также значения отношений сумм незамещенных 4-6-ядерных ПАУ к суммам всех ПАУ (рис. 4). Отношение \sum ПАУ от 4 до 6 колец к \sum всех незамещенных ПАУ менее 0.3 [19] или 0.4 [20] указывает на петрогенное происхождение, происходящее из низкотемпературных процессов и более 0.5 [20] или 0.7 [19] на пирогенное происхождение (сжигание нефтепродуктов, угля, биомассы), связанное с высокотемпературными процессами. Из рис. 4 видно, что в среднем для донных отложений обследуемых районов оз. Байкал, в особенности районов южного Байкала, преобладает пирогенная природа ПАУ над петрогенной. Отношение среднего содержания суммы высокомолекулярных ПАУ (5-6-ядерных) к сумме низкомолекулярных и средномолекулярных (2-4-ядерных) подтверждает данную закономерность. Значения этих показателей пирогенности ПАУ были выше в районе южного Байкала по сравнению с авандельтой р. Селенга, Малым морем и северным Байкалом (рис. 4).

ВЫВОДЫ

(а) Осуществлен количественный анализ ПАУ в 207 пробах донных отложений прибрежной части оз. Байкал в 2019–2020 гг. с использованием оптимизированного метода ВЭЖХ с флуориметрическим детектированием.

(б) Полученные результаты свидетельствуют о разных количественных составах ПАУ в донных отложениях оз. Байкал. Коэффициенты вариации показывают о сильной изменчивости концентраций ПАУ в донных отложениях. На распределение и накопление ПАУ значительное влияние оказы-

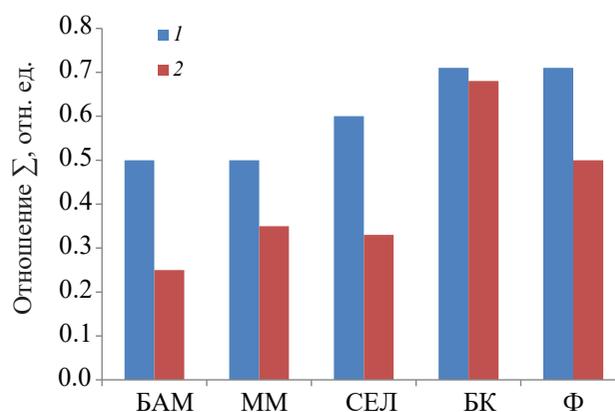


Рис. 4. Доля пирогенных ПАУ в донных отложениях разных районов оз. Байкал: (1) \sum_{4-6} -ядерных ПАУ/ \sum ПАУ, (2) \sum_{5-6} -ядерных ПАУ/ \sum_{2-4} -ядерных ПАУ.

вает гранулометрический состав и органическое вещество. Минимальные концентрации ПАУ определены в разнородных песках с низким содержанием органического углерода. Наиболее “чистым” районом по содержанию ПАУ, при сравнении, с другими полигонами является обследованный участок Малого моря. Максимальное содержание в 2019–2020 гг. нафталина в донных отложениях оз. Байкал было зафиксировано на полигоне БАМ, а всех остальных ПАУ на полигоне БК. Среднее содержание бенз(а)пирена, как и других высокомолекулярных ПАУ, было примерно в 2–5 раз выше в донных отложениях полигона БК по сравнению с районами трассы БАМ и авандельты р. Селенга. Самоочищения проб донных отложений от ПАУ в зоне влияния предыдущей деятельности БЦБК не происходит. Запрет на сброс сточных вод г. Байкальска или его ограничение, вероятно, поможет улучшить ситуацию в данном районе.

(в) Значительная часть проб донных отложений относится к классу № 2 с “низкими” средними концентрациями ПАУ и классу № 3 с “умеренными” концентрациями ПАУ. В класс № 4 с “высокими” средними концентрациями входит только фенантрен (полигоны БАМ и БК). “Очень высокие” концентрации фенантрена (> 100 мкг/кг) отмечены в отдельных пробах. Некоторые пробы с полигонов БАМ и БК входят в класс № 4 с “высокими концентрациями” антрацена, флуорантена, пирена, бенз(а)антрацена и хризена. Высокомолекулярные ПАУ в донных отложениях оз. Байкал в 2019–2020 гг. не попадают в класс № 4 с “высокими” и класс № 5 с “очень высокими” концентрациями.

(г) Предложен метод сравнения сходства профилей ПАУ. Отмечено, что профили ПАУ в донных отложениях полигонов БАМ и Селенгинского мелководья были близки между собой и заметно отличались от полигона сброса сточных вод г. Байкальска. Различия в профилях указывают на то, что источники поступления ПАУ в донные отложения являются не одинаковыми.

(д) Изучение происхождения ПАУ в донных отложениях с использованием молекулярных соотношений показало, что пробы имеют преимущественно пирогенную природу. Значения

показателей пирогенности (\sum ПАУ (4-6-ядерные) / \sum всех ПАУ и \sum ПАУ (5-6-ядерные) / \sum ПАУ (2-4-ядерные)) были выше в районе южного Байкала по сравнению с авандельтой р. Селенга, Малым морем и северным Байкалом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ровинский, Ф.Я., Теплицкая, Т.А., Алексеева, Т.А., *Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов*, Ленинград: Гидрометеиздат, 1988, 224 с.
2. IARC (International agency for Research on Cancer). *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Some Non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Some Related Exposure*, Lyon, France, 2010, Vol. 92, 853 p.
3. Халиков, И.С., *Экологическая химия*, 2018, Т. 27, № 2, с. 76.
4. Халиков, И.С., Лукьянова, Н.Н., *Международный научно-исследовательский журнал*, 2020, №6–2(96), с. 69.
5. Халиков, И.С., Левшин, Д.Г., *Сборник научных трудов по материалам Международной научно-практической конференции 31 марта 2015 г.: в 16 частях. Часть 13*. Тамбов: ООО “Консалтинговая компания Юком”, 2015, с.161.
6. Халиков, И.С., *Современные методы и средства океанологических исследований: Материалы XIV Международной научно-технической конференции “МСОИ-2015”. Том I*. Москва, 2015, с. 234.
7. Халиков, И.С., *Материалы международной научно-практической конференции “Обеспечение гидрометеорологической и экологической безопасности морской деятельности” (16–17 октября 2015 года, Астрахань, Российская Федерация)*. Астрахань, 2015, с. 95.
8. Халиков, И.С., *Научный Альманах*, 2016, № 1–2(15), с. 447.
9. Халиков, И.С., *Научный Альманах*, 2016, № 6–2(20), с. 434.
10. Халиков, И.С., *Современные методы и средства океанологических исследований: Материалы XV Всероссийской научно-технической конференции “МСОИ-2017”, Том I*, Москва, 2017, с. 232.
11. Халиков, И.С., Лукьянова, Н.Н., Пронин, А.А., *Современные методы и средства океанологических исследований (МСОИ-2019). Материалы XVI Всероссийской научно-технической конференции, Том I*, Москва, 2019, с.156.

12. Р 52.24.815–2014. *Рекомендации. Организация и проведение отбора проб донных отложений и зообентоса в озере Байкал для определения в них содержания полициклических ароматических углеводов и хлорорганических пестицидов*, 2014.
13. Резников, С.А., Якунина, О.В., Матвеев, А.А., Лукьянова, Н.Н., Богуш, И.В., Аджиев, Р.А., *Метеоролог. гидролог.*, 2018, № 5, с. 80.
14. *DIN EN 15936: 2020-08 Sludge, treated biowaste, soil and waste – Determination of total organic carbon (TOC) by dry combustion” CEN//PREN 15936(MAIN)*, URL: <https://standards.iteh.ai/catalog/standards/cen/aa80a883-0b77-4f9a-bf7c-98f80c275266/pren-15936> (Дата обращения 2020–11–20).
15. Халиков, И.С., *Вестник биотехнологии и физико-химической биологии им. Ю.А. Овчинникова*, 2020, Т. 16, № 1, с.13.
16. Кленова, М. В., *Геология морей*, Москва: Учпедгиз, 1948, 182 С.
17. *Report of the ICES Advisory Committee on the Marine Environment. 2003. ICES Cooperative Research Report. 263. Annex 3: Inventory of sediment quality criteria in ICES member countries*, 2003, 227 P.
18. Yunker, M.B., Macdonald, R.W., Vingarzan, R., Mitchell, R.H., Goyette, D., Sylvestre, S., *Org. Geochem.*, 2002, vol. 33, p. 489.
19. Stogiannidis, E., Laane, R., *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, 2015, vol. 234, p. 49.
20. Biache, C., Mansuy-Huault, L., Faure, P., *J. Hazard. Mater.*, 2014, vol. 267, p. 31.

New Data on the Content of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Bottom Sediments of the Coastal Zone of Lake Baikal

I. S. Khalikov*, A. A. Makarenko, D. G. Levshin,
N. N. Lukyanova, and V. N. Yakhryushin

Research and Production Association "Typhoon", Obninsk, 249038 Russia

**e-mail: Khalikov@rpatyphoon.ru*

Abstract—Up-to-date data on the content of priority PAHs in bottom sediments of Lake Baikal in 2019–2020 have been obtained using the HPLC method and fluorometric detection. The results of monitoring PAHs in bottom sediments of areas experiencing anthropogenic pressure are presented: the discharge of municipal sewage effluents from the city of Baikalsk (wastewater discharge of the former Baikal Pulp and Paper Mill (BPPM)), polygons of the Selenga river avandelta and the northern part of the lake adjacent to the Baikal-Amur Mainline (BAM). The concentration of 15 PAHs in the BPPM area is from 8.5 to 737.8 ng/g, in the Selenga area – from 23.6 to 218.9ng/g, in the BAM area – from 2.2 to 380.8 ng/g. For the first time, the analysis of bottom sediment samples taken in the area of the Small Sea of Baikal, the concentration of the total PAHs from 3.2 to 121.3ng/g, was carried out. The minimum PAH concentrations are determined in sands of different grains with a low organic carbon content. The average content of benzo(a)pyrene, as well as other high-molecular PAHs, was approximately 2–5 times higher in the bottom sediments of the Baikalsk area compared to the areas of the BAM route and the avandelta of the river Selenga. It was noted that the PAH profiles in the bottom sediments of the BAM and Selenga polygons were close to each other and significantly differed from the Baikalsk polygon. The study of the origin of PAHs in bottom sediments showed that most of the samples are of pyrogenic nature. The values of pyrogenicity indicators (\sum PAH (4-6-core) / \sum all PAH and \sum PAH (5-6-core) / \sum PAH (2-4-core)) were higher in the region of southern Baikal in comparison with the delta of the Selenga River, Small Sea and northern Baikal.

Keywords: PAHs, pollution monitoring, bottom sediments, Baikal, HPLC



Экологическая химия 2021, 30(3); 129–142.
**ОСОБЕННОСТИ ГИДРОХИМИЧЕСКОГО
РЕЖИМА ВОДОЕМОВ
УРБАНИЗИРОВАННОЙ ТЕРРИТОРИИ
В ЛЕТНИЙ ПЕРИОД:
II.¹ СОСУЩЕСТВУЮЩИЕ ФОРМЫ
МЕТАЛЛОВ**

П. Н. Линник*, В. А. Жежеря

*Институт гидробиологии НАН Украины, пр. Героев Сталинграда 12, Киев, 04210 Украина,
e-mail: peter-linnik@ukr.net

Поступило в редакцию 4 марта 2021 г.

В статье обобщены результаты исследований сосуществующих форм металлов (Al, Fe, Mn, Cu, Cr, Zn, Pb) в некоторых озерах г. Киева за период 2007–2019 гг. Приведены данные о сезонном распределении металлов между взвешенной и растворенной формами. Показано, что одни из них мигрируют, преимущественно, в растворенном состоянии, тогда как другие – в составе взвешенных веществ. Температурная и кислородная стратификация в исследованных озерах существенным образом влияет на содержание металлов и их распределение в поверхностном и придонном горизонтах. Дефицит O₂ и формирование анаэробных условий способствует интенсификации перехода из донных отложений в водную толщу одних металлов (Mn, Fe) и снижает миграционную подвижность других (например, Cu, Pb), вероятней всего, вследствие образования сульфидов металлов. Приведены данные об абсолютном и относительном содержании лабильной фракции растворенных металлов, как биодоступной и потенциально токсичной для гидробионтов. Обсуждены особенности распределения металлов среди комплексных соединений с различными группами природных органических веществ (гумусовые вещества, углеводы, белковоподобные вещества). Показано, что в летне-осеннее время увеличивается массовая доля нейтральных комплексов металлов с углеводами, а также анионных и нейтральных соединений со сравнительно невысокой молекулярной массой (≤ 5 кДа). Отмечено, что в условиях изменений климата указанные трансформации могут проявляться еще в большей степени.

Ключевые слова: водоемы урбанизированной территории, озера, кислородная стратификация, анаэробные условия, металлы, сосуществующие формы, лабильная фракция, комплексные соединения, молекулярно-массовое распределение

ВВЕДЕНИЕ

Миграционная подвижность и токсичность металлов в природных поверхностных водах зависит в значительной степени от форм их нахождения в этих сложных по составу объектах. Общеизвестно, что физические, химические и биологические про-

цессы, в частности такие, как осаждение, адсорбция и комплексообразование с неорганическими и органическими соединениями, существенным образом влияют на соотношение этих форм [2–7].

Миграция металлов в составе взвешенных веществ в большей степени характерна для речных вод с относительно высоким содержанием твердых наносов. Тем не менее, адсорбированные на

¹ Сообщение I см. [1].

взвешенных частицах металлы теряют свою химическую и биологическую активность и могут выводиться из водной среды в результате их седиментации в условиях замедления течения. В опытах по биотестированию токсичности дунайской воды было установлено, что именно вследствие седиментации взвешенных веществ и адсорбированных на них металлов, она не проявляла токсического воздействия на тест-организмы *Daphnia magna* Straus [8].

Вопросу комплексообразования металлов с растворенными органическими веществами (РОВ) поверхностных вод, в частности с гумусовыми веществами (ГВ), уделялось наибольшее внимание [9, 10]. Это связано с тем, что ГВ – доминирующая группа РОВ поверхностных вод [11–13]. Пожалуй, и в настоящее время такие исследования остаются актуальными, поскольку считается, что образование подобных комплексов приводит к снижению биодоступности металлов и, как следствие, их токсичности для водных организмов. Проводятся многочисленные исследования по изучению роли не только ГВ, но и других групп природных органических веществ в связывании металлов в комплексы, в частности выделяемых клетками фитопланктона [14–17]. Среди них важное место занимают углеводы и другие органические макромолекулы, которые могут составлять около 30% общего содержания растворенного органического углерода [11, 17–19].

При исследовании растворенной формы металлов в поверхностных водах большое значение имеет установление в ее составе абсолютного и относительного содержания лабильной фракции, как биодоступной и потенциально токсичной для гидробионтов. На ранних этапах исследования эту фракцию связывали, главным образом, с концентрацией “свободных” (гидратированных) ионов металлов или аквакомплексов [2, 3]. Впоследствии понятие лабильной фракции расширилось, и к ней начали относить не только гидратированные ионы металлов, но и их гидроксокомплексы, а также комплексные соединения с неорганическими лигандами и органические комплексы, характеризующиеся как слабоустойчивые и способные диссоциировать при нарушении равновесия [20, 21].

Комплексные соединения металлов с природными органическими веществами (ГВ, углеводы, соединения белковой природы) со сравнительно невысокой молекулярной массой (≤ 5 кДа), вероятней всего, также могут считаться как потенциально биодоступные из-за маленького их размера и способности проникать через биологическую мембрану. Поэтому их исследование также представляется актуальным ввиду того, что такие соединения металлов могут влиять на развитие и функционирование гидробионтов. Концентрация и массовая доля таких комплексных соединений металлов увеличивается, как правило, в летнее время в связи с трансформацией высокомолекулярных органических веществ в условиях усиления микробиологической активности и фотохимических процессов и образования соединений с меньшей молекулярной массой, способных к ассимиляции [22–26]. ГВ наиболее устойчивы к подобным преобразованиям, тем не менее, под действием солнечной радиации, они также трансформируются [27–29]. Причем ГВ, образующиеся в самом водоеме (так называемый “водный гумус”), подвергаются фотохимической деструкции в большей степени, чем ГВ терригенного происхождения [25, 29].

Взаимодействия между металлами и организмами гидробионтов – очень сложные процессы, которые неоднократно пытаются описать и представить разнообразными равновесными моделями, среди которых наиболее распространены модель активности свободных ионов металлов (FIAM) и модель биотического лиганда (BLM) [20, 30]. Они описывают биодоступность металлов в системах окружающей среды, которые характеризуются динамичностью и редко находятся в равновесии. Поэтому, упомянутые модели неоднократно подвергаются обсуждению и совершенствованию. Отмечается, что они должны учитывать влияние химических, биологических и физических процессов на биологическое поглощение металлов [30].

В настоящем сообщении обобщены результаты многолетних исследований состояния металлов в водоемах урбанизированной территории (на примере некоторых озерных систем г. Киева) с целью выявления особенностей их распределения между абиотическими компонентами в летний период.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Краткая характеристика исследуемых озер приведена нами в предыдущем сообщении [1]. Исследования сосуществующих форм металлов в этих водоемах продолжались в течение 2007–2019 гг. Исследования охватывали практически все сезоны года, однако в летнее время дополнительно изучалось распределение металлов по глубинам.

Пробы воды отбирали в поверхностном и придонном горизонтах на расстоянии примерно 0.5 м, соответственно от поверхности и дна, используя батометр Рутнера или модифицированный батометр-бутылку [31]. Пробы воды хранили в полипропиленовых сосудах емкостью 1.0–1.5 л и в кратчайшие сроки их доставляли в лабораторию для анализа на содержание различных форм металлов. Для отделения взвешенных веществ применяли метод мембранной фильтрации с использованием мембранных фильтров “Synpro” (Чехия) с диаметром пор 0.4 мкм (выполнена большая часть исследований) и “Flogoni” (КНР) с диаметром пор 0.45 мкм (в последние годы). Содержание металлов во фракции взвешенных веществ определяли после их обработки в смеси концентрированных кислот H_2SO_4 и HNO_3 градации “х.ч” (так называемое “мокрое” сжигание). Впоследствии начали применять метод двухстадийной обработки взвесей [32].

Разделение растворенных соединений металлов на фракции с различным знаком заряда и различной молекулярной массой осуществляли с помощью методов ионообменной и гель-хроматографии. В первом случае использовали стеклянные колонки, заполненные целлюлозными ионитами ДЕАЕ (диэтиламиноэтилцеллюлоза) и КМ (карбоксиметилцеллюлоза) производства фирмы “SERVA”. Через эти колонки последовательно пропускали фильтраты природной воды объемом 0.5–1.0 л. Элюирование осуществляли с помощью растворов 0.3 моль/л NaOH, 0.02 моль/л H_2SO_4 (трехстадийное элюирование из колонки с ДЭАЭ-целлюлозой) и 0.1 моль/л HCl (элюирование из колонки с КМ-целлюлозой). Последовательность работы на колонках и элюирования описана в работе [33]. Получали три фракции РОВ: кислотную с преобладанием в ней ГВ, основную, в которой до-

минировали белковоподобные вещества (БПВ) и нейтральную, в которой содержались, в основном, углеводы. В этих же фракциях содержались, соответственно, анионные, катионные и нейтральные комплексы металлов с перечисленными органическими веществами. Во втором случае, для разделения анионных и нейтральных комплексов металлов на фракции с различной молекулярной массой, использовали стеклянные колонки, заполненные гелями TOYOPEARL HW-50F и HW-55F (Япония) и предварительно откалиброванные по веществам с известной молекулярной массой (полиэтиленгликоли – 0.6, 1.0, 2.0, 15.0 и 20.0 кДа, декстран – 70 кДа и глюкоза – 0.18 кДа). Параметры колонок приведены в наших предыдущих работах [34, 35].

Содержание лабильной фракции металлов в фильтратах природной воды определяли в отсутствие какой-либо их пробоподготовки. Общее содержание металлов в фильтратах природной воды и во фракциях после их разделения по знаку заряда и молекулярной массе определяли после фотохимической деструкции РОВ. С этой целью в кварцевые стаканы объемом 50 мл вносили по 30–40 мл фильтрованной воды, добавляли по 3–5 капель концентрированной H_2SO_4 градации “х.ч” для создания pH 1.5–2.0 и 30%-ного раствора H_2O_2 и облучали содержимое стаканов УФ-светом, излучаемым лампой ДРТ-1000 в течение 2.0–2.5 ч. Аналогично поступали с полученными фракциями после ионообменного и гель-хроматографического разделения фильтратов воды на хроматографических колонках, описанных выше.

Концентрацию металлов в пробах природных вод, растворах взвешенных веществ и фракциях определяли с помощью различных методов: Al(III) и Fe(II) – фотометрически с использованием, соответственно, реагентов хромазуrola S и о-фенантролина [36, 37], Mn(II), Cu(II), Cr(III) – хемилуминесцентным методом [38–40], Zn(II) и Pb(II) – методом анодной инверсионной вольтамперометрии [41].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как было отмечено в первом сообщении настоящей статьи [1], исследуемые нами озера г. Киева постоянно испытывают антропогенное влияние со стороны прилегающей к ним территории и харак-

Таблица 1. Общая концентрация металлов и соотношение их взвешенной и растворенной форм в воде оз. Тельбин, 2008–2010 гг., 2017 г.^а

Металлы	Сезоны	M _{общ} , мкг/л	M _{взв}		M _{раств}	
			мкг/л	% M _{общ}	мкг/л	% M _{общ}
Al	Весна	<u>16.8–43.7</u>	<u>1.4–27.8</u>	23.7	<u>15.0–36.3</u>	76.3
		31.2	7.4	23.8		
	Лето	<u>17.1–70.5</u>	<u>5.4–20.7</u>	32.8	<u>9.3–52.3</u>	67.2
Mn	Весна	<u>74.3–381</u>	<u>12.8–45.2</u>	20.7	<u>34.5–360</u>	79.3
		169	35.0	134.0		
	Лето	<u>45.6–2023</u>	<u>8.6–66.5</u>	4.2	<u>35.4–1980</u>	95.8
Cu	Весна	<u>17.5–62.5</u>	<u>5.2–11.6</u>	23.7	<u>8.2–41.5</u>	76.3
		38.8	9.2	29.6		
	Лето	<u>5.6–38.2</u>	<u>0.6–23.0</u>	37.5	<u>2.9–32.0</u>	62.5
Zn	Весна	<u>41.8–105.3</u>	<u>8.7–35.8</u>	27.9	<u>30.4–80.0</u>	72.1
		68.2	19.0	49.2		
	Лето	<u>64.7–187</u>	<u>21.8–132</u>	42.6	<u>32.9–94.0</u>	57.4
Pb	Весна	<u>58.3–105.6</u>	<u>23.8–68.6</u>	49.7	<u>28.7–54.9</u>	50.3
		82.5	41.0	41.5		
	Лето	<u>3.7–9.2</u>	<u>2.2–5.8</u>	51.5	<u>2.2–4.4</u>	48.5
Cr	Весна	<u>3.7–12.2</u>	<u>2.4–5.0</u>	52.6	<u>2.1–7.5</u>	47.4
		7,6	4,0	3,6		
	Лето	<u>2.5–8.4</u>	<u>1.8–5.6</u>	47.7	<u>2.3–5.4</u>	52.3
Sr	Весна	<u>11.8–46.4</u>	<u>0.8–18.6</u>	25.2	<u>10.8–31.4</u>	74.8
		27.4	6,9	20,5		
	Лето	<u>27.4–69.8</u>	<u>9.8–39.4</u>	41.0	<u>13.7–50.0</u>	59.0
	Весна	<u>29.9–62.9</u>	<u>13.7–31.5</u>	48.3	<u>14.8–38.5</u>	51.7
		47.2	22.8	24.4		

^а Здесь и в табл. 2 и 3: над чертой – предельные величины, под чертой – усредненные значения. Для расчета массовой доли растворенной и взвешенной форм использовали усредненные абсолютные значения.

теризуются как эвтрофные водные объекты с вытекающими из этого последствиями. Результаты многолетних исследований свидетельствуют также о загрязнении этих водоемов соединениями металлов, что негативно сказывается на их состоянии.

Общее содержание металлов и соотношение их взвешенной и растворенной форм. Обобщенные данные о содержании металлов в воде озер и соотношении их взвешенной и растворенной форм содержатся в табл. 1–3.

Таблица 2. Общая концентрация металлов и соотношение их взвешенной и растворенной форм в воде оз. Вербное, 2008–2010 гг., 2012, 2017 и 2019 гг.

Металлы	Сезоны	M _{общ} , мкг/л	M _{взв}		M _{раств}	
			мкг/л	% M _{общ}	мкг/л	% M _{общ}
Al	Зима	<u>29.4–37.6</u>	<u>10.2–13.7</u>	35.7	<u>19.2–23.9</u>	64.3
		33.6	12.0		21.6	
	Весна	<u>25.2–74.0</u>	<u>6.1–32.3</u>	51.4	<u>11.1–32.6</u>	48.6
		42.8	22.0		20.8	
Лето	<u>28.0–168.5</u>	<u>6.3–35.9</u>	33.2	<u>15.6–132.6</u>	66.8	
	75.3	25.0		50.3		
Осень	<u>10.5–68.1</u>	<u>5.4–37.5</u>	53.5	<u>3.5–36.9</u>	46.5	
	40.0	21.4		18.6		
Fe	Зима	<u>106–329</u>	<u>60.4–71.2</u>	30.3	<u>35.4–269</u>	69.7
		218	65.8		152	
	Весна	<u>32.8–830</u>	<u>15.9–700</u>	56.5	<u>16.9–331</u>	43.5
		276	156		120	
Лето	<u>170–1032</u>	<u>39.8–238</u>	33.7	<u>40.3–808</u>	66.3	
	398	134		264		
Осень	<u>57.2–687</u>	<u>27.2–215</u>	53.3	<u>16.8–493</u>	46.7	
	246	131		115		
Mn	Зима	<u>33.6–189</u>	<u>5.4–145</u>	40.6	<u>23.9–102</u>	59.4
		88.7	36.0		52.7	
	Весна	<u>22.3–760</u>	<u>4.8–166</u>	27.6	<u>29.8–680</u>	72.4
		221	60.9		160	
Лето	<u>25.7–848</u>	<u>9.8–198</u>	28.4	<u>14.8–650</u>	71.6	
	359	102		257		
Осень	<u>53.2–68.6</u>	<u>27.8–39.8</u>	53.7	<u>21.8–37.4</u>	46.3	
	62.7	33.7		29.0		
Cu	Зима	<u>11.0–39.2</u>	<u>0.8–7.0</u>	10.3	<u>7.8–37.2</u>	89.7
		25.2	2.6		22.6	
	Весна	<u>10.6–52.0</u>	<u>0.4–17.8</u>	14.0	<u>7.6–49.8</u>	86.0
		28.5	4.0		24.5	
Лето	<u>6.4–35.2</u>	<u>0.5–6.9</u>	9.0	<u>4.2–37.0</u>	91.0	
	21.3	1.9		19.4		
Осень	<u>4.9–45.8</u>	<u>0.5–12.6</u>	17.5	<u>4.8–35.6</u>	82.5	
	26.3	4.6		21.7		
Zn	Зима	<u>18.4–134</u>	<u>6.5–27.0</u>	29.3	<u>7.8–107</u>	70.7
		49.5	14.5		35.0	
	Весна	<u>27.8–61.3</u>	<u>10.7–28.0</u>	44.7	<u>17.0–33.6</u>	55.3
		40.9	18.3		22.6	
Лето	<u>36.5–64.3</u>	<u>7.7–31.2</u>	33.2	<u>26.8–48.4</u>	66.8	
	55.2	18.3		36.9		
Осень	<u>21.7–54.8</u>	<u>5.8–32.3</u>	46.6	<u>16.4–29.7</u>	53.4	
	42.5	19.8		22.7		
Pb	Зима	<u>0.6–5.2</u>	<u>0.2–0.9</u>	22.7	<u>0.3–4.2</u>	77.3
		2.2	0.5		1.7	
	Весна	<u>0.6–2.1</u>	<u>0.2–0.8</u>	41.7	<u>0.2–1.7</u>	58.3
1.2		0.5		0.7		
Лето	<u>1.9–3.8</u>	<u>0.6–1.7</u>	39.4	<u>1.5–2.3</u>	60.6	
	3.3	1.3		2.0		

Таблица 2. (Продолжение)

Металлы	Сезоны	M _{общ} , мкг/л	M _{взв}		M _{раств}	
			мкг/л	% M _{общ}	мкг/л	% M _{общ}
Cr	Осень	<u>1.6–5.4</u> 3.6	<u>0.8–2.3</u> 1.9	52.8	<u>0.9–3.8</u> 1.7	47.2
	Зима	<u>15.5–42.5</u> 26.5	<u>4.3–24.2</u> 12.0	45.3	<u>7.8–30.4</u> 14.5	54.7
	Весна	<u>23.8–71.4</u> 45.8	<u>8.5–46.4</u> 20.3	44.3	<u>11.8–48.0</u> 25.5	55.7
	Лето	<u>48.6–94.0</u> 66.8	<u>4.4–31.3</u> 18.3	27.4	<u>6.3–65.8</u> 48.5	72.6
	Осень	<u>25.8–42.6</u> 31.8	<u>5.9–26.7</u> 16.3	51.3	<u>11.9–24.7</u> 15.5	48.7

Таблица 3. Общая концентрация металлов и соотношение их взвешенной и растворенной форм в воде озер системы Опечень, 2015–2016 гг.

Металлы	Сезоны	M _{общ} , мкг/л	M _{взв}		M _{раств}	
			мкг/л	% M _{общ}	мкг/л	% M _{общ}
Al	Весна	<u>46.3–425</u> 227	<u>37.9–397</u> 217	95.6	<u>5.6–28.0</u> 10.2	4.4
	Лето	<u>39.5–123</u> 74.7	<u>25.9–106</u> 51.2	68.5	<u>7.9–69.2</u> 23.5	31.5
	Осень	<u>8.3–258</u> 52.4	<u>5.3–255</u> 48.4	92.4	<u>1.9–12.0</u> 4.0	7.6
Fe	Весна	<u>242–723</u> 415	<u>127–471</u> 315	75.9	<u>37.2–253</u> 99.7	24.1
	Лето	<u>114–497</u> 227	<u>64.8–301</u> 146	64.3	<u>29.2–196</u> 81.0	35.7
	Осень	<u>56.6–837</u> 224	<u>49.2–243</u> 129	57.6	<u>23.2–595</u> 95.2	42.4
Mn	Весна	<u>60.9–878</u> 275	<u>5.2–39.7</u> 16.0	5.8	<u>37.8–870</u> 259	94.2
	Лето	<u>45.9–680</u> 262	<u>5.3–29.9</u> 15.0	5.7	<u>31.6–650</u> 247	94.3
	Осень	<u>34.5–828</u> 265	<u>12.8–46.7</u> 30.8	11.6	<u>9.8–780</u> 234	88.4
Cu	Весна	<u>22.3–78.2</u> 51.6	<u>1.2–14.4</u> 4.0	7.8	<u>19.6–72.6</u> 47.6	92.2
	Лето	<u>7.7–33.5</u> 16.9	<u>1.2–6.0</u> 3.2	18.9	<u>4.5–30.7</u> 13.7	81.1
	Осень	<u>2.9–19.4</u> 8.4	<u>0.7–4.9</u> 2.2	26.2	<u>0.6–16.9</u> 6.2	73.8
Cr	Весна	<u>4.8–22.6</u> 13.6	<u>0.6–1.5</u> 1.2	8.8	<u>3.3–21.4</u> 12.4	91.2
	Лето	<u>5.1–24.7</u> 9.2	<u>0.7–4.7</u> 2.5	27.2	<u>4.0–20.3</u> 6.7	72.8
	Осень	<u>6.4–32.7</u> 17.6	<u>1.8–8.9</u> 5.8	33.0	<u>5.2–28.7</u> 11.8	67.0
Zn	Весна – осень	<u>24.2–170</u> 70.0	<u>0.4–28.0</u> 8.2	11.7	<u>20.6–142</u> 61.8	88.3
Pb	Весна – осень	<u>8.1–51.8</u> 23.2	<u>0.0–18.9</u> 7.6	32.8	<u>3.3–49.0</u> 15.6	67.2

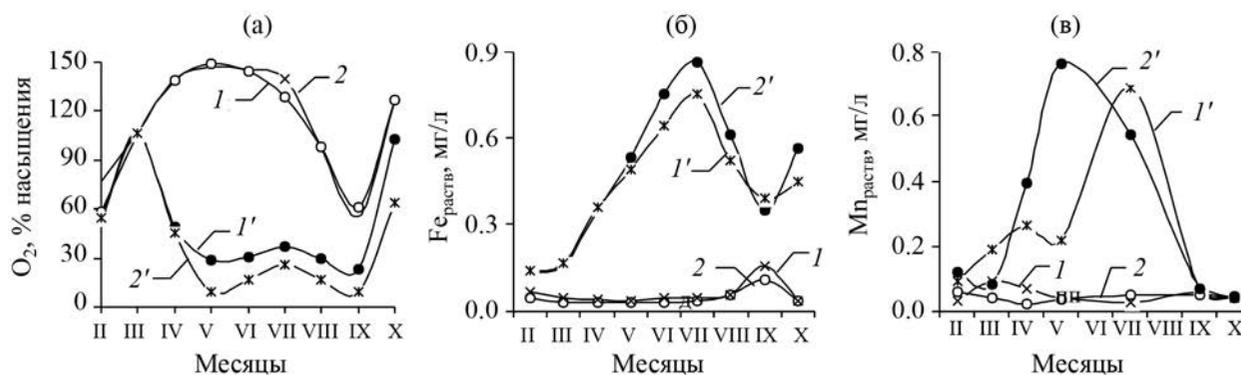


Рис. 1. Степень насыщения воды кислородом (а) и концентрация растворенной формы железа (б) и марганца (в) в поверхностном (1, 2) и придонном (1', 2') горизонтах оз. Вербного летом 2008 г. 1, 2 – станции отбора проб воды.

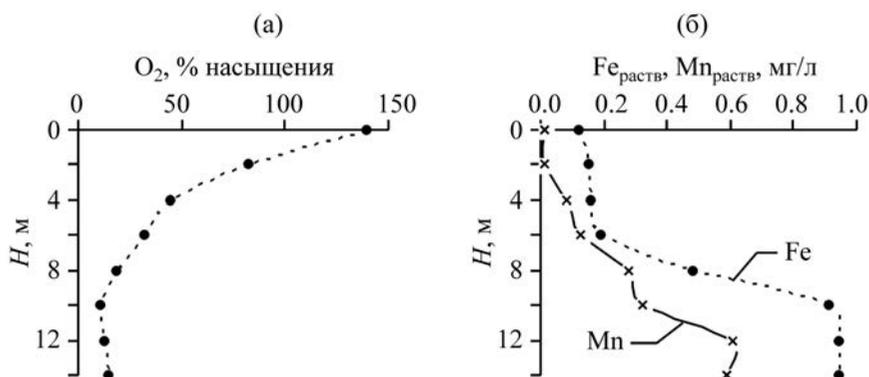


Рис. 2. Изменение степени насыщения воды кислородом (а) и концентрации растворенной формы железа и марганца (б) в воде оз. Вербного на разных глубинах летом 2008 г.

Обращают внимание на себя высокие показатели содержания в воде марганца и железа, практически во всех водоемах. Верхние пределы концентрации характерны, как правило, для летне-осеннего периода, и вызваны они анаэробными условиями в водоемах из-за дефицита растворенного кислорода в придонном горизонте воды. Этот дефицит кислорода может длиться от весны до осени, о чем уже было отмечено в первом сообщении [1]. Температурная и кислородная стратификация в озерах влияет не только на содержание биогенных веществ, но и на концентрацию металлов. При этом содержание одних из них существенно возрастает за счет миграции из донных отложений в восстановительной среде, а других может даже снижаться. Причины такого поведения металлов рассмотрим ниже.

Исследуемые озера загрязнены, в значительной степени, соединениями цинка, меди и хрома, а озе-

ра системы Опечень – еще и соединениями свинца. В то же время, концентрация Pb(II) в воде озер Тельбин и Вербное оказалась совсем невысокой.

Соотношение взвешенной и растворенной форм металлов существенно отличается в разных озерах. Так, массовая доля взвешенной формы алюминия в воде оз. Тельбин составляет 16.7–32.8% $Al_{\text{общ}}$, однако повышается в воде оз. Вербного до 33.2–51.4% $Al_{\text{общ}}$, а в воде озер системы Опечень становится доминирующей – 68.5–95.6% $Al_{\text{общ}}$. Такая ситуация обусловлена не только количественными показателями содержания взвешенных веществ в исследуемых озерах, которые примерно одинаковы [1], но и качественным их составом. В воде оз. Тельбин взвешенные вещества состоят преимущественно из органической составляющей, поэтому содержание $Al_{\text{взв}}$ в этом водоеме сравнительно невысокое. Массовая доля взвешенной формы алюминия всегда выше в тех водоемах,

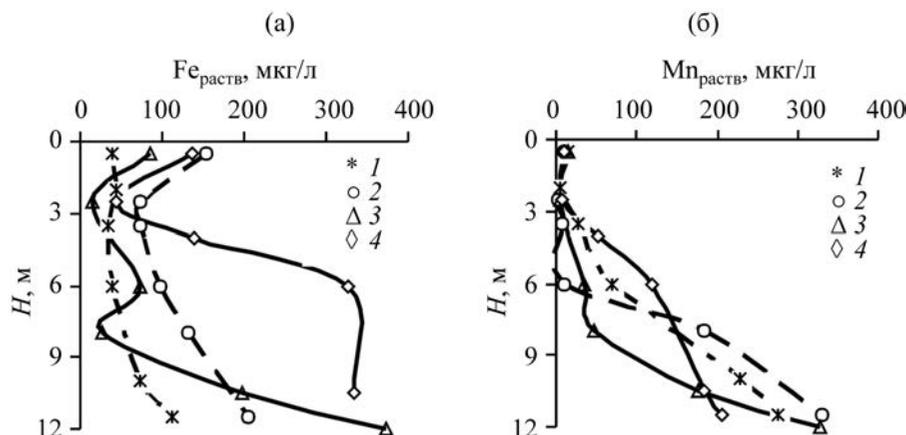


Рис. 3. Изменение концентрации $Fe_{\text{раств}}$ (а) и $Mn_{\text{раств}}$ (б) в воде озера системы Опечень с глубиной летом 2016 г. (1), (2), (3), (4) – озера Кирилловское, Андреевское, Иорданское и Луговое.

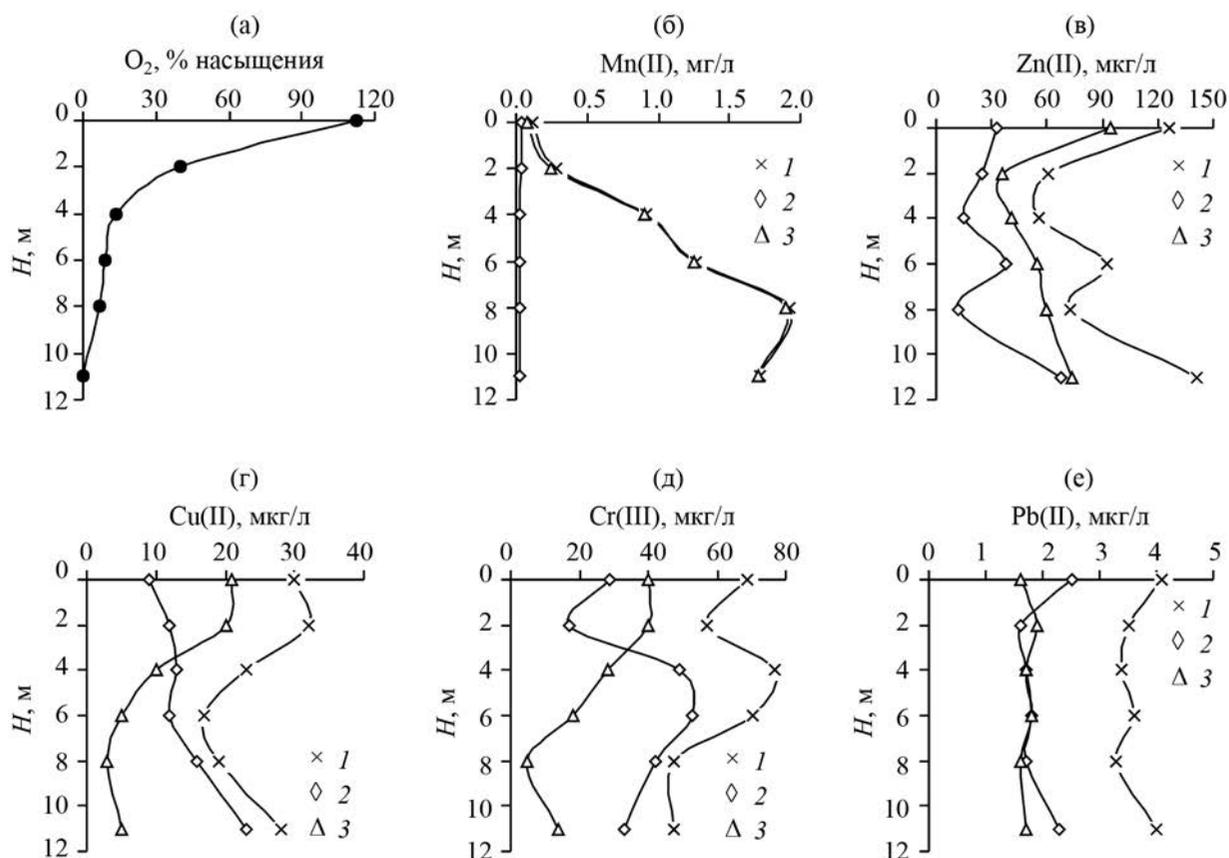


Рис. 4. Изменение степени насыщения воды кислородом (а) и концентрации различных форм марганца (б), цинка (в), меди (г), хрома (д) и свинца (е) с глубиной в воде оз. Тельбин летом 2009 г. 1, 2, 3 – соответственно $M_{\text{общ}}$, $M_{\text{взв}}$ и $M_{\text{раств}}$.

где доминирует взвесь неорганического характера, поскольку этот металл входит в состав силикатов и алюмосиликатов.

Для марганца характерна миграция преимущественно в растворенной форме, что связано с анаэ-

робными условиями, возникающими в придонном горизонте воды. В воде оз. Тельбин и озер системы Опечень массовая доля его растворенной формы составляет 79.3–95.8% и 88.4–94.3% $Mn_{\text{общ}}$. В то же время, в оз. Вербном ее содержание несколь-

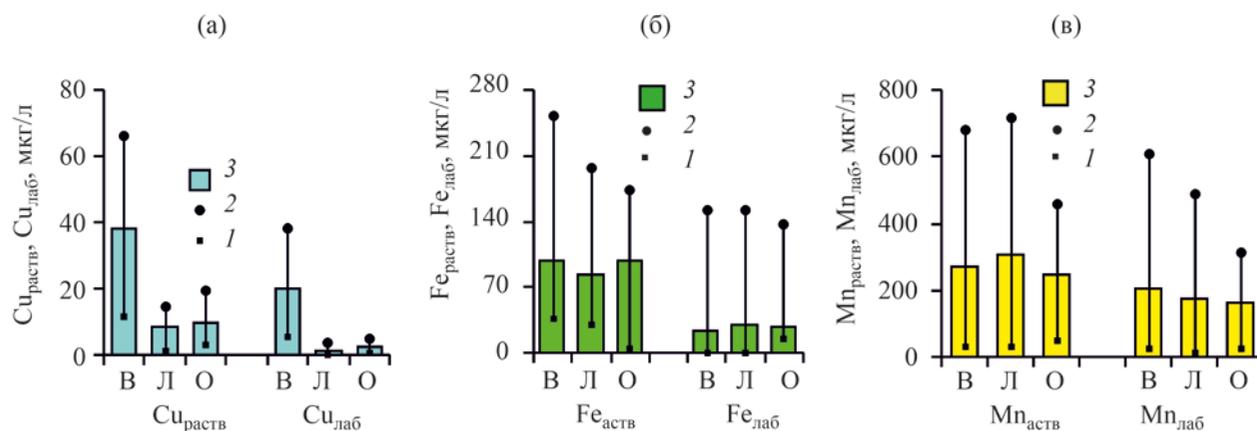


Рис. 5. Сезонные флуктуации концентрации растворенной формы меди (а), железа (б), марганца (в) и их лабильной фракции ($Cu_{\text{лаб}}$, $Fe_{\text{лаб}}$ и $Mn_{\text{лаб}}$) в воде озер системы Опечень, 2015–2016 гг. Здесь и на рис. 6: В, Л, О – соответственно весна, лето и осень; 1, 2 – предельные величины, 3 – средние значения.

ко ниже (59.4–72.4% $Mn_{\text{общ}}$), что может быть обусловлено влиянием биотических факторов.

Высоким содержанием взвешенной формы характеризуется железо. В воде озер системы Опечень она достигает 57.6–75.9% $Fe_{\text{общ}}$. Преимущественная миграция в составе взвешенных веществ свойственна этому металлу и в других водных объектах, включая малые водоемы г. Киева [42]. Преобладанию взвешенной формы железа способствуют органические частицы взвешенных веществ, состоящие из детрита и водорослей. Фитопланктон, как известно, активно ассимилирует соединения железа в процессе своего развития.

Для меди характерно нахождение преимущественно в растворенной форме, массовая доля которой достигает 62.5–76.3%, 82.5–91.0% и 73.8–92.2% $Cu_{\text{общ}}$, соответственно в воде озер Тельбин, Вербное и системы Опечень. Доминирование растворенной формы $Cu(II)$ является отличительной чертой поведения этого металла в поверхностных водных объектах [43].

Хром в воде исследуемых озер находился большей частью в растворенном состоянии, а массовая доля его взвешенной формы чаще была ниже 50% $Cr_{\text{общ}}$ (25.2–48.3% в оз. Тельбин, 27.4–51.3% в оз. Вербном и 8.8–33.0% в озерах системы Опечень). Примерно такие же показатели соотношения взвешенной и растворенной форм характерны и для цинка. Преобладающее нахождение этого

металла в растворенном состоянии наблюдается в водохранилищах Днепровского каскада и других малых водоемах г. Киева, а также в воде рек Дуная (Килийская дельта) и Десны [44].

Для свинца соотношение взвешенной и растворенной форм было неоднозначным. В воде оз. Тельбин оно оказалось примерно 1:1, тогда как в воде оз. Вербного и озер системы Опечень доминировала растворенная форма этого металла, составляющая, соответственно, 46.6–76.6% и 67.2% $Pb_{\text{общ}}$ в целом за год. В водохранилищах Днепра свинец также мигрирует преимущественно в растворенном состоянии (55.8–67.6% $Pb_{\text{общ}}$), тогда как в речных водах доминирует его взвешенная форма, составляющая, например, в воде Дуная практически на всем его протяжении 61.4–77.4% $Pb_{\text{общ}}$, а в воде р. Десны – около 60% $Pb_{\text{общ}}$ [45].

Влияние степени кислородного насыщения на содержание металлов. Температурная и кислородная стратификация в исследованных нами озерах оказывает существенное влияние на содержание металлов. Наиболее чувствительными к изменениям содержания растворенного кислорода оказались марганец и железо, что можно видеть на примере оз. Вербного (рис. 1). Снижение степени кислородного насыщения в придонном горизонте, длящегося с апреля по сентябрь, стало причиной существенного возрастания концентрации железа (рис. 1б) и марганца (рис. 1в). В анаэробных условиях происходит восстановление $Fe(III)$ до $Fe(II)$ и

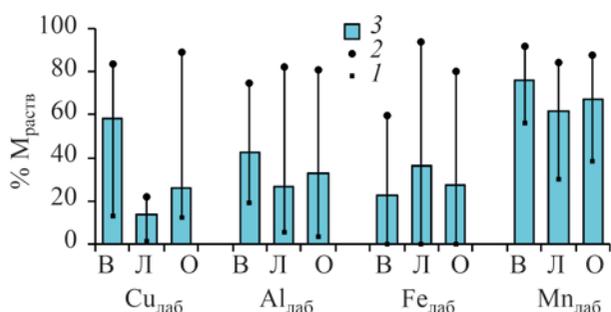


Рис. 6. Массовая доля (%) лабильной фракции меди, алюминия, железа и марганца в составе растворенной формы ($M_{\text{раств}}$) каждого из металлов в воде озер системы Опечень в различные сезоны года.

Mn(IV) до Mn(II) в составе их оксидов и гидроксидов и переход в растворенное состояние. В условиях изменений климата, такое явление может проявляться еще в большей степени, а продолжительность температурной и кислородной стратификации будет увеличиваться.

Весьма показательной является взаимосвязь между изменением степени кислородного насыщения воды в озерах и концентрацией растворенной формы упомянутых металлов с глубиной. Соответствующие данные для оз. Вербного и озер системы Опечень приведены на рис. 2 и 3. Результаты исследования изменений степени кислородного насыщения воды в озерах системы Опечень с глубиной приведены в первом сообщении на рис. 4 [1].

Влияние кислородной стратификации проявилось и на содержании растворенной формы дру-

гих металлов. Это можно проследить на примере оз. Тельбин, где приведены данные об изменении общего содержания металлов и их растворенной и взвешенной форм (рис. 4). Концентрация растворенной формы снижается с глубиной. В особенности это проявляется для $Cu_{\text{раств}}$ и $Cr_{\text{раств}}$. В меньшей степени такое снижение характерно для $Zn_{\text{раств}}$ и практически не проявляется для $Mn_{\text{раств}}$. Причину снижения концентрации растворенной формы металлов в анаэробных условиях можно объяснить тем, что образовались сульфиды металлов, так как в придонном слое появился сероводород. В то же время концентрация взвешенной формы металлов либо увеличивалась с глубиной, или же практически мало менялась.

Растворенная форма металлов. В состав этой формы входят, прежде всего, лабильная фракция и фракция комплексных соединений металлов с РОВ, которая, в свою очередь, состоит из анионных, катионных и нейтральных комплексов, соответственно с ГВ, БПВ и углеводами, имеющих различную молекулярную массу.

Лабильная фракция металлов и ее сезонные изменения. Было установлено, что концентрация лабильной фракции растворенных металлов претерпевает некоторые сезонные изменения, что связано, по всей видимости, с изменением компонентного состава РОВ. Ее увеличение наблюдается либо весной, или же летом (рис. 5).

Наибольшие величины массовой доли лабильной фракции (61.5–75.9% $M_{\text{раств}}$, в среднем 68.2%) характерны для марганца, поскольку он

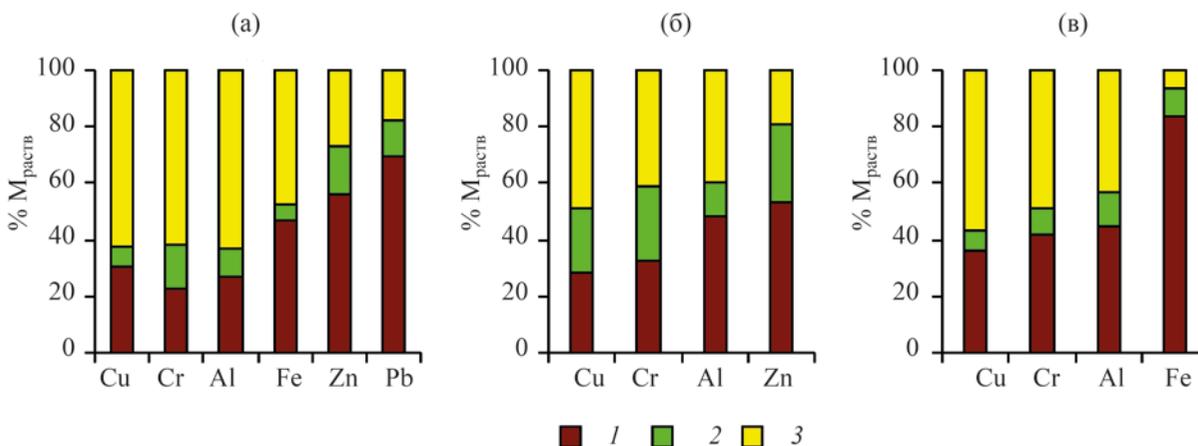


Рис. 7. Относительное содержание металлов в составе анионных (1), катионных (2) и нейтральных (3) комплексных соединений в воде озер Вербное (а), Тельбин (б) и Луговое из системы Опечень в летне-осенний период.

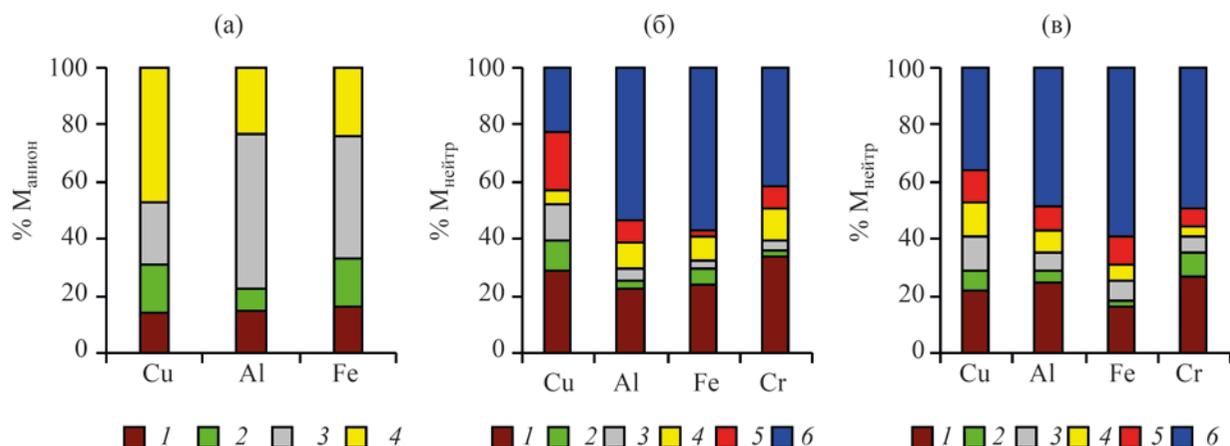


Рис. 8. Относительное содержание металлов в составе анионных (а) и нейтральных (б, в) комплексов с различной молекулярной массой в воде оз. Вербного в летне-осенний период. (а) лето 2019 г., молекулярная масса анионных комплексов, кДа: 1 – >20, 2 – 20–5, 3 – 5–1, 4 – <1. (б, в) соответственно лето и осень 2017 г., молекулярная масса нейтральных комплексов, кДа: 1 – >70, 2 – 70–50, 3 – 50–20, 4 – 20–5, 5 – 5–1, 6 – <1 кДа.

мигрирует из донных отложений преимущественно в виде свободных ионов Mn^{2+} , которые в незначительной степени связываются в комплексы с РОВ (рис. 6). В составе растворенной формы Cu(II), Al(III) и Fe(III) относительное содержание лабильной фракции составляет за год в среднем 32.7, 33.9 и 28.8%, соответственно.

Соотношение комплексных соединений металлов с различным знаком заряда и различной молекулярной массой. В воде исследованных озер значительная часть металлов находится в составе анионных комплексов с ГВ, несмотря на то, что концентрация этой группы РОВ в них существенно ниже, чем, например, в воде Каневского водохранилища. В то же время, массовая доля ГВ в этих водоемах выше, чем других групп РОВ [1]. В летне-осенний период содержание углеводов в них возрастает, приближаясь иногда к концентрации ГВ. Поэтому изменение в соотношении отдельных групп РОВ летом приводит к изменениям в распределении металлов среди их комплексных соединений с упомянутыми группами РОВ. Именно в летне-осеннее время года повышается массовая доля нейтральных комплексов некоторых металлов с углеводами (рис. 7). В меньшей степени это касается Zn(II), Pb(II) и Fe(III), которые обнаружены большей частью в составе анионных комплексов с ГВ (рис. 7а, 7в).

Летне-осенний период отличается еще и тем, что в это время года существенно повышается массовая доля комплексных соединений металлов со сравнительно невысокой молекулярной массой (< 1 и 1–5 кДа). В составе анионных комплексов суммарное содержание металлов в этих двух фракциях может достигать 66.5–77.5% $M_{анион}$ (соответственно $Cu_{анион}$, $Al_{анион}$ и $Fe_{анион}$, рис. 8а). В составе нейтральных комплексов массовая доля металлов в упомянутых фракциях находится в пределах 42.8–69.2% $M_{нейтр}$ (рис. 8б, 8в). Следовательно, можно утверждать, что именно летом биодоступность металлов повышается.

ВЫВОДЫ

Таким образом, исследованные озера г. Киева постоянно испытывают антропогенное воздействие, выражающееся в существенном их загрязнении соединениями металлов. Температурная и кислородная стратификация в этих водоемах, длящаяся от весны к осени, оказывает влияние на содержание металлов и их распределение между различными горизонтами воды.

Продолжительный дефицит растворенного кислорода и формирование анаэробных зон в придонном горизонте озер способствуют интенсивной миграции марганца и железа из донных отложений в придонную воду, в результате чего их концентрация существенно возрастает. В то же время, мигра-

ция других исследованных нами металлов даже замедляется из-за появления в придонном слое воды сероводорода, о чем свидетельствуют полученные нами данные относительно содержания металлов по глубинам озер. Ощутимым является также перераспределение металлов среди их комплексных соединений с различными группами РОВ. В летнее время заметно повышается массовая доля нейтральных комплексов металлов с углеводами. В этот же период возрастает содержание комплексных соединений со сравнительно невысокой молекулярной массой, не превышающей 5.0 кДа. Вполне вероятно, что таким образом повышается их биодоступность для гидробионтов. Все это говорит о том, что именно в летнее время в условиях климатических изменений все эти явления могут проявляться с еще большей остротой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Линник, П.Н., Жежеря, В.А., Жежеря, Т.П., *Экологическая химия*, Т. 30, № 2, с. 71.
2. Buffle, J., *Trends in analytical chemistry*, 1981, vol. 1, no. 4, p. 90. doi: 10.1016/0165-9936(81)80014-3.
3. Линник, П.Н., Набиванец, Б.И., *Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах*, Ленинград: Гидрометеоздат, 1986, 271 С.
4. Linnik, P.N., Nabivanets, B.I., *Acta hydrochim. Hydrobiol.*, 1984, vol. 12, no. 4, p. 335. doi.org/10.1002/ahch.19840120402.
5. Моисеенко, Т.И., Кудрявцева, Л.П., Гашкина, Н.А., *Рассеянные элементы в поверхностных водах суши: Технофильность биоаккумуляция и экотоксикология*, Москва: Наука, 2006, 261 С.
6. Moore, J.W., Ramamoorthy, S., *Heavy metals in natural waters: applied monitoring and impact assessment*, New York/Berlin: Springer-Verlag, 1984, 268 P. doi:10.1007/978-1-4612-5210-8.
7. Osadchyy, V., Nabyvanets, B., Linnik, P., Osadcha, N., Nabyvanets, Yu., *Processes determining surface water chemistry*, Switzerland: Springer, 2016, 270 P. doi:10.1007/978-3-319-42159-9_5
8. Щербань, Э.П., *Гидробиол. журн.*, 1982, Т. 18, № 2, с. 82.
9. Tipping, E., *Cation binding by humic substances*, Cambridge: Cambridge University Press, 2004, 434 P.
10. Варшал, Г.М., Велюханова, Т.К., Кощеева, Р.Я., Кубракова, И.В., Баранова, Н.Н., *Аналитическая химия редких элементов: Сб. науч. тр.*, Москва: Наука, 1988, с. 112.
11. *Aquatic ecosystems: interactivity of dissolved organic matter*, Findlay, S.E.G. and Sinsabaugh, R.L., Eds., San Diego: Academic Press, 2003, 512 P.
12. Перминова, И.В., *Автореф. дис. ... докт. хим. наук*, Москва, 2000, 50 С.
13. *Humic substances: Nature's most versatile materials*, Ghabbour, E.A., and Davies, G., Eds., New York: Taylor and Francis, Inc., 2005, 252 p.
14. McKnight, M., Morel, F.M.M., *Limnol. Oceanogr.*, 1979, vol. 24, no. 5, p. 823. doi.org/10.4319/lo.1979.24.5.0823
15. Lombardi, A.T., Vieira, A.A.H., *Phycologia*, 2000, vol. 39, no. 2, p. 118. doi.org/10.2216/i0031-8884-39-2-118.1
16. Choueri, R.B., Gusso-Choueri, P.K., Melão, M.G.G., Lombardi, A.T., Vieira, A.A.H., *J. Plankton Res.*, 2009, vol. 31, no. 10, p. 1225. doi:10.1093/plankt/fbp058
17. Lombardi, A.T., Hidalgo, T.M.R., Vieira, A., *Chemosphere*, 2005, vol. 60, no. 4, p. 453. doi: 10.1016/j.chemosphere.2004.12.071.
18. Paulsen, B.S., Vieira, A., *Journal of Phycology*, 2004, vol. 30, no. 4, pp. 638. doi.org/10.1111/j.0022-3646.1994.00638.x
19. Nogueira, P.F.M., Melão, M.G.G., Lombardi, A.T., Vieira, A.A.H., *Freshwater Biol.*, 2005, vol. 50, p. 1560. doi.org/10.1111/j.1365-2427.2005.01406.x
20. Brown, P.L., Markich S.J., *Aquatic Toxicology*, 2000. vol. 51, no. 2, p. 177. doi.org/10.1016/S0166-445X(00)00115-6
21. Linnik, P.N., Zhezherya, V.A., Linnik, R.P., *Hydrobiol. J.*, 2018, vol. 54, no. 6, p. 3. doi.org/10.1615/HydrobJ.v54.i6.10
22. Bertilsson, S., Tranvik, L.J., *Limnol. Oceanogr.*, 1998, vol. 43, p. 885. doi.org/10.4319/lo.2000.45.4.0753
23. Scully, N.M., Cooper, W.J., Tranvik, L.J., *FEMS Microbiology Ecology*, 2003, vol. 46, p. 353. doi.org/10.1016/S0168-6496(03)00198-3
24. Vione, D., Scozzaro, A., *Environ. Sci. Technol.*, 2019, vol. 53, no. 14, p. 7945. doi.org/10.1021/acs.est.9b00968
25. Cory, R.M., McKnight, D.M., Chin, Yu-P., Miller, P., Jaros, C.L., *J. Geophys. Res.*, 2007, vol. 112, G04S51, 14 P. doi.org/10.1029/2006JG000343
26. De Laurentiis, E., Minella, M., Maurino, V., Minero, C., Vione, D., *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2014, vol. 21, p. 11770. doi.org/10.1007/s11356-013-2343-0
27. Cory, R.M., Harrold, K.H., Neilson, B.T., Kling, G.W., *Biogeosciences*, 2015, vol. 12, p. 6669. doi.org/10.5194/bg-12-6669-2015

28. Oleinikova, O., *Thèse en vue de l'obtention du doctorat de l'université de Toulouse. Université Paul Sabatier - Toulouse III*, 2018. 170 p.
29. Anesio, A.M., Granéli, W., Aiken, G.R., Kieber, D.J., Mopper, K., *Appl. Environ. Microbiol.*, 2005, vol. 71, no. 10, p. 6267. doi.org/10.1128/AEM.71.10.6267-6275.2005
30. Worms, I., Simon, D.F., Hassler, C.S., Wilkinson K.J., *Biochimie*, 2006, vol. 88, no. 11, p. 1721. doi.org/10.1016/j.biochi.2006.09.008
31. Пат. 75995 Украина, МПК G 01 N 1/00, заявл. 27.04.2012; опубл. 25.12.2012, *Бюл.* № 24.
32. Zhezherya, V.A., Linnik, P.N., Zhezherya, T.P., Skoble, M.P., *Hydrobiol. J.*, 2016, vol. 52, no. 2, p. 83. doi.org/10.1615/HydrobJ.v52.i2.90
33. Linnik, P.N., Zhezherya, V.A., Ivanechko, Ya.S., Linnik, R.P., *Russ. J. Gen. Chem.*, 2014, vol. 84, no. 13, p. 2572. doi.org/10.1134/S1070363214130143
34. Linnik, P.N., Zhezherya, V.A., Linnik, R.P., Ignatenko, I.I., Zubenko, I.B., *Russ. J. Gen. Chem.*, 2015, vol. 85, no. 13, p. 2965. doi.org/10.1134/S1070363215130162
35. Linnik, P.N., Ivanechko, Ya.S., *Hydrobiol. J.*, 2014, vol. 50, no. 6, pp. 87–107. doi.org/10.1615/HydrobJ.v50.i6.100
36. Савранский, Л.И., Наджафова, О.Ю., *Журн. аналит. химии*, 1992, Т. 47, № 9, с. 1613.
37. Набиванець, Б.Й., Осадчий, В.І., Осадча, Н.М., Набиванець, Ю.Б., *Аналитична хімія поверхневих вод*, Київ: Наук. думка, 2007, 456 С.
38. Набиванец, Б.И., Линник, П.Н., Калабина, Л.В., *Кинетические методы анализа природных вод*, Киев: Наук. думка, 1981, 140 С.
39. Linnik, P.N., *Anal. Bioanal. Chem.*, 2003, vol. 376, no. 4, p. 405. doi.org/10.1007/s00216-003-1882-5
40. Linnik, P.N., Leshchinskaya, A.A., Nabivanets, B.I., *Hydrobiol. J.*, 1989, vol. 25, no. 2, p. 91.
41. Линник, П.Н., Набиванец, Ю.Б., *Гидробиол. журн.*, 1988, Т. 24, № 1, с. 68.
42. Linnik, P.N., Zhezherya, V.A., Linnik, R.P., *Hydrobiol. J.*, 2018, vol. 54, no. 5, p. 63. doi.org/10.1615/HydrobJ.v54.i5.70
43. Linnik, P.N., *Hydrobiol. J.*, 2014, vol. 50, no. 1, p. 81. doi.org/10.1615/HydrobJ.v50.i1.70
44. Linnik, P.N., Zhezherya, V.A., *Hydrobiol. J.*, 2018, vol. 54, no. 1, p. 89. doi.org/10.1615/HydrobJ.v54.i1.90
45. Linnik, P.N., Zhezherya, V.A., *Hydrobiol. J.*, 2017, vol. 53, no. 1, p. 87. doi.org/10.1615/HydrobJ.v53.i1.90

Features of the Hydrochemical Regime of Water Bodies of the Urbanized Territory in Summer Period:

II. Coexisting Forms of Metals

P. N. Linnik* and V. A. Zhezherya

Institute of Hydrobiology, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 04210 Ukraine

**e-mail: peter-linnik@ukr.net*

Abstract—The article summarizes the results of studies of coexisting forms of metals (Al, Fe, Mn, Cu, Cr, Zn, Pb) in some lakes of Kiev city for the period 2007–2019. Data on the seasonal distribution of metals between suspended and dissolved forms are presented. It is shown that some of them migrate mainly in a dissolved state, while others – in the composition of suspended solids. Temperature and oxygen stratification in the studied lakes significantly affects the concentration of metals and their distribution in the surface and bottom horizons. The deficiency of dissolved oxygen and the formation of anaerobic conditions intensify the transition of some metals (Mn, Fe) from bottom sediments and reduce the migration mobility of others (for example, Cu, Pb), most likely due to the formation of metal sulfides. The data on the absolute and relative content of the labile fraction of dissolved metals as bioavailable and potentially toxic for aquatic organisms are presented. The features of the distribution of metals among complex compounds with various groups of natural organic substances (humic substances, carbohydrates, protein-like substances) are discussed. It has been shown that the share of neutral complexes of metals with carbohydrates, as well as anionic and neutral compounds with a relatively low molecular weight (≤ 5 kDa), increases in summer-autumn. It is noted that under conditions of climate change, these transformations can manifest themselves to an even greater extent.

Keywords: water bodies of an urbanized territory, lakes, temperature and oxygen stratification, anaerobic conditions, metals, coexisting forms, labile fraction, complex compounds, molecular weight distribution



Экологическая химия 2021, 30(3); 143–149.

ДОПУСТИМЫЕ ФОСФОРНЫЕ НАГРУЗКИ НА ПРЕСНОВОДНЫЕ ОЗЕРА

Г. Т. Фрумин^{а,*}, А. В. Кулинкович^{б,**}, А. Ю. Горелышев^б

^а*Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена
наб. р. Мойки 48, Санкт-Петербург, 191186 Россия*

**e-mail: gfrumin@mail.ru*

^б*Санкт-Петербургский государственный университет телекоммуникаций им. проф. М.А. Бонч-Бруевича
пр. Большевиков д. 22, Санкт-Петербург, 193232 Россия*

***e-mail: geochem@mail.ru*

Поступило в редакцию 17 марта 2021 г.

Проведен анализ трех методов расчета допустимых фосфорных нагрузок на озера, расположенные в различных природно-климатических зонах (метод Фолленвайдера, метод Фолленвайдера и Диллона, метод Лозовика). Установлена статистически значимая зависимость между допустимыми фосфорными нагрузками на тридцать одно озеро и площадями их водосборов.

Ключевые слова: озеро, эвтрофирование, допустимые фосфорные нагрузки, ассимиляционная способность, площадь водосбора

ВВЕДЕНИЕ

Среди шести основных проблем лимнологии, сформулированных международным лимнологическим комитетом (эвтрофирование, флуктуации уровня воды, ацидификация, токсификация, заиливание, разрушение озерных экосистем), центральное место для многих озер мира занимает проблема эвтрофирования [1–3]. Если в естественных условиях эвтрофирование какого-либо озера протекает за время 1000 лет и более, то в результате антропогенного воздействия это может произойти в сто и даже тысячу раз быстрее. Такие крупные водоемы как Балтийское море, озера Эри, Тахо и Ладожское перешли из одного трофического статуса в другой всего за 20–25 лет. Данный процесс охватил многие крупнейшие пресноводные озера

Европы, США (Великие Американские озера), Канады и Японии.

Согласно ГОСТ 17.1.1.01-77, “эвтрофированием называется повышение биологической продуктивности водных объектов в результате накопления биогенных элементов под действием антропогенных или естественных факторов”. Международная организация по стандартизации предлагает иное определение – обогащение воды биогенными веществами, особенно азота и фосфора, что ускоряет рост водорослей и высших форм растительной жизни.

В условиях антропогенного воздействия степень эвтрофирования водоема, в основном, определяется поступлением в водоем биогенных веществ, в первую очередь соединений фосфора [4].

Таблица 1. Концентрации фосфора в озере, соответствующие олиготрофному трофическому статусу (по Фолленвайдеру)

Озеро	Концентрация, мкг/л	Озеро	Концентрация, мкг/л
Телецкое	3.1	Hancza (Польша)	5.6
Онежское	6.3	Wigry (Польша)	8.1
Ладожское	5.1	Mjosa (Норвегия)	3.3
Имандра	10.3	Constance (Германия, Швейцария, Австрия)	4.1
Топозеро	8.3	Abashiri (Япония)	11.7
Нотозеро	8.2	Nojri (Япония)	7.4
Чудское	10.0	Towada (Япония)	4.5
Селигер	15.3	Ikeda (Япония)	3.5
Крошнозеро	12.5	Hamana (Япония)	13.7
Белое	14.4	Shikotsu (Япония)	2.7
Тайху (Китай)	18.5	Inawashiro (Япония)	5.9
Байкал	1.8	Chuzenji (Япония)	3.8
Воже	24.8	Biwa (Япония)	5.7
Кубенское	15.0	Тикшеозеро	10.8
Нарочь (Белоруссия)	10.4	Driyviaty (Белоруссия)	12.1
Ханка (Россия, Китай)	12.6	–	–

Для водоемов умеренной зоны решающая роль фосфора, определяющего скорость развития планктонных водорослей, может считаться доказанной [5].

Цель исследования – анализ методов расчета допустимых фосфорных нагрузок на озера. Актуальность исследования обусловлена необходимостью совершенствования методов расчета допустимых фосфорных нагрузок на пресноводные озера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование зависимости трофического статуса водоема (олиготрофный, мезотрофный, эвтрофный) от количества поступающего в него фосфора привело к разработке нагрузочной концепции, в основу которой положено представление о наличии количественной связи между величиной поступления (экспорта) этого элемента и реакцией водоема.

Первое приближение величины допустимой фосфорной нагрузки ($L_{\text{доп}}$, гР/м²·год), позволяющей водоему оставаться в олиготрофном состоянии, было предложено Фолленвайдером [6]:

$$L_{\text{доп}} = 0.025 \cdot H^{0.6}, \quad (1)$$

где H – средняя глубина водоема, м.

В работе [7] выведено более общее выражение для критической фосфорной нагрузки:

$$L_{\text{кр}} = [P]_{\text{кр}} \cdot H / \tau \cdot (1 + \tau^{0.5}), \quad (2)$$

где $[P]_{\text{кр}}$ – критическая концентрация общего фосфора при весеннем перемешивании, мг/л; H – средняя глубина водоема, м; τ – время полного водообмена, год.

Время пребывания воды в озере (время полного водообмена) определяется по выражению [3]:

$$\tau = \text{объем озера: ежегодный отток воды}. \quad (3)$$

Критическую концентрацию фосфора в период весеннего перемешивания принимают равной 20 мкг/л. Соьером и Томасом в качестве граничных концентраций фосфора между олиготрофными и мезотрофными озерами была предложена величина 0.01 мгР/л [4]. В этом случае выражение для допустимой фосфорной нагрузки приводится к следующему виду:

$$L_{\text{доп}} = 0.010 \cdot H / \tau \cdot (1 + \tau^{0.5}) \quad (4)$$

Как следует из приведенных формул, методика расчета допустимой фосфорной нагрузки Фолленвайдера базируется только на одном морфометрическом показателе (средняя глубина водоема), а методика Фолленвайдера и Диллона – на одном морфометрическом показателе (средняя глубина водоема) и одном гидрологическом по-

Таблица 2. Морфометрические и гидрологические характеристики озер

Озеро	Средняя глубина, м	Объем, км ³	Площадь, км ²	Сток, км ³
Телецкое	174	40	223	15
Онежское	30	295	9720	18.88
Ладожское	51	910	17700	77.69
Имандра	16	11.2	876	5.17
Топозеро	15.9	15.6	986	1.201
Нотозеро	15	11.5	745	7.61
Чудское	7.5	21.8	2613	12.58
Селигер	5.8	1.22	260	0.63
Крошнозеро	5.7	0.0505	8.9	0.0574
Белое	4.1	5.2	1284	5.42
Тайху	2.12	5.14	2425	5.775
Байкал	744.4	23615.39	31722	143
Воже	1.8	0.6	418	1.82
Кубенское	2.5	1.2	417	14.3
Нарочь	8.9	0.71	79.62	0.375
Ханка	4	18.5	4070	1.85
Hancza	39	0.12	3	0.0109
Wigry	15	0.33	21	0.11
Mjosa	153	56.2	365	9.367
Constance	90.03	48.53	539	10.784
Abashiri	7.2	0.23	33	0.535
Nojri	21	0.0956	4.556	0.0478
Towada	71	4.2	59	0.494
Ikeda	135	1.47	10.95	0.865
Hamana	5	0.33	69	0.043
Shikotsu	266	20.95	78.8	0.409
Inawashiro	37	3.86	104.8	1.016
Chuzenji	94.6	1.2	12	0.197
Biwa	41	27.5	670.3	5.5
Тикшеозеро	8.0	1.68	209	0.457
Driyviaty	6.1	0.22	36	0.0846

казателе (время полного водообмена). Ни одна из этих методик не учитывает ассимиляционную (самоочистительную) способность водоема.

Согласно П.А. Лозовику, за ассимиляционную (или самоочистительную) способность водного объекта следует принимать истинную скорость трансформации вещества в воде [8]. Допустимая фосфорная нагрузка рассчитывается по следующей формуле:

$$L_{\text{доп}} = As + L, \quad (5)$$

где As – ассимиляция фосфора в водном объекте, L – внешняя нагрузка на водоем.

Соотношение ассимиляции и внешней нагрузки на водный объект рассчитывается по уравнению:

$$As/L = k(1 - R)(\tau + 1), \quad (6)$$

где k – константа скорости трансформации, год⁻¹, R – удерживающая способность в водном объекте.

Удерживающая способность фосфора в водном объекте рассчитывается по формуле:

$$R/1 - R = 0.14\tau + 0.49. \quad (7)$$

Константу скорости трансформации можно рассчитать используя следующую формулу:

$$k = R/\tau[1 - R \cdot \exp(-1/\tau)]. \quad (8)$$

Расчет ассимиляционной способности водного объекта (As):

$$As = kC_{\text{O}_3}V_{\text{сток}}(\tau+1), \quad (9)$$

где C_{O_3} – концентрация фосфора, соответствующая олиготрофному статусу, мкг/л; $V_{\text{сток}}$ – сток из озера, км³.

Таблица 3. Период водообмена (τ), удерживающая способность озер (R) и константы скорости трансформации фосфора (k)

Озеро	τ , год	R	k , год ⁻¹
Телецкое	2.67	0.46	0.25
Онежское	15.6	0.73	0.15
Ладожское	11.7	0.68	0.15
Имандра	2.17	0.44	0.281
Топозеро	13	0.70	0.153
Нотозеро	1.51	0.41	0.34
Чудское	1.73	0.42	0.32
Селигер	1.94	0.43	0.298
Крошнозеро	0.88	0.38	0.63
Белое	0.96	0.38	0.457
Тайху	0.89	0.38	0.487
Байкал	165.1	0.96	0.127
Воже	0.33	0.35	1.08
Кубенское	0.08	0.33	4.1
Нарочь	1.89	0.43	0.305
Ханка	10	0.65	0.158
Hancza	11	0.67	0.157
Wigry	3	0.476	0.241
Mjosa	6	0.57	0.184
Constance	4.5	0.528	0.203
Abashiri	0.43	0.355	0.855
Nojri	2	0.435	0.295
Towada	8.5	0.627	0.167
Ikeda	1.7	0.421	0.323
Hamana	7.8	0.613	0.17
Shikotsu	51.2	0.884	0.13
Inawashiro	3.8	0.505	0.217
Chuzenji	6.1	0.573	0.183
Biwa	5.5	0.557	0.189
Тикшеозеро	3.68	0.50	0.22
Driyviaty	2.6	0.46	0.258

Для расчета природного содержания фосфора в водоеме авторами данной статьи использована модель Фолленвайдера (1). К примеру, средняя глубина озера Имандра $H = 16$ м, площадь зеркала $S = 876$ км², объем $V = 11.2$ км³. Допустимая фосфорная нагрузка:

$L_{\text{доп}} = 0.025 \cdot H^{0.6} = 0.025 \cdot 160.6 \cdot 876 = 115.6$ т и природное (фоновое) содержание фосфора $C_{\text{прир}} = 115.6/11.2 = 10.3$ мкг/л (табл. 1).

Для расчетов допустимых фосфорных нагрузок на исследованные озера в табл. 2 приведены их морфометрические и гидрологические характеристики.

По данным, приведенным в табл. 2 и формулам (3), (7) и (8), были рассчитаны период водообмена (τ), удерживающая способность фосфора в водном объекте (R) и константы скорости трансформации фосфора (k) (табл. 3).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В обобщенном виде результаты расчетов допустимых фосфорных нагрузок на рассмотренные озера приведены в табл. 4.

Как следует из данных, приведенных в табл. 4, для 12 озер из 31 наименьшие величины допустимых фосфорных нагрузок зафиксированы при расчетах по методике Лозовика.

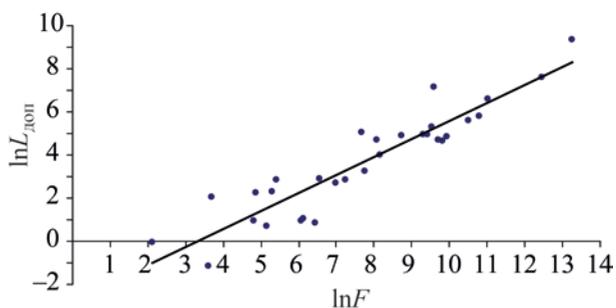
Таблица 4. Допустимые фосфорные нагрузки на озера, т/год

Озеро	Метод Фолленвайдера	Метод Фолленвайдера и Диллона	Метод Лозовика
Телецкое	123	383	128
Онежское	1870	924	736
Ладожское	4682	3408	1993
Имандра	116	160	142
Топозеро	130	56	55
Нотозеро	95	165	159
Чудское	219	263	327
Селигер	18.7	18.6	25.2
Крошнозеро	0.63	1.1	2.0
Белое	75	109	196
Тайху	95	112	271
Байкал	41916	19808	11665
Воже	14.9	35.9	134
Кубенское	18.0	167	1270
Нарочь	7.4	8.9	10.2
Ханка	234	68	107
Hancza	0.68	0.46	0.31
Wigry	2.7	2.9	2.6
Mjosa	187	321	112
Constance	201	337	144
Abashiri	2.7	9.1	17.4
Nojri	0.7	1.2	0.94
Towada	19.0	19.3	9.5
Ikeda	5.2	20.0	7.9
Hamana	4.5	1.7	2.4
Shikotsu	56.2	33.4	16.9
Inawashiro	22.9	30.1	18.4
Chuzenji	4.6	6.5	2.6
Biwa	156	167	109
Тикшеозеро	18.2	13.3	15.0
Driyviaty	2.7	2.2	2.9

Таблица 5. Количественные соотношения между допустимыми фосфорными нагрузками на озера и площадями их водосборов

Метод	Модель	Статистические характеристики ^a			
		<i>n</i>	<i>r</i>	<i>s_{Y(X)}</i>	<i>F_p</i>
Фолленвайдера	$\ln L_{\text{доп}} = -2.83 + 0.83 \ln F$	31	0.87	1.30	86.8
Фолленвайдера и Диллона	$\ln L_{\text{доп}} = -2.41 + 0.79 \ln F$	31	0.88	1.19	96.9
Лозовика	$\ln L_{\text{доп}} = -2.76 + 0.83 \ln F$	31	0.92	0.94	169.9

^a *n* – количество озер; *r* – коэффициент корреляции; *s_{Y(X)}* – стандартная ошибка; *F_p* – расчетное значение критерия Фишера.



Соотношение между натуральными логарифмами допустимых фосфорных нагрузок на озера и натуральными логарифмами площадей их водосборов

Учитывая, что озеро и его водосбор – единая природная система [9], представлялось целесообразным установить количественные соотношения между допустимыми фосфорными нагрузками на рассматриваемые озера ($L_{\text{доп}}$) и площадями их водосборов (F). Результаты проведенного анализа приведены в табл. 5 и на рисунке.

Согласно шкале Чеддока [10], приведенные в табл. 5 значения коэффициентов корреляции свидетельствуют о “весьма высокой” тесноте связи между переменными ($\ln L_{\text{доп}}$ и $\ln F$). Наиболее высокие значения коэффициента корреляции и критерия Фишера и наименьшее значение стандартной ошибки установлено при применении метода Лозовика.

ВЫВОДЫ

(а) Достоверность и точность определения величины допустимой фосфорной нагрузки на водный объект, позволяющая ему оставаться в олиготрофном статусе, зависит от метода расчета.

(б) Установлены статистически значимые соотношения между допустимыми фосфорными нагрузками на озера и площадями их водосборов.

(в) Отличительная особенность метода расчета допустимых фосфорных нагрузок на озера, разработанного П.А. Лозовиком, по сравнению с традиционно используемыми методами Фолленвайдера и Фолленвайдера и Дилона заключается в том, что

он учитывает не только морфологические и гидрологические характеристики водного объекта, но и его ассимиляционную способность в отношении соединений фосфора.

Работа выполнена в Российском государственном педагогическом университете им. А.И. Герцена в рамках государственного задания при финансовой поддержке Минпросвещения России (проект № FSZN-2020-0016).

ЛИТЕРАТУРА

1. Науменко, М.А., *Эвтрофирование озер и водохранилищ. Учебное пособие*, СПб.: РГГМУ, 2007, 100 С.
2. Фрумин, Г.Т., Гильдеева, И.М., *Экол. хим.*, 2013, Т. 22, № 4, с. 191.
3. Хендерсон-Селлерс, Б., Маркленд, Х.Р., *Умирающие озера. Причины и контроль антропогенного эвтрофирования*, Ленинград: Гидрометеоздат, 1990, 280 С.
4. Гусаков, Б.Л., *Критическая концентрация фосфора в озерном притоке и ее связь с трофическим уровнем водоема*, ред. Н.А. Петрова и Б.Л. Гутельмахер, Ленинград: Наука, 1987, с. 7.
5. Россоломо, Л.Л., *Изменение лимнических экосистем под воздействием антропогенного фактора*, Москва: Наука, 1977, 144 С.
6. Vollenweider, R.A., *Tech. Rep. Organiz. Econom. Cooper. Devel.* 1968, vol. 27, 159 P.
7. Vollenweider, R.A., Dillon, P.I., *Nat. Res. Council. Canada NRO Assoc. Comm. Sci criteria. Environmental Quality NRCC*, 1974, N 13690, 42 p.
8. Лозовик, П.А., Рыжаков, А.В., Сабылина, А.В., *Труды КарНЦ РАН*, 2011, № 4, с. 21.
9. Дабкова, В.Г., Сорокин, И.Н., *Озеро и его водосбор – единая природная система*, Ленинград: Наука, 1979, 195 С.
10. Макарова, Н.В., Трофимец, В.Я., *Статистика в Excel*, Москва: Финансы и статистика, 2002, 368 С.

Permissible Phosphoric Loads on Freshwater Lakes

G. T. Frumin^{a,*}, A. V. Kulinkovich^{b,}, and A. Yu. Gorelyshev^b**

^a Herzen State University of Russia, St. Petersburg, 191186 Russia

^b The Bonch-Bruевич St. Petersburg State University of Telecommunications, St. Petersburg, 193232 Russia

**e-mail: gfrumn@mail.ru; **e-mail: geochem@mail.ru*

The analysis of three methods for calculating the permissible phosphorus loads on lakes located in different natural and climatic zones (the Follenweider method, the Follenweider and Dillon method, the Lozovik method) is carried out. A statistically significant relationship has been established between the permissible phosphorus loads on thirty-one lakes and the areas of their catchments.

Key words: lake, eutrophication, permissible phosphorus load, assimilation capacity, catchment area



Экологическая химия 2021, 30(3); 150–158.

ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ВОДЫ ОСНОВНЫХ ПРИТОКОВ ОЗЕРА ПЛЕЩЕЕВО

И. Э. Степанова*

*ФГБУН Институт биологии внутренних вод РАН, п. Борок, Некоузский район,
Ярославская область, Россия 152742*

**e-mail: iris@ibiw.ru*

Поступило в редакцию 31 марта 2021 г.

Были изучены гидрохимические характеристики 10 из 19 притоков Плещеева озера в 2003–2010 гг. Отмечено высокое содержание железа во всех изученных притоках. Оно было больше, чем ПДК рыбохозяйственное в 10 раз. Наибольшие концентрации железа отмечались в реках Язевке и Кухмарь. Менее загрязненными железом были реки Рябцовка и Векса. Количество меди во всех водотоках всегда превышало ПДК в 2–7 раз. Количество нефтепродуктов во всех измеренных притоках было выше, чем ПДК рыбохозяйственное. Количество взвешенных веществ в притоках Плещеева озера довольно часто было выше ПДК в 3–10 раз и даже более. Максимальные количества взвешенных веществ содержались в Вельковке, Язевке и Куротне.

Ключевые слова: озеро, оценка, притоки, гидрохимия

ВВЕДЕНИЕ

Озеро Плещеево является уникальным озером, часто называемым жемчужиной России. Оно расположено в самом центре европейской части России – на южной окраине Ярославской обл. Площадь зеркала – 51,5 км², длина – 9,55 км, наибольшая ширина – 6,7 км, средняя ширина – 5,4 км, наибольшая глубина – 24,3 м, объем – 582,24 млн м³. Площадь водосбора – 408 км². В озеро впадает 19 речек и ручьев. Основным притоком озера является река Трубеж, которая дает 46% от его общей приточности. В нижнем течении реки лежит г. Переславль-Залесский. Длина реки 32 км, ширина и глубина в устье, соответственно, 36 и 2–3 м. Остальные притоки являются мелкими реками и ручьями (Вельковка, Куротень, Кухмарь, длина, соответственно, 3,6, 7 и 3,6 км.). Из озера вытекает одна Векса, которая впадает в

оз. Сомино. Изучению гидрохимического режима притоков озера посвящено небольшое количество работ ([1], [2], [3], [4], [5]), и почти все они касаются рек Трубеж и Векса. Цель исследования дать оценку качества воды основных притоков озера Плещеево.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Были изучены компоненты солевого состава, железо и медь, кислородный режим и режим биогенных элементов, а также легкоусвояемого ОВ, определяемого по БПК₅, взвешенного вещества и нефтепродуктов в 10 притоках Плещеева озера в 2003–2010 гг. ежемесячно. Анализы были проведены ГОСТ-ированными методиками аккредитованной Аналитической лабораторией ФГУ национального парка “Плещеево озеро”. После этого, гидрохимический режим был изучен лишь в 2017 г. раз в сезон и в период половодья 2018 г.

Таблица 1. Компоненты солевого состава воды притоков Плещеева озера в 2003–2010 гг. (среднее за все годы)

	Ca, мг/л	Mg, мг/л	Жесткость, мг экв/л	Сульфаты, мг/л	Хлориды, мг/л	Железо	Медь
январь							
Черноречка	–а	–	–	88.0	12.1	0.58	0.015
Ветлянка	84.0	20.2	5.85	33.0	23.3	0.49	0.0035
Веськовка	–	–	–	43.8	< 10.0	1.25	0.0014
Куротень	–	–	–	37.4	< 10.0	1.0	0.0025
Кухмарь	–	–	–	113.2	< 10.0	1.25	–
Рябцовка	–	–	–	100.9	< 10.0	0.42	–
Большая Слуда	–	–	–	134.2	17.2	0.53	–
Трубеж (устье)	94.9	17.8	6.19	22.0	17.0	0.75	0.0032
Векса	51.7	17.8	4.04	22.0	< 10.0	0.22	0.0012
март							
Веськовка	–	–	–	72.6	< 10.0	2.32	–
Куротень	–	–	–	88.0	< 10.0	4.4	–
Язевка	–	–	–	81.4	< 10.0	6.30	–
Трубеж (устье)	97.4	24.7	6.89	61.6	105.3	0.55	0.0061
Векса	30.5	13.3	2.63	75.9	< 10.0	0.70	0.0039
апрель							
Черноречка	–	–	–	110	20.0	0.58	–
Ветлянка	62.3	22.3	4.94	61.6	43.9	1.49	0.0036
Веськовка	–	–	–	61.0	< 10.0	1.66	0.0043
Куротень	–	–	–	81.4	< 10.0	0.99	0.0025
Язевка	–	–	–	77.0	< 10.0	1.83	–
Кухмарь	–	–	–	24.2	< 10.0	1.66	–
Рябцовка	–	–	–	154.0	< 10.0	0.66	–
Большая Слуда	–	–	–	176.0	13.6	0.41	–
Малая Слуда	–	–	–	132.0	< 10.0	0.83	–
Трубеж (устье)	47.1	16.9	3.74	62.0	< 10.0	0.83	0.0050
Векса	42.1	12.6	3.10	69.3	< 10.0	0.17	0.0018
май							
Черноречка	–	–	–	309.5	15.4	0.86	0.0048
Ветлянка	70.5	48.6	7.52	49.5	35.8	0.58	0.0046
Веськовка	–	–	–	28.2	10.2	1.22	0.0030
Куротень	–	–	–	49.1	< 10.0	1.84	0.0025
Матросский овраг	–	–	–	37.8	< 10.0	0.98	–
Язевка	–	–	–	47.6	< 10.0	3.46	–
Кухмарь	–	–	–	30.1	< 10.0	1.84	–
Рябцовка	–	–	–	18.1	< 10.0	0.43	–
Большая Слуда	–	–	–	20.2	16.55	0.31	–
Малая Слуда	–	–	–	18.5	11.3	0.54	–
Трубеж (устье)	68.1	19.7	5.45	57.3	13.8	1.31	0.0072
Векса	38.1	15.5	3.16	30.3	< 10.0	0.66	0.0023
июнь							
Черноречка	–	–	–	136.1	20.6	0.86	0.0019
Ветлянка	64.2	30.3	5.23	45.4	31.2	0.67	0.0031

Таблица 1. (Продолжение)

	Ca, мг/л	Mg, мг/л	Жесткость, мг·экв/л	Сульфаты, мг/л	Хлориды, мг/л	Железо	Медь
Веськовка	–	–	–	25.6	14.4	1.44	0.0045
Куротень	–	–	–	28.9	< 10.0	1.24	0.0024
Матросский овраг	–	–	–	18.7	< 10.0	1.2	–
Язевка	–	–	–	22.0	< 10.0	7.90	–
Кухмарь	–	–	–	25.1	< 10.0	2.07	–
Рябцовка	–	–	–	19.7	< 10.0	0.54	–
Большая Слуда	–	–	–	20.9	14.8	0.29	–
Малая Слуда	–	–	–	17.8	< 10.0	0.43	–
Трубеж (устье)	67.8	17.2	4.74	41.6	11.0	0.82	0.0057
Векса	41.9	16.7	3.29	23.4	11.0	0.51	0.0029
июль							
Черноречка	–	–	–	168.8	14.4	0.54	0.0090
Ветлянка	66.5	36.9	6.40	43.7	33.8	1.61	0.0038
Веськовка	–	–	–	20.6	11.1	1.11	0.0023
Куротень	–	–	–	24.2	< 10.0	1.02	0.0016
Матросский овраг	–	–	–	17.3	< 10.0	0.92	–
Язевка	–	–	–	67.4	< 10.0	12.6	–
Кухмарь	–	–	–	37.0	< 10.0	5.57	–
Рябцовка	–	–	–	20.4	< 10.0	0.51	–
Большая Слуда	–	–	–	18.7	< 10.0	0.76	–
Малая Слуда	–	–	–	14.0	< 10.0	0.58	–
Трубеж (устье)	84.9	18.4	5.54	37.4	14.5	0.64	0.0048
Векса	35.5	14.6	2.98	25.1	< 10.0	0.86	0.0020
август							
Черноречка	–	–	–	127.8	12.2	0.58	0.0036
Ветлянка	59.2	23.6	4.90	24.4	12.6	0.46	0.0018
Веськовка	–	–	–	23.0	< 10.0	0.51	0.0023
Куротень	–	–	–	10.0	12.8	1.83	–
Матросский овраг	–	–	–	14.0	< 10.0	0.33	–
Язевка	–	–	–	35.6	< 10.0	3.86	–
Кухмарь	–	–	–	28.9	< 10.0	2.93	–
Рябцовка	–	–	–	46.1	< 10.0	0.37	–
Большая Слуда	–	–	–	37.3	11.2	0.41	–
Трубеж (устье)	94.7	20.2	5.75	38.2	15.8	0.77	0.0045
Векса	33.6	15.8	3.06	30.4	11.4	0.49	0.0020
сентябрь							
Черноречка	–	–	–	132.2	13.1	0.60	0.0025
Ветлянка	65.3	22.8	4.88	58.9	19.4	0.44	0.0023
Веськовка	–	–	–	33.0	< 10.0	2.15	0.0044
Куротень	–	–	–	25.6	< 10.0	1.69	0.0022
Матросский овраг	–	–	–	16.0	< 10.0	0.581	–
Язевка	–	–	–	121.4	< 10.0	4.48	–
Кухмарь	–	–	–	56.1	< 10.0	3.93	–

Таблица 1. (Продолжение)

	Ca, мг/л	Mg, мг/л	Жесткость	Сульфаты, мг/л	Хлориды, мг/л	Железо, мг/л	Медь, мг/л
Рябцовка	–	–	–	34.3	< 10.0	0.99	–
Большая Слуда	–	–	–	30.9	< 10.0	1.03	–
Малая Слуда	–	–	–	32.7	12.0	0.34	–
Трубеж (устье)	87.4	23.6	6.54	18.7	16.0	4.80	0.0036
Векса	33.1	27.8	3.34	22.0	< 10.0	0.66	0.0018
октябрь							
Черноречка	–	–	–	55.0	13.93	0.61	0.0039
Ветлянка	55.3	21.6	4.56	37.4	33.6	0.50	0.0015
Веськовка	–	–	–	22.8	< 10.0	0.72	0.0046
Куротень	–	–	–	19.0	< 10.0	2.84	0.0046
Матросский овраг	–	–	–	20.7	< 10.0	0.89	–
Язевка	–	–	–	48.9	< 10.0	2.99	–
Кухмарь	–	–	–	35.3	< 10.0	2.82	–
Рябцовка	–	–	–	32.6	< 10.0	0.30	–
Большая Слуда	–	–	–	32.8	13.4	0.30	–
Малая Слуда	–	–	–	33.6	13.9	0.34	–
Трубеж (устье)	82.6	25.9	6.26	32.0	17.3	0.54	0.0033
Векса	34.0	15.3	2.95	20.6	< 10.0	0.36	0.0014
ноябрь							
Черноречка	–	–	–	203	13.7	0.69	0.0035
Ветлянка	87.1	26.8	6.58	56.7	29.1	0.57	0.0036
Веськовка	–	–	–	23.5	< 10.0	0.86	0.0051
Куротень	–	–	–	20.4	< 10.0	0.95	0.0036
Матросский овраг	–	–	–	32.5	< 10.0	0.79	–
Язевка	–	–	–	39.6	< 11.9	9.96	–
Кухмарь	–	–	–	39.5	< 10.0	1.7	–
Рябцовка	–	–	–	40.3	< 10.0	0.33	–
Большая Слуда	–	–	–	57.9	14.6	0.70	–
Малая Слуда	–	–	–	40.6	13.6	0.28	–
Трубеж (устье)	95.4	28.3	7.05	48.0	13.2	0.56	0.0044
Векса	38.8	15.7	3.07	25.9	<10.0	0.21	0.0048
декабрь							
Черноречка	110.2	64.4	10.8	90.8	15.9	0.40	0.0025
Ветлянка	90.3	24.2	6.5	53.4	25.4	0.18	0.0019
Веськовка	–	–	–	24.6	10.3	0.40	0.0020
Куротень	–	–	–	24.7	15.1	1.12	0.0020
Матросский овраг	–	–	–	25.7	< 10.0	0.32	–
Язевка	–	–	–	22.0	< 10.0	5.40	–
Кухмарь	–	–	–	32.8	< 10.0	1.28	–
Рябцовка	–	–	–	31.5	< 10.0	0.34	–
Большая Слуда	–	–	–	26.7	16.2	0.36	–
Малая Слуда	–	–	–	70.0	14.2	0.30	–
Трубеж (устье)	87.2	32.5	6.83	38.8	15.6	0.45	0.0022
Векса	36.1	15.2	3.34	22.2	< 10.0	0.33	0.0011

а “–” Отсутствие данных

Таблица 2. Некоторые гидрохимические показатели воды притоков Плещеева озера

Притоки	РН	Взвеси, мг/л	НП, мг/л	ПО, мг О/л	NH ⁴⁺ , мг/л	NO ₂ ⁻ , мг/л	NO ₃ ⁻ , мг/л	PO ₄ ³⁻ , мг/л	БПК ₅ , мг О/л	O ₂ , мг/л
январь										
Черноречка	7.95	21.3	0.2	16.0	0.52	0.041	1.48	0.132	2.08	6.88
Ветлянка	8.08	28.0	0.3	14.4	0.66	0.033	1.41	< 0.05	1.43	9.99
Веськовка	8.11	26.0	0.2	13.6	0.12	0.029	1.30	0.136	–	–
Куротень	7.97	125.5	– ^a	27.2	9.9	0.035	0.92	0.215	1.22	10.3
Кухмарь	8.34	18.7	–	22.4	1.44	0.040	1.29	0.242	–	–
Рябцовка	8.53	24.2	–	12.4	1.58	0.018	0.74	0.186	–	–
Большая Слуда	8.00	15.7	–	16.0	1.64	0.016	0.92	0.199	–	–
Трубеж (устье)	8.17	28.0	0.3	14.4	0.66	0.033	1.41	< 0.05	1.43	9.99
Векса	8.18	10.2	0.15	13.8	0.26	< 0.02	0.35	0.129	1.43	10.7
март										
Веськовка	7.34	88.0	0.76	6.4	1.31	< 0.02	0.92	0.500	2.79	12.1
Куротень	7.05	93.0	–	12.8	2.8	< 0.02	2.45	0.321	–	–
Язевка	6.70	109	–	40.8	2.0	0.023	4.81	0.321	–	–
Трубеж (устье)	7.25	14.0	1.4	13.2	0.43	< 0.02	1.48	0.240	0.93	9.23
Векса	7.60	42.5	0.48	10.0	0.32	< 0.02	0.49	0.089	3.08	12.9
апрель										
Черноречка	7.55	50.35	0.75	20.8	0.35	0.139	4.10	0.146	1.50	9.29
Ветлянка	7.85	34.5	0.35	7.2	0.17	< 0.02	2.00	0.317	2.48	10.5
Веськовка	7.90	14.5	0.6	12.0	1.01	< 0.02	0.74	0.400	1.56	10.7
Куротень	7.40	25.2	–	20.8	0.46	< 0.02	4.40	0.122	–	–
Язевка	7.25	40.7	–	47.2	1.00	0.058	3.90	0.215	–	–
Кухмарь	7.65	77.7	–	14.4	0.80	0.035	4.72	0.501	–	–
Рябцовка	7.95	35.2	–	26.4	0.09	< 0.02	3.80	0.161	–	–
Большая Слуда	7.55	64.5	–	2.4	0.12	< 0.02	1.85	0.200	–	–
Малая Слуда	7.85	46.25	–	28.8	0.62	< 0.02	4.30	0.143	–	–
Трубеж (устье)	8.10	32.4	0.30	27.2	0.60	< 0.02	4.90	0.358	1.24	10.5
Векса	7.90	16.0	0.25	8.80	0.18	< 0.02	0.426	< 0.05	0.31	9.09
май										
Черноречка	7.78	21.1	0.5	16.4	0.78	< 0.02	2.36	0.121	1.84	7.79
Ветлянка	7.81	16.6	0.6	12.0	0.20	< 0.02	1.67	0.310	3.22	7.64
Веськовка	7.60	25.5	0.6	11.7	0.32	0.026	1.16	0.193	–	–
Куротень	7.53	26.3	–	23.2	0.99	0.048	1.66	0.370	2.01	9.00
Матросский овраг	7.71	40.8	–	13.6	0.16	0.030	1.20	0.370	–	–
Язевка	6.86	45.2	–	35.2	0.80	0.056	1.56	0.230	–	–
Кухмарь	7.44	30.0	–	25.2	1.86	0.052	1.58	0.400	–	–
Рябцовка	8.09	26.3	–	9.33	0.80	< 0.02	1.89	0.149	–	–
Большая Слуда	7.68	33.4	–	16.9	0.47	< 0.02	0.88	0.176	–	–
Малая Слуда	7.78	34.3	–	19.3	0.54	< 0.02	0.98	0.205	–	–
Трубеж (устье)	7.90	25.6	0.56	14.8	0.75	< 0.02	2.30	0.208	3.22	9.96
Векса	7.59	18.7	0.18	8.8	0.50	< 0.02	0.31	0.107	1.78	9.02
июнь										
Черноречка	7.87	13.9	0.49	15.7	0.67	0.02	2.4	0.274	1.69	6.30
Ветлянка	8.15	17.5	0.37	15.1	0.54	0.03	1.9	0.43	2.30	7.93

Таблица 2. (Продолжение)

Притоки	РН	Взвеси, мг/л	НП, мг/л	ПО, мг О/л	NH ⁴⁺ , мг/л	NO ₂ ⁻ , мг/л	NO ₃ ⁻ , мг/л	PO ₄ ³⁻ , мг/л	БПК ₅ , мг О/л	O ₂ , мг/л
Веськовка	7.87	19.2	0.22	13.2	0.36	0.04	1.32	0.154	–	–
Куротень	7.66	26.2	–	21.8	1.05	0.06	1.08	0.178	1.85	10.4
Матросский овраг	7.55	–	–	19.2	0.60	< 0.02	1.1	2.71	–	–
Язевка	6.80	47.5	–	27.2	1.32	0.029	2.2	0.179	–	–
Кухмарь	7.41	40.3	–	22.0	0.89	0.058	0.88	0.217	–	–
Рябцовка	7.77	25.87	–	15.0	0.75	< 0.02	0.93	0.113	–	–
Большая Слуда	7.72	19.0	–	13.6	0.39	0.06	0.62	0.286	–	–
Малая Слуда	7.80	35.8	–	12.8	0.39	< 0.02	0.83	0.193	–	–
Трубеж (устье)	7.85	27.0	0.40	14.5	0.32	0.03	1.06	0.168	1.72	7.80
Векса	7.78	13.8	0.24	8.9	0.22	0.03	0.79	0.071	1.02	9.69
июль										
Черноречка	7.72	19.9	0.37	10.8	0.20	< 0.02	2.5	0.246	–	–
Ветлянка	7.78	15.3	0.20	11.6	1.01	0.054	1.5	0.632	3.07	8.35
Веськовка	8.07	19.7	0.20	11.7	0.66	< 0.02	1.49	0.237	–	–
Куротень	7.92	58.2	–	24.8	0.85	0.02	1.66	0.413	1.82	8.57
Матросский овраг	8.11	26.1	–	13.1	0.65	0.03	1.57	0.383	–	–
Язевка	6.71	195.6	–	32.7	1.74	0.047	1.64	1.269	–	–
Кухмарь	8.22	32.2	–	33.6	0.94	0.10	1.17	0.493	–	–
Рябцовка	8.25	15.8	–	20.8	0.19	0.02	1.29	0.515	–	–
Большая Слуда	7.73	27.3	–	2.80	1.25	0.026	1.03	0.276	–	–
Малая Слуда	7.92	16.5	–	2.0	0.97	0.029	1.48	0.558	–	–
Трубеж (устье)	7.82	15.6	0.40	11.1	0.90	0.023	0.68	0.202	1.50	6.92
Векса	7.95	14.0	0.15	12.3	0.43	< 0.02	0.70	0.088	1.27	7.85
август										
Черноречка	7.68	19.1	0.18	26.0	0.82	0.04	2.09	0.509	1.85	3.21
Ветлянка	7.80	25.3	0.20	23.7	1.26	0.084	1.35	0.552	1.92	6.44
Веськовка	8.04	13.7	0.25	8.4	0.26	0.021	1.52	0.215	–	–
Куротень	7.96	23.8	–	19.6	2.43	0.191	1.19	0.263	1.80	8.08
Матросский овраг	8.10	37.0	–	10.4	1.54	0.035	1.05	0.386	–	–
Язевка	7.16	65.9	–	22.6	4.78	0.03	1.31	0.364	–	–
Кухмарь	7.65	26.5	–	13.6	0.25	0.049	1.21	0.282	–	–
Рябцовка	8.20	18.9	–	12.0	0.27	0.038	1.20	0.243	–	–
Большая Слуда	7.82	15.0	–	10.4	0.23	0.026	1.62	0.341	–	–
Трубеж (устье)	7.89	16.2	0.40	12.0	0.35	0.053	0.92	0.258	1.31	6.01
Векса	7.71	13.6	0.10	10.8	0.11	< 0.02	0.49	0.150	0.81	7.35
сентябрь										
Черноречка	7.76	24.8	0.34	18.4	0.32	0.028	1.57	0.257	1.45	6.79
Ветлянка	7.61	20.1	0.48	30.4	0.54	0.02	2.53	0.529	0.95	7.26
Веськовка	7.57	17.3	0.47	13.6	0.10	0.03	1.14	0.195	–	–
Куротень	7.81	22.7	–	22.9	0.38	0.03	1.65	0.173	–	–
Матросский овраг	7.50	20.0	–	11.2	0.13	< 0.02	2.22	0.243	–	–
Язевка	6.93	53.7	–	34.4	2.55	0.04	1.48	0.671	–	–
Кухмарь	7.41	16.6	–	26.6	0.84	0.02	0.93	0.491	–	–
Рябцовка	7.93	10.4	–	14.8	0.16	< 0.02	0.89	0.222	–	–

Таблица 2. (Продолжение)

Притоки	РН	Взвеси, мг/л	НП, мг/л	ПО, мг О/л	NH ⁴⁺ , мг/л	NO ₂ ⁻ , мг/л	NO ₃ ⁻ , мг/л	PO ₄ ³⁻ , мг/л	БПК ₅ , мг О/л	O ₂ , мг/л
Большая Слуда	7.67	15.2	–	13.7	0.56	< 0.02	0.80	0.217	–	–
Малая Слуда	8.08	3.0	–	16.3	1.48	0.02	1.91	0.661	–	–
Трубеж (устье)	7.8	19.4	0.36	14.1	0.28	0.03	2.31	0.202	1.43	6.77
Векса	7.71	12.4	0.16	14.6	0.12	0.02	0.74	0.095	1.20	8.58
октябрь										
Черноречка	7.82	17.4	0.35	12.6	0.83	0.02	1.59	0.349	1.39	7.18
Ветлянка	7.76	33.8	0.32	14.8	0.86	< 0.02	1.91	0.42	0.89	6.88
Веськовка	8.14	17.6	0.16	10.5	0.12	0.03	0.74	0.109	–	–
Куротень	8.09	24.0	–	22.5	0.32	0.03	1.09	0.154	–	–
Матросский овраг	8.09	20.3	–	14.2	0.26	< 0.02	1.52	0.132	–	–
Язевка	7.07	61.1	–	29.2	2.31	0.03	1.09	0.499	–	–
Кухмарь	7.61	23.4	–	19.5	0.76	0.08	1.18	0.336	–	–
Рябцовка	8.16	13.4	–	12.2	0.22	0.03	0.81	0.145	–	–
Большая Слуда	7.96	19.8	–	10.6	0.22	0.02	0.73	0.18	–	–
Малая Слуда	8.15	23.8	–	15.6	0.22	0.02	0.92	0.470	–	–
Трубеж (устье)	7.85	18.5	0.4	11.2	0.14	0.02	1.42	0.210	1.44	7.87
Векса	8.18	10.5	0.15	9.86	0.19	< 0.02	0.43	0.071	1.30	10.2
ноябрь										
Черноречка	7.75	16.5	0.27	14.0	0.34	< 0.02	0.89	0.168	1.23	8.63
Ветлянка	7.75	31.0	0.21	17.2	0.49	< 0.02	2.04	0.143	1.86	10.03
Веськовка	8.1	9.5	0.28	9.8	0.88	0.026	2.54	0.15	–	–
Куротень	8.03	16.5	–	22.8	0.77	0.046	24.9	0.23	1.65	11.08
Матросский овраг	8.05	11.0	–	13.6	0.264	< 0.02	1.48	0.16	–	–
Язевка	7.40	13.75	–	38.4	2.6	0.16	5.18	0.35	–	–
Кухмарь	7.33	53	–	19.2	0.46	0.045	1.98	0.31	–	–
Рябцовка	8.05	33.5	–	10.8	0.22	0.03	1.55	0.21	–	–
Большая Слуда	7.9	64	–	14.4	0.23	0.021	0.69	0.18	–	–
Малая Слуда	7.96	49.2	–	15.2	0.29	0.025	1.56	0.21	–	–
Трубеж (устье)	7.87	17.8	0.34	12.6	0.28	< 0.02	4.21	0.34	1.78	10.02
Векса	8.02	21.7	0.65	13.4	0.256	< 0.02	1.60	0.07	1.23	10.87
декабрь										
Черноречка	7.81	30	0.26	17.7	0.20	0.029	1.41	0.12	0.73	9.06
Ветлянка	7.70	25.5	0.37	13.8	0.19	0.024	3.28	0.18	1.62	10.3
Веськовка	8.03	28.0	0.38	11.9	0.56	< 0.02	1.22	0.13	–	–
Куротень	7.89	48.8	–	26.1	1.54	0.022	1.20	0.20	1.41	10.9
Матросский овраг	8.06	38	–	16.3	0.16	< 0.02	1.72	0.10	–	–
Язевка	7.24	90.5	–	45.6	3.7	0.026	2.24	4.18	–	–
Кухмарь	7.90	29.5	–	16.0	0.69	< 0.02	0.58	0.15	–	–
Рябцовка	8.18	27.5	–	17.9	0.60	< 0.02	1.46	0.12	–	–
Большая Слуда	7.82	48.25	–	9.93	0.54	0.022	1.05	0.12	–	–
Малая Слуда	7.80	12.0	–	14.1	0.23	0.02	2.08	0.189	–	–
Трубеж (устье)	7.82	20.5	0.3	19.9	0.17	< 0.02	1.93	0.14	1.51	9.63
Векса	8.02	19.0	0.25	9.9	3.13	< 0.02	0.59	0.09	1.17	10.5

а “–” Отсутствие данных

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Формирование химического состава озера Плещеево, как и большинства водоемов, происходит под влиянием поверхностного стока, который составляет более 60%. Химический состав воды в притоках различается. Это, в основном, определяется неоднородностью в характере рельефа и геологического строения водозабора озера. Реки Трубеж и Куротень, ручьи Вельковка, Малая Слуда и др., долины которых пролегают в моренных глинах и песках северных склонов Клинско-Дмитровской гряды, богаты, в основном, кальцием и гидрокарбонатами. Долины рек Кухмарь, Сосенка расположены в низменной болотистой местности, поэтому воды этих рек менее минерализованы [3].

В 70–80-е гг. прошлого века озеро имело мезотрофный статус, а уже к началу XXI века он постепенно сменился на эвтрофный [6]. Усугубило ситуацию поступление большого количества биогенных элементов в реку Трубеж и озеро с неканализованной части города Переславля-Залесского, жители которого несанкционированно сбрасывают неочищенные сточные воды в дренажные каналы и водотоки.

Ранние гидрохимические измерения различных компонентов в реке Трубеж указывали на ее катастрофическое загрязнение. Еще в 40-х годах IX столетия отмечалось пагубное влияние ее вод на рыбный промысел в связи с развитием красильных, сточные воды которых сбрасывались в реку [1]. После ликвидации красильных фабрик уже к 30-м годам XX века признаков сильного загрязнения не обнаруживалось [3]. Далее с ростом численности населения г. Переславль-Залесский и развитием промышленности интенсивность самоочищения в реке понизилась и загрязнение около устья было довольно заметными [4]. В 1980 г. были отведены воды стоков п/о “Славич” в оз. Сомино, минуя р. Трубеж и озеро Плещеево. В связи с чем снизился уровень основных элементов солевого состава и стабилизировался их режим: в 2–3 раза уменьшилось количество кальция, гидрокарбонатов и общая минерализация. По характеру водного режима к р. Трубеж больше близки р. Куротень, Вельковка, Язевка, Большая Слуда. В течение почти всего года эти притоки несут более минерализованные воды.

В настоящее время, зачастую, количество изученных показателей (табл. 1, 2) в р. Трубеж было намного выше, чем в р. Векса. Это относится большей частью к элементам солевого состава, железу и меди. Взвешенные вещества в притоках Плещеева озера довольно часто превышали ПДК в 3–10 раз и даже более. В р. Куротень в январе количество взвешенных веществ превышало ПДК (10 мг/л) более чем в 10 раз. В марте максимальные количества ВВ содержались в Вельковке, Язевке и Куротне. В июле и сентябре было отмечено самое высокое содержание взвесей в р. Язевка (195.6 и 53.7 мг/л, соответственно). Количество железа во всех реках и ручьях, впадающих в озеро, выше, чем ПДК рыбохозяйственное в 2–10 раз и достигало 12 мг/л. Наибольшие концентрации железа отмечались в реках Язевке (от 2.99 до 12.6 мг/л), что отмечалось и в 2017 г., и Кухмарь (от 1.28 до 5.57 мг/л в среднем). Менее загрязненными железом были реки Рябцовка и Векса. Количество меди во всех водотоках всегда превышало ПДК в 2–7 раз. Максимальные концентрации содержались в реке Трубеж (0.003–0.007 мг/л). Количество хлоридов там колебалось от 17 до 105 мг/л и было самым высоким среди изученных притоков. Также отмечались довольно высокие концентрации хлоридов в реке Ветлянка (от 12 до 43.9 мг/л). Количество сульфатов превышало ПДК (100 мг/л) в Рябцовке, Большой Слуде, Малой Слуде в июле. А в Черноречке практически в течение всего года концентрации сульфатов превышали ПДК (до 3 раз). Река Трубеж в устье содержала большее количество кальция и магния, чем Векса. Концентрации кальция там не превышали ПДК и находились в пределах 80–90 мг/л, что в 2–3 раза выше чем в реке Векса. Количество нефтепродуктов во всех измеренных притоках было выше, чем ПДК рыбохозяйственное. Максимальным оно было в марте и апреле в реках Вельковка и Черноречка, в апреле в реке Трубеж оно было тоже высоким. Содержание нитратов во всех притоках было ниже, чем ПДК. Максимальным оно было в реках Куротень – 9.9 мг/л в январе, и Язевке в августе 4.78 мг/л. В последней количество нитратов все время было выше 2 мг/л.

ВЫВОДЫ

В притоках Плещеева озера железо содержится в большом количестве, что превышает ПДК рыбохозяйственное, в некоторых случаях в 10 раз, значит их можно отнести к разряду железистых. Такое повышенное количество железа в речках и ручьях привлекает пристальное внимание, так как оно влияет на всех гидробионтов обитающих в озере. Концентрации нефтепродуктов в воде всех измеренных притоков превышали ПДК рыбохозяйственное. Количество меди во всех водотоках было выше ПДК в 2–7 раз. Количество взвешенных веществ в притоках Плещеева озера довольно часто было выше ПДК в 3–10 раз и даже более. Максимальные количества взвешенных веществ содержались в Вёсковке, Язевке и Куротне.

Работа выполнена в рамках бюджетной темы АААА-А18-118012690104-3

ЛИТЕРАТУРА

1. Экосистема озера Плещеево, Ленинград: Наука, 1989, 262 С.
2. Бикбулатов, Е. М., *Водные ресурсы*, 2002, № 2, с. 210.
3. Россоломо, Л.Л., *Труды Лимнологической станции в Косино*, 1931, № 13–14, с. 69.
4. Федорова, Е.И., *Типология озер*, Москва: 1967, с. 53.
5. Н.Г. Отюкова, *Труды ИБВВ РАН им. И.Д. Папанина*, 2020, Вып. 90(93), с. 27.
6. Бикбулатов, Э.С., Щеглов, Д.Е., *Труды Всероссийской научной конференции, посвященной 300-летию юбилею отечественного флота*, 1992, Вып. 3, с. 34.

Assessment of Water Quality of the Main Tributaries of Lake Pleshcheyevo

I. E. Stepanova*

*Papanin Institute for Biology of Inland Waters, Russian Academy of Sciences,
Nekouzskii raion, Yaroslavl oblast, Borok, 152742 Russia*

*e-mail: iris@ibiw.ru

Abstract—This study, conducted in 2003–2010, investigated the hydrochemical characteristics of 10 out of 19 tributaries of Lake Pleshcheyevo. High iron content, exceeding the fisheries management MPC by 10 times, was recorded in all the tributaries under study. The highest concentrations of iron were observed in the Yazevka and Kukhmar rivers. The Ryabtsovka and Veksa rivers were less polluted with iron. Concentrations of copper in all the watercourses always exceeded the MPC from 2 to 7 times. The content of oil products in all the analyzed tributaries was higher than the fisheries management MPC. The amount of suspended solids in the tributaries of Lake Pleshcheyevo was often 3–10 times higher than the MPC, and even more. The maximum amount of suspended solids was recorded in the Veskovka, Yazevka and Kurotnya rivers.

Keywords: lake, assessment, tributaries, hydrochemistry



Экологическая химия 2021, 30(3); 159–164.

ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ И УСЛОВИЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ТЕХНОГЕННЫХ МИНЕРАЛОВ ИЗ РУДНИЧНЫХ ВОД НА МЕСТОРОЖДЕНИЯХ ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА

В. П. Зверева*, А. И. Лысенко

*Дальневосточный геологический институт ДВО РАН
пр. 100-летия Владивостока 159, Владивосток, 690022 Россия*

**e-mail: zvereva@fegi.ru*

В статье показаны возможные реакции кристаллизации техногенных минералов из рудничных вод на месторождениях Комсомольского, Кавалеровского и Дальнегорского районов Дальнего Востока. Приведены Eh–pH параметры, температурные интервалы, ассоциации гипогенных и техногенных минералов, в которых они формируются. Исследования проведены с помощью натуральных наблюдений и программного комплекса “Селектор”.

Ключевые слова: сульфиды, ассоциация или парагенезис, гипогенные, гипергенные и техногенные минералы, рудничные воды

ВВЕДЕНИЕ

В Дальневосточном регионе обрабатывались многочисленные месторождения на протяжении от 70 до 120 лет как открытым, так и закрытым способом. В Комсомольском районе – это четыре крупных месторождения: оловосульфидные – Солнечное и Придорожное, медно-оловянное – Фестивальное и оловополиметаллическое – Перевальное. В Кавалеровском районе пять оловосульфидных месторождений: Хрустальное, Арсеньевское, Высокогорское, Дубровское и Таежное. В Дальнегорском районе оловосульфидное – м. Краснореченское и полиметаллические: Верхнее, Южное, Силинское, Николаевское и др. На каждом из месторождений были пройдены штольни на нескольких горизонтах, которые залежали на значительной глубине от уровня карьеров. Длина многих из них составляла до десятка километров и даже более. Со временем в карьерах произошли провалы в штольни, что увеличило объем поступающей воды на верхние и более низкие горизонты. Все подземные выработки в Комсомольском и Кавалеровском райо-

нах брошены без какой-либо рекультивации. В Дальнегорском районе обрабатываются только полиметаллические руды на соответствующих месторождениях закрытым способом, т. к. карьеры уже отработаны. В состав руд, кроме касситерита, входят сульфиды: пирит, пирротин, халькопирит, арсенопирит, галенит, сфалерит, борнит, халькозин, ковеллин, джемсонит, пираргирит и другие минералы [1–3]. В рассматриваемых районах из сульфидов извлекались Cu, Pb, Zn и попутно Ag, In и Bi.

Высококонцентрированные рудничные воды, pH которых порой достигает 1.5, после 2000 г. круглосуточно, на протяжении десятилетий ничем не очищаемые, попадают в поверхностные и грунтовые воды. Объем жидких стоков на месторождениях Кавалеровского района за 1988 г., когда еще проводилось очищение рудничных вод, составлял от 320 до 1800 тыс. м³. С ними из штолен каждого из месторождений за год выносились следующие элементы (кг): Fe от 20 до 860, Cu – 2–62, Zn – 40–3250.

Известно, что отработка месторождений полезных ископаемых значительно увеличивает контакт сульфидов с агентами выветривания (вода, кислород, углекислый газ и др.). Это приводит к кристаллизации из рудничных вод многочисленных техногенных минералов из различных классов. Происхождение вторичных минералов вопрос сложный и мало изученный. Интересные и важные знания были получены при натуральных наблюдениях и детальном исследовании таких минералов [4–5], но, к сожалению, они не позволяют установить многие важные факторы их формирования, такие как: Eh–pH параметры, температурный интервал, возможную первичную и вторичную ассоциацию или парагенезис окисления гипогенных сульфидов. Вторичные минералы кристаллизуются как в кавернах, пустотах, внутри и на поверхности сульфидных агрегатов, так и на стенах и кровле горных выработок. В последнем случае они выпадают из рудничных вод в виде сталактитов, сталагмитов или просто натечных образований мощностью до 0.5 м: белого, голубого, зеленого, коричневого и черного цвета разных оттенков. Они представлены как моно-, так и полиминеральными формами. К числу мономинеральных образований относятся, в основном, минералы Cu и Fe из класса сульфатов: халькантит, познякит, серпиерит, вудвардит, роуволфит, ктенасит, серпиерит, фиброферрит и др. Реже формируются техногенные образования, состоящие из двух минералов – питтицит и фиброферрит, эвансит и лискирдит и т. д. Чаще – это техногенные образования сложного состава, включающие более двух минералов. К числу полиминеральных техногенных образований относятся белые, голубые и салатные корочки, которые состоят из халькантита, вудвардита, малахита, ростита, аллофана, гидрагиллита и других минералов [3–5].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводились с помощью программного комплекса “Селектор” (разработчики И.К. Карпов и др., Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН). При моделировании использовались единые термо-барометрические условия: T от –25 до +45°C и P = 1 атм. Рассматриваемые системы были открыты к атмосфере. Химический состав атмосферы рассчитан на основании работы Р. Хорна [6]. Состав 10 кг

атмосферы в молях включает: Ar – 3.2, C – 0.10, N – 539.48, O – 144.85. Состав дождевой воды [7]: N_3^- , N_2^- , NH_4^+ , NH_4N_3 , HNO_2 , NH_4NO_3 , NH_4OH , NH_4NO_2 , NH_3 , H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} , $C_2O_4^{2-}$, CH_4 , O_2 , H_2 , N_2 , Ar, He, Kr, Ne, OH^- , H^+ , H_2O , NO_3^- , HNO_3 (pH = 5.66). В каждом варианте моделей в расчетах учитывались независимые компоненты: наиболее вероятные газы, растворенные частицы, а также гипогенные и гипергенные минералы. Окисление проводилось как для одного сульфида в изолированных условиях, так и в парагенезисе с другими, с учетом их процентного соотношения в руде. Всего рассмотрена 101 модель.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.

Полученные при моделировании результаты в последнее время и ранее [8–9] с учетом: величины Eh–pH параметров, температурного интервала, состава гипогенных и гипергенных минералов в ассоциации и вероятного ионного состава растворов, позволяют написать возможные реакции окисления сульфидов и кристаллизации ряда вторичных минералов из высококонцентрированных растворов рудничных вод.

К числу наиболее распространенных минералов относится **гетит** – FeO · OH из класса оксидов и гидроксидов. Он находится в ассоциации практически со всеми гипергенными и техногенными минералами, где может кристаллизоваться как до, так и после их выпадения. Реакции окисления железосодержащих сульфидов в рудном теле, без контакта с вмещающей породой, и кристаллизации гетита в широком интервале температур с учетом Eh–pH параметров (здесь и далее в скобках будут приведены температурные интервалы формирования, сначала в интервале от –25 до 0°C и затем от 0 до 45°C) можно представить в следующем виде:

окисление *пирита*: $FeS_2 + 4.5O_2 + H_2O + 3\bar{e} \rightarrow FeO \cdot OH + 2SO_4^{2-} + H^+$ (Eh–pH 1.13–1.21 В, 0.4–2.1 и 1.16–1.18 В, 0.5–1.2);

окисление *пирротина*: $FeS + 2.5O_2 + H_2O + \bar{e} \rightarrow FeO \cdot OH + SO_4^{2-} + H^+$ (Eh–pH 1.13–1.21 В, 0.4–2.1 и 1.16–1.17 В, 0.7–1.2),

при окислении *халькопирита* гетит выпадает в ассоциации с халькантитом: $CuFeS_2 + 5O_2 + 5H_2O + H^+ + 3\bar{e} \rightarrow FeO \cdot OH + Cu[SO_4] \cdot 5H_2O + SO_4^{2-}$ (Eh–pH 1.13–1.2 В, 0.5–2.2 и 1.15–1.16 В, 0.9–1.3);

окисление *арсенопирита*: $\text{FeAsS} + 2,5\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeO} \cdot \text{OH} + \text{As}^{5+} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ + 4\bar{e}$ (Eh–pH 1.11–1.16 В, 0.6–2.3, и 1.12–1.14 В, 1.1–1.9);

при окислении *борнита* гетит может выпасть в парагенезис с разными минералами по следующим реакциям: (1) халькантитом, (2) брошантитом, (3) антлеритом, (4) познякитом, (5) роуволфитом или (6) фиброферритом:

(1) $\text{Cu}_5\text{FeS}_4 + 9\text{O}_2 + 25\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{FeO} \cdot \text{OH} + 5\text{Cu}[\text{SO}_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \bar{e}$ (Eh–pH 0.66–0.99 В, 4.3–11.7 и 0.99–1.01 В, 3.5–4.4);

(2) $4\text{Cu}_5\text{FeS}_4 + 42.5\text{O}_2 + 17\text{H}_2\text{O} + 22\bar{e} \rightarrow 4\text{FeO} \cdot \text{OH} + 5\text{Cu}_4[\text{SO}_4](\text{OH})_6 + 11\text{SO}_4^{2-}$ (Eh–pH 0.66–0.99 В, 4.3–11.7 и 0.66–0.99 В, 4.3–11.7);

(3) $3\text{Cu}_5\text{FeS}_4 + 31.5\text{O}_2 + 11\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ + 15\bar{e} \rightarrow 3\text{FeO} \cdot \text{OH} + 5\text{Cu}_3[\text{SO}_4](\text{OH})_4 + 7\text{SO}_4^{2-}$ (Eh–pH 1.02–1.04 В, 3.2–3.3, 0–45°C);

(4) $4\text{Cu}_5\text{FeS}_4 + 40\text{O}_2 + 17\text{H}_2\text{O} + 22\bar{e} \rightarrow 4\text{FeO} \cdot \text{OH} + 5\text{Cu}_4[\text{SO}_4](\text{OH})_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 11\text{SO}_4^{2-}$ (Eh–pH 1.02–1.03 В, 3.2, 0–45°C).

(5) $4\text{Cu}_5\text{FeS}_4 + 40\text{O}_2 + 22\text{H}_2\text{O} + 22\bar{e} \rightarrow 4\text{FeO} \cdot \text{OH} + 5\text{Cu}_4[\text{SO}_4](\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 11\text{SO}_4^{2-}$ (Eh–pH 0.74–1.04 В, 3.3–10.0 и 1.02–1.04 В, 3.2).

(6) $2\text{Cu}_5\text{FeS}_4 + 17\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + 6\bar{e} \rightarrow \text{FeO} \cdot \text{OH} + \text{Fe}[\text{SO}_4](\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 10\text{Cu}^{2+} + 7\text{SO}_4^{2-}$ (Eh–pH 0.74–0.75 В, 7.4–8.7, 40–45°C)

Оксид сурьмы – **валентинит** – Sb_2O_3 формируется в результате окисления *пираргирита* (AgSbS_3) или *джемсонита* ($\text{Pb}_4\text{FeSb}_6\text{S}_{14}$), в последнем случае с англезитом и фиброферритом:

$2\text{AgSbS}_3 + 13\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 8\bar{e} \rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_3 + 2\text{Ag}^+ + 6\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$ (Eh–pH 1.17–1.21 В, 0.5–1.1 и 1.13–1.18 В, 0.9–1.3)

$\text{Pb}_4\text{FeSb}_6\text{S}_{14} + 33\text{O}_2 + 5\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ + 19\bar{e} \rightarrow 3\text{Sb}_2\text{O}_3 + 4\text{PbSO}_4 + \text{Fe}[\text{SO}_4](\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 9\text{SO}_4^{2-}$ (Eh–pH 1.18–1.21 В, 0.5–0.9 и 1.18–1.19 В, 0.5–0.6)

Окисление сульфидов Fe, Cu, Pb и Zn приводит к формированию многочисленных вторичных минералов из класса сульфатов, которые выпадают из рудничных вод. Процесс может происходить по следующим реакциям как за счет одного сульфида, так и совместно с другими. При этом образуются следующие минералы: халькантит, антлерит, брошантит, познякит, роуволфит, фиброферрит, плюмбозит, англезит и госларит.

Халькантит может выпасть при окислении *халькопирита* или *борнита* совместно с гетитом, как отмечалось ранее, или по двум реакциям в ассоциации с фиброферритом:

$\text{CuFeS}_2 + 4.5\text{O}_2 + 10\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{Cu}[\text{SO}_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{Fe}[\text{SO}_4](\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Eh–pH 1.08–1.14 В, 1.6–3.0 и 1.1–1.13 В, 1.6–1.8);

$\text{Cu}_5\text{FeS}_4 + 12.5\text{O}_2 + 30\text{H}_2\text{O} + 2\text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow 5\text{Cu}[\text{SO}_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{Fe}[\text{SO}_4](\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e}$ (Eh–pH 0.74–1.04 В, 3.3–10.0 и 1.02–1.06 В, 2.5–3.3);

при окислении *халькозина*: $\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{O}_2 + 10\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow 2\text{Cu}[\text{SO}_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e}$ (Eh–pH 0.66–1.04 В, 3.3–11.7 и 0.99–1.05 В, 2.8–4.4),

за счет *ковеллина*: $\text{CuS} + 2\text{O}_2 + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}[\text{SO}_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Eh–pH 1.08–1.13 В, 1.6–3.1 и 1.07–1.13 В, 1.6–2.1).

При совместном окислении халькопирита, халькозина, ковеллина и борнита с другими сульфидными минералами: пиритом, пирротинном, арсенопиритом, галенитом и сфалеритом, халькантит может выпасть в парагенезисе с гетитом, плюмбозитом и скородитом (Eh–pH 1.12–1.19 В, 0.5–2.0 и 1.14–1.18 В, 0.8–1.3) или фиброферритом и англезитом (Eh–pH 1.11–1.20 В, 0.6–2.3 и 1.13–1.16 В, 1.1–1.4), а также с гетитом, плюмбозитом и адамином (Eh–pH 1.11–1.20 В, 0.6–2.3, от –25 до –5°C).

Антлерит может кристаллизоваться только при окислении минералов зоны цементации *халькозина*:

$3\text{Cu}_2\text{S} + 8\text{O}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{Cu}_3[\text{SO}_4](\text{OH})_4 + \text{SO}_4^{2-}$ (Eh–pH 1.02–1.06 В, 2.5–3.2, 35–45°C),

или *борнита* совместно с гетитом (реакция 3), либо фиброферритом:

$3\text{Cu}_5\text{FeS}_4 + 30\text{O}_2 + 26\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ + 9\bar{e} \rightarrow 5\text{Cu}_3[\text{SO}_4](\text{OH})_4 + 3\text{Fe}[\text{SO}_4](\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 4\text{SO}_4^{2-}$ (Eh–pH 1.03–1.06 В, 2.4–3.0, 35–45°C).

Брошантит выпадает при окислении *борнита* в ассоциации с гетитом и халькантитом (реакция 2), или халькозина в парагенезисе с халькантитом:

$3\text{Cu}_2\text{S} + 7.5\text{O}_2 + 13\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}_4[\text{SO}_4](\text{OH})_6 + 2\text{Cu}[\text{SO}_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Eh–pH 0.66–0.99 В, 4.4–11.7 и 0.99 В, 3.6–4.4)

Познякит кристаллизуется при окислении *халькозина*:

$2\text{Cu}_2\text{S} + 5,5\text{O}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}_4[\text{SO}_4](\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-}$ (Eh–pH 1.02–1.03 В, 3.2, 0–45°C), или за счет *борнита* вместе с гетитом (реакция 4), или с фиброферритом:

$4\text{Cu}_5\text{FeS}_4 + 40,5\text{O}_2 + 42\text{H}_2\text{O} + 14\bar{e} \rightarrow 5\text{Cu}_4[\text{SO}_4](\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O} + 4\text{Fe}[\text{SO}_4](\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 7\text{SO}_4^{2-}$ (Eh–pH 1.02–1.03 В, 3.2, 25–30°C).

Для него характерна ассоциация: халькантит, роуволфит, антлерит, гетит или фиброферрит.

Формирование **роуволфита** при окислении *халькозина* протекает по реакции:

$2\text{Cu}_2\text{S} + 5,5\text{O}_2 + 5\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}_4[\text{SO}_4](\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-}$ (Eh–pH 0.74–1.04 В, 3.3–10.0 и 1.02–1.05 В, 3.2–3.3), за счет *борнита* он установлен в ассоциации с гетитом (реакция 4) и фиброферритом:

$4\text{Cu}_5\text{FeS}_4 + 40,5\text{O}_2 + 47\text{H}_2\text{O} + 14\bar{e} \rightarrow 5\text{Cu}_4[\text{SO}_4](\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{Fe}[\text{SO}_4](\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 7\text{SO}_4^{2-}$ (Eh–pH 0.74–1.04 В, 3.3–10.0 и 1.02–1.04 В, 3.2–3.3).

Реакция и условия кристаллизации **фиброферрита** разнообразны. При окислении *халькопирита*, он выпадает совместно халькантитом (реакция 1), окисление *арсенопирита*: $\text{FeAsS} + 2,5\text{O}_2 + 5\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}[\text{SO}_4](\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{As}^{5+} + 4\bar{e}$ (Eh–pH 0.9–1.2 В, 0.7–9.9 и 1.13–1.16 В, 1.0–1.3);

за счет *пирита*: $\text{FeS}_2 + 4,5\text{O}_2 + 5\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ + 3\bar{e} \rightarrow \text{Fe}[\text{SO}_4](\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-}$ (Eh–pH 1.19–1.22 В, 0.3–0.7, 1.19–1.21 В, 0.1–0.3);

пирротина: $\text{FeS} + 2,5\text{O}_2 + 5\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{Fe}[\text{SO}_4](\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Eh–pH 0.91–1.24 В, 0.3–5.6 и 0.84–0.92 В, 5.2–5.7);

или за счет *пирротина* в ассоциации с гетитом в узком интервале температур 30–45°C:

$2\text{FeS} + 5\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Fe}[\text{SO}_4](\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{FeO} \cdot \text{OH} + \text{SO}_4^{2-}$ (Eh–pH 0.88 В, 5.2–5.6), а также за счет *борнита*: $\text{Cu}_5\text{FeS}_4 + 8,5\text{O}_2 + 5\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}[\text{SO}_4](\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 5\text{Cu}^{2+} + 3\text{SO}_4^{2-} + 3\bar{e}$ (Eh–pH 0.55–1.04 В, 3.3–13.8, 0.74–1.06 В, 2.4–8.7), кроме того, он установлен совместно с гетитом (реакция 5).

При совместном окислении всех гипогенных сульфидов фиброферрит может выпасть в ассоциации с англезитом, валентинитом, байлдонитом, оливенитом и дюфтитом.

Для появления в природе из рудничных вод **плюмбоярозита** необходимо совместное окисление *галенита с пиритом*: $\text{PbS} + 6\text{FeS}_2 + 29\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + 18\bar{e} \rightarrow \text{PbFe}_6[\text{SO}_4]_4(\text{OH})_{12} + 9\text{SO}_4^{2-}$ (Eh–pH 1.12–1.18 В, 0.7–2.0 и 1.16–1.18 В, 0.9–1.0);

или *галенита с пирротинном*: $\text{PbS} + 6\text{FeS} + 17\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + 6\bar{e} \rightarrow \text{PbFe}_6[\text{SO}_4]_4(\text{OH})_{12} + 3\text{SO}_4^{2-}$ (Eh–pH 1.11–1.19 В, 0.8–2.1 и 1.14–1.17 В, 0.9–1.3).

Следовательно, плюмбоярозит установлен в парагенезисе: халькантит, скородит, адамин и гетит.

Англезит выпадает в результате окисления *галенита*:

$\text{PbS} + 1,5\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e}$ (Eh–pH 1.05–1.19 В, 0.8–2.6, 1.05–1.13 В, 0.5–2.7).

Окисление *сфалерита* приводит к появлению **госларита** в интервале температур от –15 до –25°C по следующей реакции:

$\text{ZnS} + 2\text{O}_2 + 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Eh–pH 1.13–1.17 В, 1.3–1.9).

Наличие в руде *арсенопирита*, а также сульфидов Cu, Pb и Zn, приводит к появлению целого ряда арсенатов: (а) **скородита**, (б) **адамина** и (в) **скородита** с гетитом и других арсенатов: (г) **оливенита**, (д) **дюфтита** и (е) **байлдонита** с фиброферритом:

(а) $\text{FeAsS} + 4\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Fe}[\text{AsO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-}$ (Eh–pH 1.16–1.19 В, 0.6–0.8, 0–45°C),

(б) $2\text{ZnS} + \text{FeAsS} + 7\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} \rightarrow \text{Zn}_2[\text{AsO}_4](\text{OH}) + \text{FeO} \cdot \text{OH} + 2\text{SO}_4^{2-}$ (Eh–pH 1.15–1.19 В, 0.7–1.3, только при 0°C),

(в) $2\text{FeAsS} + 7\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}[\text{AsO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{FeO} \cdot \text{OH} + \text{As}^{5+} + 2\text{SO}_4^{2-}$ (Eh–pH 1.16–1.19 В, 0.6–1.3, от –25 до 0°C),

(г) $\text{FeAsS} + 2\text{CuFeS}_2 + 13\text{O}_2 + 17\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} \rightarrow \text{Cu}_2[\text{AsO}_4](\text{OH}) + 3\text{Fe}[\text{SO}_4](\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 2\text{SO}_4^{2-}$ (Eh–pH 1.08–1.09 В, 2.0–2.3, 15–45°C),

(д) $\text{FeAsS} + \text{CuFeS}_2 + \text{PbS} + 11\text{O}_2 + 11\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ + 5\bar{e} \rightarrow \text{CuPb}[\text{AsO}_4](\text{OH}) + 2\text{Fe}[\text{SO}_4](\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 2\text{SO}_4^{2-}$ (Eh–pH 1.12–1.14 В, 2.0, от –25 до –15°C),

(е) $2\text{FeAsS} + 3\text{CuFeS}_2 + \text{PbS} + 24\text{O}_2 + 28\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ + 9\bar{e} \rightarrow \text{Cu}_3\text{Pb}[\text{AsO}_4]_2(\text{OH})_2 + 5\text{Fe}[\text{SO}_4](\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 4\text{SO}_4^{2-}$ (Eh–pH 1.11–1.14 В, 2.0–2.1, 1.09–1.1 В, 2.2–2.3, 0–20°C).

Следует отметить, что для кристаллизации ряда арсенатов ассоциация сульфидов при окислении

является важным фактором. Для появления оливинита и дюфтита в системе должны быть минералы зоны цементации (борнит, ковеллин и халькозин), причем для выпадения первого необходим пирит, а для второго – пирротин. В парагенезисе с оливинитом и дюфтитом установлены: халькантит, англезит, фиброферрит и байлдонит.

ВЫВОДЫ

Натурные наблюдения и детальное изучение гипергенных и техногенных минералов как в горных выработках, так и в отобранных образцах важны для выяснения последовательности минералов в их парагенезисе. Для написания реакций кристаллизации вторичных минералов важными факторами являются: условия их происхождения – Eh–pH параметры, возможность совместного нахождения в ассоциации первичных сульфидов, ионный состав растворов, формирующихся при их окислении, которые были установлены с помощью проведенного моделирования.

Установлен состав рудничных вод и возможность выпадения из них 15 минералов Fe, Cu, Pb, Zn и Sb из класса оксидов и гидроксидов, сульфатов и арсенатов. Полученные данные являются важным вкладом в минералогию гипергенных и техногенных процессов и экологическое состояние окружающей среды в Дальневосточном регионе. Высокая кислотность рудничных вод и наличие в них до 900 мг/л и более токсичных ионов: Cu^{2+} , As^{5+} , SO_4^{2-} и др. приводит к превышению фоновых показателей в десятки тысяч раз и загрязнению ги-

дросферы на протяжении от 70 до 120 лет существования горнорудной промышленности [10–11], а так как горные выработки не рекультивированы, то и далее на многие десятилетия.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Минерализованные зоны Комсомольского района*, Москва: Наука, 1967, 115 С.
2. *Геология, минералогия и геохимия Кавалеровского района*, Москва: Наука, 1980, 252 С.
3. Булавко, Н.В., *Минералогия скарновых месторождений Дальнегорского рудного поля (Приморье)*. Владивосток: Дальневосточное книжное издательство, 2000, 219 С.
4. Постникова, В.П., Яхонтова, Л.К., *Минералогия зоны гипергенеза оловорудных месторождений Комсомольского района*, Владивосток: ДВНЦ АН СССР, 1984. 122с.
5. Зверева, В.П., *Экологические последствия гипергенных процессов на оловосульфидных месторождениях Дальнего Востока*, Владивосток: Дальнаука, 2008, 166 С.
6. Хорн, Р., *Морская химия*, Москва: Мир, 1972, 398 С.
7. Карпов, И.К., *Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии*, Новосибирск: Наука, 1981, 247 С.
8. Zvereva, V.P., Yastremskaya, E.A., Lysenko, A.I., *Russ. J. Gen.Chem.*, 2014, vol. 84, no. 13, p. 2643.
9. Zvereva, V.P., Yastremskaya, E.A., Pyatakov, A.D., *Environment Engineering and Computer Application*, 2015, p. 89.
10. Zvereva, V.P., Krupskaya, L.T., *Russ. J. Gen.Chem.*, 2012, vol. 82, no. 13, p. 2244.
11. Zvereva, V.P., *Russ. J. Gen. Chem.*, 2019, vol. 89, no. 13, p. 2808.

Chemical Reactions and Conditions of Crystallization of Man-Generic Minerals from Miner Water at Deposits of the Far East

V. P. Zvereva* and A. I. Lysenko

Far East Geological Institute, Far East Branch, Russian Academy of Sciences, Vladivostok, 690022 Russia

**e-mail: zvereva@fegi.ru*

Abstract—The article shows the possible reactions of crystallization of technogenic minerals from mine waters at the deposits of the Komsomolsk, Kavalеровsky and Dalnegorsk regions of the Far East. The Eh-pH parameters, temperature ranges, associations of hypogenic and technogenic minerals, in which they are formed, are given. The studies were carried out using field observations and the Selector software package.

Keywords: sulfides, association or paragenesis, hypogenic, hypergene and technogenic minerals, mine waters



Экологическая химия 2021, 30(3); 165–174.

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРИРОДООХРАННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ПЫЛЕПОДАВЛЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ХВОСТОХРАНИЛИЩ ЗАКРЫТЫХ ОЛОВОРУДНЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ

Л. Т. Крупская^{а,б,*}, И. В. Шугалей^{в,**}, М. Ю. Филатова^{а,б},
К. А. Колобанов^{а,б}, М. Б. Бубнова^с, Ю. Г. Кочарян^д

^а Тихоокеанский государственный университет (ТОГУ), ул. Тихоокеанская 136, г. Хабаровск, 680035 Россия

^б Дальневосточный НИИ лесного хозяйства (ДальНИИЛХ), ул. Волочаевская 71, г. Хабаровск, 680020 Россия

^в Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Московский пр-т, 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

^с Институт горного дела ДВО РАН (ИГД ДВО РАН), ул. Тургенева, 51, г. Хабаровск, 680000 Россия

^д Камчатский государственный технический университет (КГТУ),
ул. Ключевская, 35, г. Петропавловск-Камчатский, 683003 Россия

*e-mail: ecologiya2010@yandex.ru; **e-mail: shugalei@mail.ru

Поступило в редакцию 23 марта 2021 г.

В статье изложены результаты многолетних исследований проблемы пылеподавления на поверхности хвостохранилищ с токсичными отходами рудообогатения, представляющих большую угрозу для окружающей среды. Проанализированы современные отечественные и зарубежные технологии закрепления пылящих поверхностей. Изучено состояние хвостохранилищ горных предприятий. Обоснованы технологические решения по совершенствованию технологии рекультивации их поверхности. На основе патентного поиска и экспериментальных исследований предложены эффективные способы пылеподавления с использованием биоремедиации, новизна которых подтверждена Патентами РФ.

Ключевые слова: рекультивация, биоремедиация, потенциал биологических систем, пылеподавление, опасность сульфидизированных отходов переработки минерального сырья, экологическая безопасность, закрытые горные предприятия

ВВЕДЕНИЕ

Интенсивное освоение минерального сырья приводит к разрушению биосферы [1]. На нарушенных горными работами землях (техногенных образованиях) естественным путем формируются ландшафты с низкой биологической продуктивностью и специфическими геофизическими и геохимическими свойствами, образуя своеобразные “провалы” и “барьеры” на путях общепланетарной миграции веществ и энергии. Они искажают

“нормальный” ход фундаментальных процессов протекающих в биосфере. Техногенной нагрузке и преобразованию подвергаются недра, продуктивные лесные экосистемы, почвы, растительность и животный мир, поверхностные и подземные воды, атмосферный воздух, что негативно сказывается на здоровье человека [2–5]. Характерной чертой техногенных ландшафтов является нарушение целостности “пленки жизни” в биосфере, вплоть до полного уничтожения почвенного и растительного

покровов в результате деятельности человека (например, на хвостохранилищах), которая уже давно стала сравнимой по значимости с геологическими процессами [1]. В связи с этим, возникла необходимость реабилитации путем рекультивации земель нарушенных освоением твердых полезных ископаемых. Способы воспроизводства биологической продуктивности поверхности хвостохранилища, очевидно, должны быть направлены на достижение единой цели – восстановление экологического равновесия в биосфере и обеспечение благоприятных условий жизни, труда и социальных условий жизни населения. Поэтому, первые исследования в этом направлении были ориентированы на разработку способов стабилизации пылящих отходов. Исследователями предложены различные методы закрепления поверхности хвостохранилища [6]. Анализ и обобщение существующего опыта в России в области изучения проблемы пылеподавления на поверхности рекультивации хвостохранилищ, сформированных отходами, содержащими токсичные вещества, свидетельствуют о том, что необходимы очень сложные и дорогостоящие технические приемы подготовки его поверхности [7–8].

Результаты полевых испытаний (Дурова, Олейников, 1983 г.) по озеленению участка хвостохранилища Кадамжайского сурьмяного комбината показали возможность выращивания растений в условиях регулярного полива и предварительного нанесения плодородного слоя грунта мощностью от 0.5 до 0.1 м.

Необходимо отметить, что имеющиеся в отечественной литературе сведения об удачных опытах рекультивации поверхности хвостохранилищ касаются, в основном, не токсичных для растений отходов [8–12]. Г.М. Пикалова и др., [8, 12] считают, что для санитарно-гигиенического направления рекультивации достаточным является нанесение 0.1–0.15 м потенциально плодородных пород или субстратулучшающих материалов. Однако, положительного результата не было получено. Интересен опыт применения лигносульфонатов на хвостохранилище Качканарского ГОКа (Бархатов и др., 2015 г.; Озеров, 2017 г. и др.). Но их использование может быть признано целесообразным только для временной стабилизации его поверхности.

Данный способ не решает экологической проблемы восстановления нарушенной среды. Здесь же были проведены эксперименты по формированию рекультивационного слоя на хвостохранилище из глины для улучшения водно-физических свойств “хвостов”. При этом не была обеспечена экологическая безопасность его поверхности от негативного влияния соединений токсичных тяжелых металлов (ТМ).

В последние годы в Российской Федерации и за рубежом заслуживают особого внимания исследования, направленные на решение проблемы очистки техногенно загрязненных площадей. Однако, в России изучается, в основном, проблема рекультивации земель и земельных участков, загрязненных нефтью и нефтепродуктами. Вопросы техногенного загрязнения площадей отходами переработки твердых полезных ископаемых, содержащих высокие концентрации соединений тяжелых металлов (ТМ) и мышьяка, оставались практически не изученными в нашей стране. В России этот опыт очень невелик.

В настоящее время за рубежом получили большое распространение исследования по реабилитации техногенно загрязненных земель. Так, в работе Helmut Meuser [13] рассмотрены вопросы реабилитации земель, нарушенных добычей угля и различных руд в Германии, Англии, США, Чешской Республике, Польше в сельскохозяйственном, лесохозяйственном, а также рекреационном направлениях. Однако, при этом автор отдает предпочтение геологическому происхождению материала. При этом он утверждает, что возможности использования такого загрязненного субстрата ограничены из-за высокого содержания в нем пирита, арсенопирита и др. По мнению ученого, этот субстрат можно рекомендовать только для лесохозяйственных целей. Helmut Meuser считает, что помимо выращивания почвенно-защитных растений (защита от эрозии и дефляции, адаптация к экстремальным свойствам почвы), внесения минеральных удобрений и извести в процессе рекультивации, большое значение имеют органические удобрения и осадок сточных вод, которые способствуют обогащению рекультивируемой поверхности гумусом. Эти исследования, проведенные в районе добычи бурого угля в Аджакли-

Стамбуле (Турция), показали положительный результат. Через 17 лет после лесопосадок здесь преобладали морская сосна (*Pinus pinaster*) и зонтичная сосна (*Pinus pinea*). Период времени был достаточным, чтобы сформировалась лесная подстилка, образовалось значительное количество органических веществ и азота [13].

Исследования в Южной Ирландии R. Courtney [14–15] были посвящены проблеме воспроизводства продуктивности поверхности хвостохранилищ, содержащих токсичные отходы, с использованием биоремедиации. Они свидетельствуют о необходимости обеспечения изолирующего барьера, такого, как: использование извести, перекрытого подходящей средой для укоренения роста растений в связи с повышенным уровнем содержания соединений токсичных тяжелых металлов в техногенном образовании (хвостохранилище). Одновременно предполагалось решение вопросов пылеподавления с поверхности хвостохранилища.

Наибольший научный и практический интерес представляют исследования по реабилитации техногенно загрязненных площадей с использованием потенциала биологических систем. Известно, что на землях загрязненных твердыми отходами переработки минерального сырья, главная задача биологической рекультивации – повышение самоочищающей способности почвы и пылеподавление. Одним из способов решения этой проблемы является применение биоремедиации, которая включает использование как микроорганизмов, грибов, так и растений. Занимаясь изучением синергетического влияния бактериальных смесей на биоремедиацию смеси соединений свинца, кадмия и меди из загрязненных почв, например, Chang-Но KangSoo и др. [16] доказали, что наиболее эффективным бактериальным методом, по сравнению с индивидуальными культуральными методами, являются бактериальные смеси. Исследователями показана высокая скорость роста, активность уреазы и устойчивость к соединениям тяжелых металлов. Авторами сделан вывод о том, что биоремедиация с бактериальными смесями изолированных штаммов является эффективным методом снижения или ликвидации путем рекультивации техногенного загрязнения субстрата соединениями токсичных тяжелых металлов. В перспективе,

ученые считают, что бактерии, ферменты, грибы и др. можно было бы использовать для биоремедиации загрязненной соединениями ТМ почвы и пылеподавления, не нарушая природную среду.

В работе Bilal Mukhtar и др. [17] назван широкий спектр биологических агентов (бактерии, грибы, водоросли) для проведения биоремедиации техногенно загрязненных площадей. С целью преодоления определенных барьеров при внедрении предложено одновременное использование и фиторемедиации. Этой же точки зрения придерживаются Cortez H. и др. [18]. Magda M. Aly и др. [19] отмечают, что значение микроорганизмов, растений и грибов в биоремедиации огромно, поскольку они выполняют множество функций, таких как улучшение качества почвы, ускорение роста растений, детоксикация и удаление соединений тяжелых металлов из техногенно загрязненных субстратов.

Большая роль микроорганизмов в биоремедиации, направленной на пылеподавление, отмечена в работах Bernard E. Igiri, Stanley I. R. Okoduwa и др. [20]. В статье Yan-de Jing и др. [21] рассмотрены некоторые последние достижения в области эффективности применения и значения ризобактерий в фиторемедиации почв, техногенно загрязненных соединениями тяжелых металлов. Эти исследования свидетельствуют о том, что хотя использование ризобактерий в сочетании с растениями может обеспечить высокую эффективность фиторемедиации при биоремедиации, но эта проблема еще практически не изучена.

Достаточно эффективна обработка техногенно загрязненных площадей биогумусом [22 и др.], содержащим комплекс необходимых питательных веществ и микроэлементов, ферментов, грибов, почвенных микроорганизмов, гуминовых веществ, витаминов.

Известно, что изъятие под освоение полезных ископаемых в России больших площадей продуктивных земель, в том числе лесного фонда, привело к интенсивному техногенному загрязнению экосферы, чему способствовала природно-ресурсная направленность российской экономики без учета принципов рационального природопользования. В связи с этим, возникла необходимость в воссоздании продуктивности нарушенных площа-

дей с использованием инновационных технологий и оценки эффективности различных методов восстановления лесной растительности на техногенных образованиях для пылеподавления. Однако, эта проблема практически не изучена в границах влияния горных предприятий Дальневосточного Федерального округа России. Поэтому, целью исследования явилась оценка экологической опасности хвостохранилищ закрытых горных предприятий и совершенствование природоохранных технологий пылеподавления на их поверхности для снижения негативного влияния на экосферу и здоровье населения. Исходя из цели исследования, определены следующие задачи:

(а) Обобщить существующий опыт изучения названной проблемы в России и за рубежом;

(б) Проанализировать современные технологии закрепления пылящих поверхностей хвостохранилищ закрытых горных предприятий;

(в) Дать предложения по совершенствованию технологий рекультивации и пылеподавления на поверхности хвостохранилищ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проведены в течение 2005–2020 гг. на территории закрытых горных предприятий Приморского края Дальневосточного федерального округа. Объектом исследования являлись природно-горнопромышленные техногенные системы, сформированные хозяйственной деятельностью горных предприятий.

В качестве методологической основы исследований послужило учение академика В.И. Вернадского о биосфере и ноосфере [1], а также основные положения, изложенные в Программе и методике изучения техногенных биогеоценозов Б.П. Колесникова и Л.В. Моториной [4]. При реализации программы использованы геоботанические, лесоводственные, геоморфологические и лесоводственно-таксационные методы, а также комплексный ландшафтно-экологический подход и карты растительности. Маршрутным методом изучен видовой состав растительности на техногенных объектах. Нашли применение методы закладки учетных площадок и профилей. Исследования выполнены с учетом методических разработок [2–3] и др. Пробные площади заложены в наиболее

характерных лесных участках, загрязненных токсичными твердыми отходами горной промышленности и на рекультивированных площадях, согласно общепринятым методикам лесоводственных обследований. Комплекс происходящих и потенциально возможных процессов геоморфодинамики в каждом конкретном случае определен исходя из физико-географических условий исследуемого участка, с использованием “Методического руководства по геоморфологическим исследованиям”, а также опыта изучения этих вопросов другими авторами и наших собственных исследований. Исследованы условия естественного возобновления растений на лесных участках, загрязненных токсичными твердыми отходами горной промышленности и продуктивность на различных этапах развития фитоценозов и почв общеизвестными методами [23]. Используются общепринятые физико-химические, химические и биологические методы. Расчет суммарных индексов опасности проведен по А.С. Куролапу и др. [5].

Анализ образцов отходов, почв, растительности, воды на содержание соединений тяжелых токсичных металлов и мышьяка проведен в Центре коллективного пользования методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на приборе ICP-MS ELASN DRC II PerkinElmer.

Статистическая обработка данных выполнена с использованием компьютерных пакетов программ EXCEL 2007.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сложность технико-экономических и экологических процессов, обусловленных освоением твердых полезных ископаемых и воспроизводством продуктивности природной среды, в том числе нарушенных земель, а также восстановление природного равновесия выдвигает проблему их реабилитации в процессе недропользования на одно из первых мест.

Анализируя зарубежный опыт решения названной проблемы [24] Л.В. Иванова считает, что необходима система норм, регулирующих отношения по рекультивации техногенных образований в процессе освоения недр. Но в настоящее время в России она не является целостной и сбалансированной [24]. Это связано с нерациональным

использованием изымаемых земель для освоения месторождений. В связи с этим, ухудшается экологическая ситуация, наносится экономический ущерб окружающей среде и населению горняцкого поселка [25–30]. Не являются исключением горные предприятия Дальневосточного федерального округа, не только действующие, но и закрытые, не справившиеся с трудностями переходного периода и обанкроченные. К закрытым горным предприятиям ДФО России относятся “Солнечный ГОК” (Хабаровский край), “Хинганский ГОК” (Еврейская автономная область), “Хрустальненский ГОК” (Приморский край), “Карамкенский ГОК” (Магаданская область) и др. На всех этих горных предприятиях была ликвидирована гидротехническая служба. Выявлено, что их отходы переработки минерального сырья представлены высокосульфидизированным сухим тонкоизмельченным материалом, постоянно подвергающимся процессам выветривания. Класс их опасности 2 (высокоопасные). Как показали наши исследования, с поверхности хвостохранилищ происходит ветровой разнос тонкодисперсной сульфидной пыли, гипергенных и техногенных минералов. Большое количество токсичных почвенных агрегатов и механических элементов выносятся водными потоками, особенно в период муссонных дождей (июль–август). В составе отходов находятся арсенопирит, пирит, пирротин, сфалерит, галенит с вкрапленностью сульфидов. Интенсификация процессов их окисления с образованием сернокислых растворов обусловлена тем, что породы здесь находятся в измельченном состоянии, что обеспечивает их рыхлое сложение в теле хвостохранилищ. Поэтому происходит переход соединений токсичных элементов в подвижное состояние и вынос их в природную гидросеть. Экологическую ситуацию усугубляет расположение хвостохранилищ в непосредственной близости от населенных пунктов. Вопреки российскому законодательству, консервация и рекультивация их поверхности не были проведены. Незарастающие в течение более 25 лет растительностью хвостохранилища, содержащие большое количество соединений токсичных тяжелых металлов (ТМ) и мышьяка, остались бесконтрольными. Установлено, что загрязняющие вещества

(ЗВ) мигрируют по цепи: отходы →воздушный бассейн→снежный покров→почвы→растительность→водные объекты→человек. Самые высокие их величины выявлены в воздушном бассейне (пыль, снежный покров). Наибольшее количество соединений ТМ и мышьяка содержится в пыли вблизи хвостохранилища, например, Фабричное закрытого горного объекта “Хрустальненский ГОК” (Кавалеровский район, Приморский край), достигающее 67 ПДК. Обнаружено превышение в 35 раз средней концентрации на всей территории исследуемого района по сравнению с нормой. Установлено, относительно фонового показателя, превышение в пыли концентрации соединений ТМ и мышьяка в 19–23 и более раз.

Необходимо иметь в виду, что образующиеся ореолы и потоки загрязняющих веществ (ЗВ), распространяясь природными миграционными механизмами, приводят к интенсивному техногенному загрязнению не только воздушного бассейна, но и почв, растительности, водных объектов, расположенных вблизи хвостохранилищ. Так, высокие концентрации валовых форм соединений токсичных тяжелых металлов и мышьяка выявлены в техногенных почвах на расстоянии от 0.5 до 10 км, превышающие фоновые содержания от 1.5 до 10 и более раз и ПДК – от 2 до 20 раз. Представляет интерес содержание соединений цинка, свинца, меди и др. в почвах дачных участков (расположенных на расстоянии 1 км от хвостохранилища), достигающее порой 87000 мг/кг и более при среднем содержании около 2000 мг/кг (норматив 130 мг/кг).

Выявлено, что с удалением от источника загрязнения валовые содержания соединений ТМ в техногенных почвах, растительности, водных объектах уменьшаются.

Горный техногенез способствует деградации не только почвенного покрова, как основного депозита ЗВ, но и растительности, о чем свидетельствуют результаты изучения естественного зарастания нарушенных горными работами земель. В хвое и ветвях ели аянской обнаружено значительное содержание соединений ТМ и мышьяка, превышающее фоновое значение от 5 до 12 и более раз.

Расчет суммарных индексов опасности, проведенный по [6], для таких веществ, как: взвешен-



Рис. 1. Вариант 1 (контроль, отходы рудообогатения, отобранные с поверхности хвостохранилища “Высокогорский”. Произведен посев бобово-злаковой травосмеси и листовницы. Состав не вносился).

ные частицы, диоксид серы, соединения меди, хрома, действующих на организм человека (органы дыхания), свидетельствует о том, что в районе исследования значения этих показателей высоки (НИ = 72.34). Индекс опасности (НИ) соединений свинца, кобальта, марганца значительный и составляет 6.54, влияющий на нервную систему, онкологические заболевания и развитие аллергических реакций.

Дана оценка экологической ситуации в исследуемом районе как критическая на расстоянии до 10–12 км, неудовлетворительная – 15–16 км, частично удовлетворительная – 22–23 км.

Результаты исследования свидетельствуют о том, что в границах влияния закрытых горных предприятий с учетом зонально-географических особенностей региона в условиях ДФО России возникает необходимость создания и внедрения новых способов рекультивации поверхности хвостохранилищ, а также совершенствования технологий пылеподавления.

Для этого нами проанализированы современные технологии закрепления пылящих поверхностей хвостохранилищ действующих и закрытых горных предприятий отечественных и зарубежных авторов, проведены патентный поиск и экспериментальные исследования в оранжерее и производственных условиях (на полигоне – хвостохранилище Высокогорское, Фабричное). На этой основе предложены эффективные их способы, с применением потенциала биологических систем (биоремедиации), новизна которых подтверждена Патентами РФ [31–35]. К их числу относятся:

(а) способ с использованием смешанного компоста, полученного из коры ели, лиственницы и березы, который вносят на поверхность токсичных отходов в количестве от 25 до 30% общей массы (Патент № 2486733);

(б) способ, где в качестве биоактиватора (биологического агента) используют фототрофные бактерии (ФТБ), внесение которых на поверхность токсичных отходов осуществляется в количестве 1.5 л на 1 м² рекультивируемой площади (Патент № 2569582);

(в) метод с использованием состава, содержащего биоуголь (30%), природные цеолиты (10%) и техногенные компоненты, отличающийся тем, что в качестве природного цеолита используется клиноптилолит, а техногенные компоненты – это отходы рудообогатения оловосодержащего сырья в количестве 60% (Патент № 2625469);

(г) использование состава для пылеподавления и рекультивации нарушенных земель, содержащего биоуголь (30%) и техногенные компоненты, отличающегося тем, что дополнительно в качестве адсорбента используют цеолиты (5%) и гуминовые кислоты (5%), а также техногенные компоненты, представленные отходами рудообогатения оловосодержащего сырья (60%) (Патент № 2672453);

(д) состав для рекультивации нарушенных земель, содержащий биоуголь и техногенные компоненты, отличающийся тем, что дополнительно в качестве адсорбента используют цеолиты и биогумус, полученный из отработанных блоков вешенки обыкновенной (*Pleurotus ostreatus*), а техногенные компоненты представлены отходами рудообогатения оловосодержащего в количестве 60% (Патент № 2707030).

На примере одного из представленного выше технологического решения проблемы пылеподавления на поверхности хвостохранилища, рассмотрим наиболее эффективное:

Исследовалось действие микоризных препаратов в оранжерее и производственных условиях. Нами разработан следующий состав для пылеподавления на поверхности хвостохранилища: биоуголь – 30%, цеолиты – 5%, биогумус – 5%, пылящие отходы рудообогащения оловосодержащего сырья, стабилизированные в естественных условиях более 20 лет – 60%. Причем биогумус получен из отработанных блоков вешенки обыкновенной (*Pleurotus ostreatus*). Оптимальная доза подобрана опытным путем, исходя из санитарно-экологических свойств субстрата и достижения наивысшей продуктивности создаваемого фитоценоза на поверхности хвостохранилища. В качестве субстрата применялись пылящие токсичные отходы переработки оловорудного сырья из хвостохранилища “Высокогорское” закрытого Хрустальненского горно-обоготительного комбината (Приморский край). В емкости (в девятикратной повторности) с токсичными отходами добавлялся отработанный субстрат с культивированным штаммом базидиальных грибов *Pleurotus ostreatus* – вешенки обыкновенной в количестве 4% от общего веса грунта. Высевались семена бобово-злаковой травосмеси: тимофеевки луговой (норма высева 25 кг/га) и клевера красного – (норма высева 15 кг/га), а также листовенницы даурской. Перед посевом определена их всхожесть. В качестве контроля использованы пылящие отходы переработки минерального сырья хвостохранилища “Высокогорское” (первый вариант), рис. 1. В этом варианте предлагаемый состав не был внесен. Здесь всходы не появились. Во втором варианте (рис. 2) в исследуемый состав, состоящий из биоугля (30%), цеолитов (5%), биогумуса (5%) и отходов рудообогащения (60%) высевались семена бобово-злаковой травосмеси. Состояние растений во втором варианте оказалось удовлетворительным. В третий вариант (рис. 3) внесен тот же состав: биоуголь (30%), цеолиты (5%), биогумус (5%) и отходы рудообогащения (60%) и произведен посев семян листовенницы. Состояние сеянцев листовенницы, как выяснилось, было удовлетворительным.



Рис. 2. Вариант 2 (отходы рудообогащения + состав. Произведен посев семян бобово-злаковой травосмеси)

В течение всего эксперимента проводился учет всходов по стадиям: проросшее семячко, ключка, всход с семечком, всход без семечка. Жизнеспособность всходов определялась визуально с разделением на 3 категории: “здоровые”, “сомнительные” и “погибшие”. В конце эксперимента проведен отбор образцов субстрата, обработанного микоризным препаратом, и растительности на анализ содержания соединений тяжёлых металлов и мышьяка в исследуемых объектах.

Положительные результаты, полученные в оранжерее, позволили поставить эксперимент в производственных условиях (на поверхности хвостохранилища “Высокогорское”). Состояние поверхности хвостохранилища, обработанной микоризным препаратом, свидетельствовало о положительном действии отработанного субстрата с культивированным штаммом базидиальных грибов *Pleurotus ostreatus* – вешенки обыкновенной в количестве 4% от общего веса грунта. Осуществлен учет урожая бобово-злаковой травосмеси, он оказался равным 245 ц/га на сырую массу.

Успешное решение поставленной задачи обусловлено новым техническим результатом, состоящем в высокоэффективной активности предлагаемого состава для рекультивации поверхности

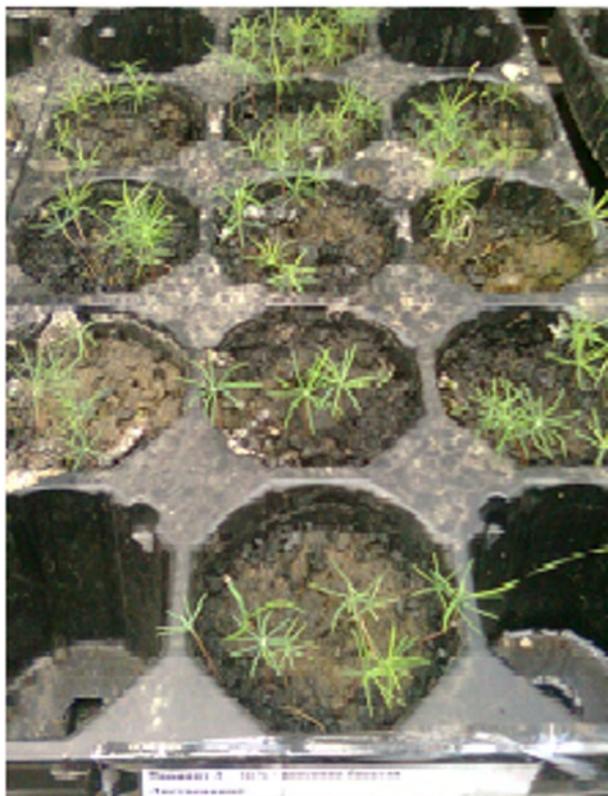


Рис. 3. Вариант 3 (отходы рудообогатения+ состав. Произведен посев семян лиственницы)

хвостохранилища и пылеподавления. Оно реализуется взаимодействием органического вещества биоугля и биогумуса, а также контролем содержания органического углерода.

Как показали наши исследования, предлагаемый состав способствует улучшению водно-физических свойств субстрата и содержит энергетически богатое органическое вещество. Установлено благоприятное влияние состава на формирование почвенной структуры, а также на рост и развитие растений (бобово-злаковой травосмеси и лиственницы).

По данным экспериментальных исследований, в варианте с внесением биоактиваторов содержится достаточное количество энергетических веществ в виде органического вещества (до 40% органического углерода) и питательных веществ, что способствует биологической переработке исследуемого субстрата. Кроме этого, происходит связывание соединений тяжелых металлов углеродом органического вещества и иммобилизация

основного количества соединений тяжелых металлов до неопасных пределов.

Таким образом, уменьшается уровень техногенного загрязнения воздушного бассейна, и, очевидно, почв, растительности, водных объектов и человека.

По окончании эксперимента и обработки результатов исследования, подана заявка на изобретение по разработке состава для снижения пылевой нагрузки на экосферу и рекультивации поверхности хвостохранилища. Получен Патент РФ № 2707030. В дальнейшем предполагается продолжить исследования по разработке метода лесной рекультивации с использованием потенциала биологических систем (биоремедиации) для пылеподавления.

ВЫВОДЫ

(а) Обобщен существующий опыт изучения проблемы совершенствования природоохранных технологий пылеподавления поверхности хвостохранилищ действующих и закрытых горных предприятий в России и за рубежом. В вопросах решения названной проблемы и применения принципов обеспечения экологической безопасности в недропользовании наиболее результативны принципы в этой сфере деятельности в Германии и США, где к рекультивации применены высокие стандарты и высокоэффективная система государственного контроля;

(б) Проанализированы современные технологии закрепления пылящих поверхностей хвостохранилищ закрытых горных предприятий в Российской Федерации и за рубежом. Исследователями установлено, что методы биоремедиации, предусматривающие использование потенциала биологических систем (ферментов, микроорганизмов, грибов, растений и др.), наиболее перспективны и экологически безопасны при проведении рекультивации. В России, в том числе в Дальневосточном федеральном округе, эта проблема практически не изучена;

(в) Даны предложения по совершенствованию технологий рекультивации пылеподавления на поверхности хвостохранилищ в границах влияния горных предприятий Дальневосточного

Федерального округа, новизна которых подтверждена Патентами РФ.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена за счет средств гранта Российского научного фонда (проект № 15-17-10016) и при финансовой поддержке РФФИ в рамках проекта № 18-35-00260.

ЛИТЕРАТУРА

- Вернадский, В.И., *Биосфера*, Москва: Мысль, 1967, 287 с.
- Александрова, В.Д., *Изучение смен растительного покрова*, В.Д. Александрова. М. Л.: Наука, 1964, с. 300.
- Сукачѳв, В.Н., Зонн, С.В., *Общие принципы и программа изучения типов леса*, Методические указания к изучению типов леса, Москва: Изд-во АН СССР, 1961, с. 9.
- Колесников, Б.П., Моторина, Л.В., *Методы изучения биогеоценозов в техногенных ландшафтах*, Программа и методика изучения техногенных биогеоценозов, Москва: Наука, 1978, с. 5.
- Куролап, С.А., Мамчик, Н.П., Клепиков, О.В., *Оценка риска для здоровья населения при техногенном загрязнении городской среды*, Воронеж: Воронежский гос. ун-т, 2006, 220 С.
- Бересневич, П.В., Кузьменко, П.К., Неженцева, Н.Г., *Охрана окружающей среды при эксплуатации хвостохранилища*, Москва: Недра, 1993, 128 С.
- Шилова, Н.И., Терехова, Э.Б., Лукьянец, А.И., *Растения и промышленная среда*, Свердловск, 1980, с. 131.
- Олейников, А.Г., Дурова, Р.А., *Растения и промышленная среда*, Свердловск, 1962, с. 65.
- Пикалова, Г.М., Левит, С.Я., *Оценка современного состояния территорий шламохранилищ предприятий Укрруды и задачи их рекультивации*, Совершенствование совместной (открыто-подземной) разработки рудных месторождений: Научн докл. республ. научно-техн. конф., Кривой Рог, 1984, с. 189.
- Таужнянская, З.А., *Стабилизация и рекультивация хвостохранилища за рубежом*, Москва: Цветметинформация, 1976, 22 С.
- Шилова, И.И., Логинова, Н.Б., *Растения и промышленная среда*, Свердловск, 1974, с. 45.
- Олейников, А.Г., Свирякин, Б.И., Стороженко, Н.Д., Дурова, Р.А., *Цветная металлургия*, 1988, № 3, с. 41.
- Helmut Meuser, *Soil Remediation and Rehabilitation: Treatment of Contaminated and Disturbed Land*. 2012. 408 p.
- Courtney, R., *Mine tailings composition in a historic site: implications for ecological restoration*, Environ Geochem Hlth, 2013, vol. 35, p.79.
- Courtney, R., Harrington, T., Byrne, K.A., *Ecol. Eng.* 2013, vol. 58. p. 63.
- Chang-Ho KangSoo, Ji OhYuJin Shin, Jae-Seong So, *Ecol. Eng.*, 2014, vol. 74. doi: 10.1016/j.eco-leng.2014.10.009.
- Bilal Mukhtar, Muhammad Malik, Suleman Hussain Shah, Ihtsham Liaqat, *Intern. J. App. Bio. and Forensics*, 2017, vol. 1(2), p.5.
- Cortez, H, Pingarron, J. Munoz, JA., Ballester, A., Blazquez, ML, Gonzalez, F., Garcia, C., Colo, O., *Bioremediation of soils contaminated with metalliferous mining wastes*. In: Plaza G (ed) Trends bioremediation phytoremediation. Research Signpost, 2010, p. 283.
- Magda, M. Aly., Nourah Alzahrani, Reda, H., Amashah, Samyah D. Jastaniah, *J. Pharm. and Biolog. Scien.*, 2018, vol. 13, Issue 6, Ver. I, p. 75.
- Bernard, E. Igiri, Stanley, I. R., Okoduwa, Grace, O. Idoko, Ebere, P. Akabuogu, Abraham, O. Adeyi, Ibe, K. Ejiogu, *J. Toxicology*, 2018, ID 2568038. doi: 10.1155/2018/2568038.
- Yan-de Jing, Zhenli He, Xiao-e Yang, *Journal of Zhejiang University SCIENCE B*, 2007, vol. 8(3), p.192. doi: 10.1631/jzus.2007. B0192/
- Шаркова, С.Ю., Куликова, Е.Г., *Отзывчивость микрофлоры на антропогенное воздействие*, Материалы научно-практической конференции, посвященной памяти профессора А.Ф. Блинохвотова, Пенза: ПГСХА, 2005, с.54.
- Зонн, С.В., *Изучение почвы как компонента биогеоценоза, Программа и методика биогеоценологических исследований*, Москва: Наука, 1974, с. 215.
- Иванова, Л.В., *Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал)*, 2015, с. 491.
- Иванов, В.В., Миронова, С.И., Кудинова, З.А., *Успехи современной науки*, 2017, Т. 2, № 12, с. 143.
- Баранник, Л.Д., *Экологическое обоснование и опыт лесной рекультивации техногенных территорий в Кузбассе*, Программа и методика изучения техногенных биогеоценозов, Москва: Наука, 1978, с. 159.
- Миронова, С.И., *Известия Самарского научного центра Российской академии наук*, 2012, Т. 14, № 1(6), с. 1497.
- Махонина, Г.И., *Экология и рекультивация техногенных ландшафтов*, Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1992, 305 С.
- Овчинников, В.А., *Растительность и промышленные загрязнения*, 1970, № 7, с. 90.

30. Иванов, В.В., *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*, 2013, № 8(1), с. 59.
31. *Способ рекультивации земель, нарушенных токсичными отходами, складированными в хвостохранилище, в условиях муссонного климата*, Крупская Л.Т., Майорова Л.П., Орлов А.М., Зверева В.П., Изотов Д.В., Морин В.А., Леоненко А.В., Голубев Д.А. Патент на изобретение RU 2486733 С1, 10.07.2013. Заявка № 2011145846/13 от 10.11.2011.
32. *Способ рекультивации поверхности хвостохранилища, содержащего токсичные отходы, с использованием фототрофных бактерий*, Крупская Л.Т., Кириенко О.А., Майорова Л.П., Голубев Д.А., Онищенко М.С., Патент на изобретение RU 2569582 С1, 27.11.2015. Заявка № 2014133339/13 от 12.08.2014.
33. *Состав пылеподавления и рекультивации поверхности хвостохранилища*, Крупская Л.Т., Леоненко Н.А., Голубев Д.А., Леоненко А.В., Патент на изобретение RU 2625469 С , 14.07.2017. Заявка № 2016122808 от 08.06.2016.
34. *Состав для пылеподавления для рекультивации поверхности хвостохранилища*, Крупская Л.Т., Растанина Н.К., Голубев Д.А., Филатова М.Ю., Патент на изобретение RU 2672453 с1, 14.11.2018. Заявка № 2017142896 от 07.12.2017.
35. *Состав для снижения пылевой нагрузки на экосферу и рекультивации поверхности хвостохранилища*, Крупская Л.Т., Ищенко Е.А., Голубев Д.А., Колобанов К.А., Растанина И.К., Патент на изобретение RU 2707030 С1, 21.11.2019. Заявка № 2019114495 от 13.05.2019.

Advances in Environmental Protection Technologies for Dust Suppression on Tailing Dump Surface of the Closed Tin Ore Enterprises

L. T. Krupskaya^{a,b*}, I. V. Shugalei^{c,**}, M. Yu. Filatova^{a,b}, K. A. Kolobanov^{a,b},
M. B. Bubnova^d, and Yu. G. Kocharyan^f

^a Pacific National University, Khabarovsk, 680035 Russia

^b Far East Forestry Research Institute, Khabarovsk, 680020 Russia

^c St. Petersburg State Technological Institute (Technical University), St. Petersburg, 190013 Russia

^d Mining Institute FEB RAS, Khabarovsk, 680000 Russia

^f Kamchatka State Technical University, Petropavlovsk-Kamchatsky, 683003 Russia

*e-mail: ecologia2010@yandex.ru; **e-mail: shugalei@mail.ru

Abstract—The article presents the results of many years of research on the problem of ensuring the environmental safety of tailing dumps of tin ore mining enterprises, the processing waste of which is a major threat to the environment. Modern domestic and foreign technologies of fixing dusty surfaces are analyzed. The state of tailing dumps of mining enterprises was studied. Technological solutions for improving the technology of recultivation of their surface are justified. On the basis of patent search and experimental studies, effective methods of dust suppression using bioremediation are proposed, the novelty of which is confirmed by Patents of the Russian Federation.

Keywords: reclamation, bioremediation, biological systems potential, dust suppression, hazard of mineral processing sulphidized waste, environmental safety, closed mining enterprises