

ФГБОУ ВПО
Тюменский государственный университет

на правах рукописи

Кремлева Татьяна Анатольевна

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ УСТОЙЧИВОСТИ ВОДНЫХ
СИСТЕМ К АНТРОПОГЕННЫМ НАГРУЗКАМ

Специальность: 25.00.09 Геохимия,
геохимические методы поисков полезных ископаемых

Диссертация на соискание ученой степени
доктора химических наук

Научный консультант: член-корреспондент РАН,
доктор биологических наук
Татьяна Ивановна Моисеенко

Москва – 2015

Оглавление

Введение.....	4
Глава 1. Объекты и методы исследования	11
1.1. Выбор объектов исследований	11
1.2. Методы химического анализа проб.....	18
1.3. Контроль качества результатов измерений	23
Глава 2. Характеристика химического состава вод малых озер Западной Сибири	32
2.1. Литологические и климатические особенности Западной Сибири.....	33
2.2. Химический состав вод озер различных природных зон.....	38
2.2.1. Основные ионы минерализации	38
2.2.2. Содержание в озерах биогенных элементов.....	51
2.2.3. Микроэлементы.....	58
2.3. Основные факторы формирования химического состава вод в Западной Сибири	70
2.4. Геохимическая классификация природных вод.....	78
2.5. Распределение и миграция элементов в природных водах	89
2.5.1 Особенности микроэлементного состава природных вод.....	89
2.5.2 Интенсивность водной миграции микроэлементов	104
Глава 3. Процессы закисления природных вод и оценка буферной емкости как критерия устойчивости (уязвимости) водоемов	109
3.1. Факторы закисления природных вод	109
3.1.1 Гумусовые кислоты природных вод.....	111
3.1.2 Карбонатная система природных вод	115
3.2. Способы оценки устойчивости водоемов в отношении процессов закисления	120
3.3. Расчет буферной емкости с учетом кислотно-основного равновесия в природных водах	123
3.4. Оценка кислотонейтрализующей способности и буферной емкости	129
3.5. Буферная емкость как критерий устойчивости (уязвимости) озер	142
Глава 4. Комплексообразующая способность вод как фактор устойчивости к загрязнению тяжелыми металлами	146
4.1. Комплексообразующая способность вод и механизмы связывания тяжелых металлов органическим веществом.....	147
4.1.1. Органическое вещество в природных водах	147
4.1.2. Комплексообразование в природных водах	150

4.1.3. Механизмы связывания металлов растворенным органическим веществом природных вод.....	151
4.2. Селективность связывания металлов органическим веществом.....	163
Глава 5. Биогеохимическая трансформация нефтяных углеводородов и устойчивость природных вод к загрязнению	172
5.1. Загрязнение водоемов Западной Сибири нефтяными углеводородами	174
5.2. Участие азота в биогеохимическом цикле углерода	183
5.3. Механизмы биогеохимической трансформации нефтяных углеводородов в природных водах	188
5.4. Оценка коэффициента превышения самоочищающей способности вод озер	193
Глава 6. Донные отложения как фактор самоочищения водоемов.....	200
6.1. Роль донных отложений в процессах самовосстановления озер.....	200
6.2. Характеристика микроэлементного состава донных отложений.....	204
6.2.1. Микроэлементный состав донных отложений различных природных зон.....	204
6.2.2. Сравнение среднего содержания микроэлементов с фоновыми значениями для донных отложений тундры и тайги	213
6.3. Аккумуляция нефтяных углеводородов донными отложениями и оценка коэффициента перегрузки их самоочищающей способности	216
Выводы	227
Список использованных источников.....	230
Приложение 1.....	256
Приложение 2.....	260

Введение

Актуальность проблемы

Исследования современного состояния вод суши и нормирования потока загрязнения в водные системы привлекают большое внимание научной общественности. Качество вод – это свойства вод, которые формируются в результате сложных биогеохимических процессов на водосборе и в водоеме. В настоящее время стало очевидным, что для предотвращения качественного истощения вод необходимы новые знания о путях миграции и круговороте антропогенно-привнесенных веществ, их поведении, изменении биогеохимических циклов, воздействии на организмы, популяции и сообщества. Для решения задач нормирования качества вод применяются разные подходы. Можно выделить подходы на уровне биосферных решений [Кондратьев, 1995]; геосистемных [Глазовская, 1988; Евсеев, Красовская, 1996; Садыков, 1998] и экосистемных [Израэль, 1984; Лукьяненко, 1987; Никаноров, 1990; Булгаков и др. 1995; Воробейчик и др. 1994; Левич, Терехин, 1997; Патин, 2005; Hokanson, 1992; Cairns, Pratt, 1989; Critical ..., 1994; Моисеенко, 1997; Моисеенко, 2005].

Однако большая часть рекомендаций по ограничению нагрузок разрабатывается, к сожалению, по какому либо одному фактору воздействия - будь то закисление, эвтрофирование, нефтяные углеводороды, компоненты радиоактивного или отдельные элементы и вещества токсичного загрязнения. Современный период характеризуется большим разнообразием антропогенно обусловленных явлений в природе, когда на живые организмы воздействует результирующая всех прямых и опосредованных эффектов комплексного загрязнения. Разработка критериев устойчивости природных систем – одна из ключевых задач в формировании системы экологической безопасности. Без предварительного анализа данных о химическом составе и отклике экосистем сложно предложить рациональные методы нормирования антропогенных нагрузок, особенно с учетом региональных особенностей.

Малые озера наиболее уязвимы по отношению к антропогенному загрязнению на уровне региональных и трансконтинентальных потоков и являются индикаторами экологического состояния территорий региона и природных зон. Решение проблемы имеет научную и практическую значимость для планирования и реализации природоохранной деятельности Западно-Сибирского региона, где интенсивная добыча нефти и газа предопределяет высокую антропогенную нагрузку и необходимость ее нормирования с учетом порога устойчивости природных экосистем. Решение современных экологических проблем и обеспечение экологической безопасности не может быть сведено только к очистке среды от контролируемых загрязнителей, малоотходным технологиям и ресурсосбережению. В настоящее время гидрогеохимия является научной основой решения экологических проблем, поскольку одной из основных задач современных экологических исследований является сохранение природных (поверхностных и подземных) вод с оптимальным для их использования составом.

Процесс самоочищения (самовосстановления), компенсирующий антропогенное воздействие, возможен лишь до определенного порогового уровня, при сохранении буферных свойств системы, высокой способности ее к инактивации и трансформации загрязняющих веществ. При превышении этого порога биота теряет способность стабилизировать окружающую среду и начинаются ее локальные и глобальные изменения. При условии нахождения или возвращения биоты в допороговое состояние, даже если антропогенное воздействие имело место в течение длительного времени, открываются широкие возможности сохранения качества вод при единственном условии - не допускать превышения допустимого порога возмущения естественных биогеохимических процессов.

Цель работы: выявление закономерностей и особенностей формирования химического состава природных вод, миграции и взаимодействия элементов и их соединений в природных условиях и в условиях

воздействия нефтегазового комплекса и трансконтинентальных потоков; разработка критериев устойчивости водных систем к действию основных региональных факторов загрязнения: кислотообразующих веществ, нефтяных углеводородов и тяжелых металлов.

Задачи:

1. Обеспечение аналитической репрезентативности гидрохимических данных, полученных различными методами анализа, оценка качества результатов химического анализа.

2. Гидрохимическая характеристика поверхностных вод Западной Сибири по макро- и микрокомпонентному составу, по содержанию биогенных элементов и гумусовых веществ, установление региональных фоновых показателей химического состава вод различных природных зон.

3. Выявление основных факторов (климатических, географических, антропогенных) влияющих на процессы формирования химического состава вод и геохимическую миграцию элементов.

4. Разработка метода оценки буферной емкости природных вод как критерия устойчивости (уязвимости) природных водоемов к процессам закисления и комплексообразующей способности природных вод как фактора инактивации тяжелых металлов в природных водах.

5. Изучение процессов биогеохимической трансформации и аккумуляции нефтяных углеводородов и критериев допустимой перегрузки водоемов, способности их к самовосстановлению в условиях повышенной антропогенной нагрузки воздействия нефтегазового комплекса Западной Сибири.

Защищаемые положения:

1. Формирование химического состава вод определяется основными факторами: составом морских и континентальных песчано-глинистых отложений Западной Сибири, заболоченностью территорий, степенью

техногенного воздействия нефтегазового комплекса. На территории тундры и тайги состав вод характеризуется плавной изменчивостью, перекрыванием интегральных характеристик водной среды, состав вод лесостепной зоны значительно отличается от северных природных зон Западной Сибири. Обоснованы представления о региональном уровне содержания некоторых микроэлементов, концентрации которых близки к действующим значениям ПДК. В водах тундры, северной и средней тайги ЗС фоновое содержание ионов меди – 2.5, алюминия – 50, железа – 100-200 мкг/дм³; фоновое содержание ионов марганца в водах южной тайги и лесостепи составляет 50-100 мкг/дм³.

2. Согласно полученным данным по элементному составу и коэффициентам водной миграции более 60 микроэлементов установлено, что воды суши Западной Сибири обогащены элементами N, Ca, Na, Sr, Re, B, As, Mo, Sb, Cd, Ag, W, Bi, Cu, обеднены Si, Al, Be, K, Ti, Th, Ba. Общей закономерностью для большинства водоемов является повышенная миграция таких элементов, как Bi, Mo, As, U, Sb, Cd, Ag, Se, Re, что обусловлено, преимущественно, антропогенными потоками в глобальном масштабе и природным подкислением вод.

3. Воды озер таежной зоны имеют повышенную кислотность и потенциально уязвимы к закислению. Критерием устойчивости (уязвимости) вод озер является буферная емкость, рассчитанная с учетом равновесных концентраций кислотно-основных компонентов водных систем (карбонатной и гумусовой). Критическое значение суммарной буферной емкости составляет 10-15 мкэкв/дм³, в зоне северной и средней тайги Западной Сибири около 15% озер находится в критическом состоянии по отношению к кислотообразующим веществам. Повышенная кислотность и высокое содержание гумусовых кислот обуславливают повышенное содержание в водоемах северной и средней тайги железа и алюминия.

4. Содержание нефтяных углеводородов (нефтепродуктов) в воде определяется совокупностью факторов, влияющих на эффективность процессов

биохимической трансформации углеводов в водоеме. Природно-климатические условия северных природных зон благоприятны для процесса гумификации, а южных природных зон – процесса минерализации органических веществ. Критерием допустимой перегрузки водной экосистемы является соотношение концентраций нефтяных углеводов и органического углерода в воде $C_{\text{НП}}/C_{\text{ОРГ}}=0.3\%$.

5. Первичное очищение природных вод происходит путем аккумуляции нефтяных углеводов донными отложениями. Способность донных отложений к аккумуляции связана с содержанием в них органического вещества. Критерием допустимой перегрузки водной экосистемы является соотношение концентраций нефтяных углеводов и органического углерода в донном отложении $C_{\text{НП}}/C_{\text{ОРГ}}=0.26\%$.

Научная новизна

На основе впервые проведенного широкомасштабного исследования малых озер Западной Сибири вдоль трансекты «Север-Юг» изучены закономерности формирования химического состава вод малых озер в различных природно-климатических зонах (от тундры до лесостепи), с применением современных аналитических методик определения химического состава вод, отвечающих требованиям международных стандартов. Выявлены особенности геохимической миграции элементов в природных водах озер Западной Сибири. Показана сопряженная миграция железа и алюминия, других элементов, проявляющих сходное поведение при выветривании и выщелачивании из почв и минеральных образований (подгруппа хрома, актиноиды, лантаноиды, свинец и сопутствующие ему Sb, Cd, Zn, Cu, Al). Проведен сравнительный анализ относительного содержания более 60 микроэлементов по природным зонам, дана характеристика процессов их рассеивания и концентрирования в природных водах. Показано, что воды суши Западной Сибири обогащены элементами N, Ca, Na, Sr, Re, B, As, Mo, Sb, Cd, Ag, W, Bi, Cu, обеднены Si, Al, Be, K, Ti, Th, Ba.

Разработан новый способ оценки буферной емкости по содержанию органических и минеральных форм углерода, определены критические значения общей буферной емкости (10-15 мкэкв/дм³). Выявлены наиболее уязвимые к закислению природные объекты, сосредоточенные, в основном, в зоне средней тайги Западной Сибири. Предложен механизм инактивации тяжелых металлов гумусовыми веществами природных вод, основанный на представлении о полифункциональном строении природных макромолекул гумусовых кислот. Определены количественные характеристики процесса связывания тяжелых металлов растворенным органическим веществом, позволяющие оценивать содержание связанных и свободных форм микроэлементов, что в значительной степени определяет их токсичность. Обоснованы представления о региональном уровне содержания некоторых микроэлементов, концентрации которых близки к действующим значениям ПДК. В водах тундры, северной и средней тайги ЗС фоновое содержание ионов меди – 2.5, алюминия – 50, железа – 100-200 мкг/дм³; фоновое содержание ионов марганца в водах южной тайги и лесостепи составляет 50-100 мкг/дм³.

Установлено, что совместная биогеохимическая трансформация нефтяных углеводородов и нитратов приводит к образованию гумусовых веществ, элементный состав которых соответствует природным. Природно-климатические условия северных природных зон благоприятны для процесса гумификации, а южных природных зон – процесса минерализации органических веществ малых озер. В качестве критерия оценки самоочищающей способности водоема впервые предложено использовать соотношение концентраций нефтепродуктов и органического углерода ($C_{НП}/C_{орг}$) в воде и донных отложениях.

Научная новизна поставленной задачи основана на новом подходе к оценке экологического состояния водоемов, согласно которому оно определяется концентрационным состоянием положения химического равновесия реакций химического и биогеохимического взаимодействия загрязняющих веществ с химическими компонентами среды. Степень отклонения химического состава вод и донных отложений от значений для

фоновых водоемов в соответствующих природно-климатических условиях зависит от уровня загрязнения. Экстремальное изменение ряда физико-химических показателей, содержания биогенных элементов или соотношения их форм может достигать критических значений, являющихся пороговыми для существования биоты, и определяет достижение порога устойчивости экосистемы.

Практическая значимость

Представленные в работе результаты исследований являются базовыми для количественной оценки техногенного воздействия на водные объекты. Полученные в работе данные по химическому составу природных вод малых озер различных природных зон Западной Сибири могут быть использованы департаментами охраны окружающей среды субъектов Тюменской, Томской и Новосибирской областей в качестве фоновых при оценке антропогенного влияния и уровня загрязнения водных экосистем. Эти результаты рекомендуются для разработки региональных нормативов по расчету объемов воды при сбросе загрязняющих веществ, по допустимым критическим нагрузкам в отношении кислотообразующих веществ, нефтяных углеводородов для соответствующих подразделениях госорганов, отвечающих за выполнение экологических нормативов. Предложенные критерии самоочищающей способности и устойчивости водных экосистем необходимы при планировании природоохранной деятельности с учетом региональной специфики природоохранных подразделений областей Западной Сибири.

Методологические аспекты проведенных исследований используются в курсах «Гидрохимия», «Оценка качества вод и нормирование загрязнений», «Геохимия окружающей среды» направления Химия (профиль подготовки «Химия окружающей среды, химическая экспертиза и экологическая безопасность» в Тюменском государственном университете и рекомендуются для внедрения в соответствующие учебные программы других университетов УрФО (ТюмГНГУ, УрФУ).

Глава 1. Объекты и методы исследования

1.1. Выбор объектов исследований

В основу работы легло обобщение результатов исследований химического состава около 200 малых озер на территории Западной Сибири (ЗС) от зон тундры (п-ова Гыдан и Ямал) до степной зоны на юге Тюменской области, проведенных в 2011-2013г. по единой методической схеме [Комплексное ... Часть 1. 2011; Моисеенко, Гашкина, 2010]. Территория Тюменской области находится в зонах тундры, лесотундры, тайги (с подзональным подразделением) и лесостепи. В исследования включались озера, как неподверженные каким-либо прямым источникам загрязнения, так и находящиеся вблизи месторождений, площадь водного зеркала которых не более 20 км². Основным принципом выбора озер, на которых проводились исследовательские работы, был принцип соблюдения охвата всех природных зон региона. В рамках исследований 2011 г. в каждой из природных зон были выбраны озера, подвергающиеся наименьшему воздействию со стороны хозяйственной деятельности человека [Отчет ..., 2011]. В 2012 г. точки отбора проб были спланированы в зонах северной и средней тайги (территория Ханты-Мансийского округа Тюменской области), где расположены основные нефтегазовые месторождения региона [Отчет ..., 2012]. В итоге, распределение проб по природным зонам выглядит следующим образом: 2011 г – 48 проб из озер тундры и лесотундры, 27 проб – северо-таёжных озёр, 36 проб – средне-таёжных озёр, 11 проб из озёр южной тайги, 11 проб из лесостепных озер. В 2012 г. обобрано 8 проб из озер северной тайги и 37 проб – озера средней тайги.

В пределах Западной Сибири можно выделить несколько крупных водосборных бассейнов. Большая часть исследуемой территории относится к Обь-Иртышскому бассейну, на севере Тюменской области к нему добавляются водосборные бассейны рек Надым, Пур и Таз, в пределах полуостровов Ямал, Гыдан и Тазовский территория занята водосборами мелких рек, впадающих в Карское море или его заливы (рис. 1.1). В Западной Сибири широкое развитие

имеют малые водосборы, питание которых, в основном, определяется атмосферными осадками, выпадающими на зеркало в виде дождя и снега, поверхностного и подземного (грунтового) притока с водосбора. В районах распространения многолетнемерзлых грунтов грунтовое питание имеет подчиненное значение. В лесной зоне, кроме этого, на гидрохимический состав озерных вод оказывает значительное влияние сток из окружающих болот и лесов [Ресурсы ..., 1973]. Общее распределение элементов водного баланса того или иного озера зависит от зональных особенностей, прежде всего испарения и наличия поверхностного или подземного стока. Соответственно, в условиях аэротехногенной нагрузки на водосборы, формирование качества вод озер автономных ландшафтов будет отличным по отношению к крупным кумулятивным водоемам.

Основные данные по морфометрии озер Западной Сибири содержатся в [Атлас ..., 1971.; Водопьянова, 1982; Белецкая, 1982; Лезин, Тюлькова, 1994]. Наиболее хорошо изучена в морфометрическом отношении южная и средняя части Западной Сибири. Северные районы в этом отношении изучены заметно слабее.

По данным работы [Водопьянова, 1982, с. 62-72] в пределах южных равнин Западной Сибири, располагается 15894 озера. Размеры водоемов колеблются от нескольких гектаров до почти 2000 км². Озера систематизированы по площадям их водной поверхности на следующие группы (км²): очень малые - до 1 (включительно), малые (от 1.1 до 10.1), средние (от 10.1 до 100.1), большие (от 100.1 до 500.1), очень большие (свыше 500.0).

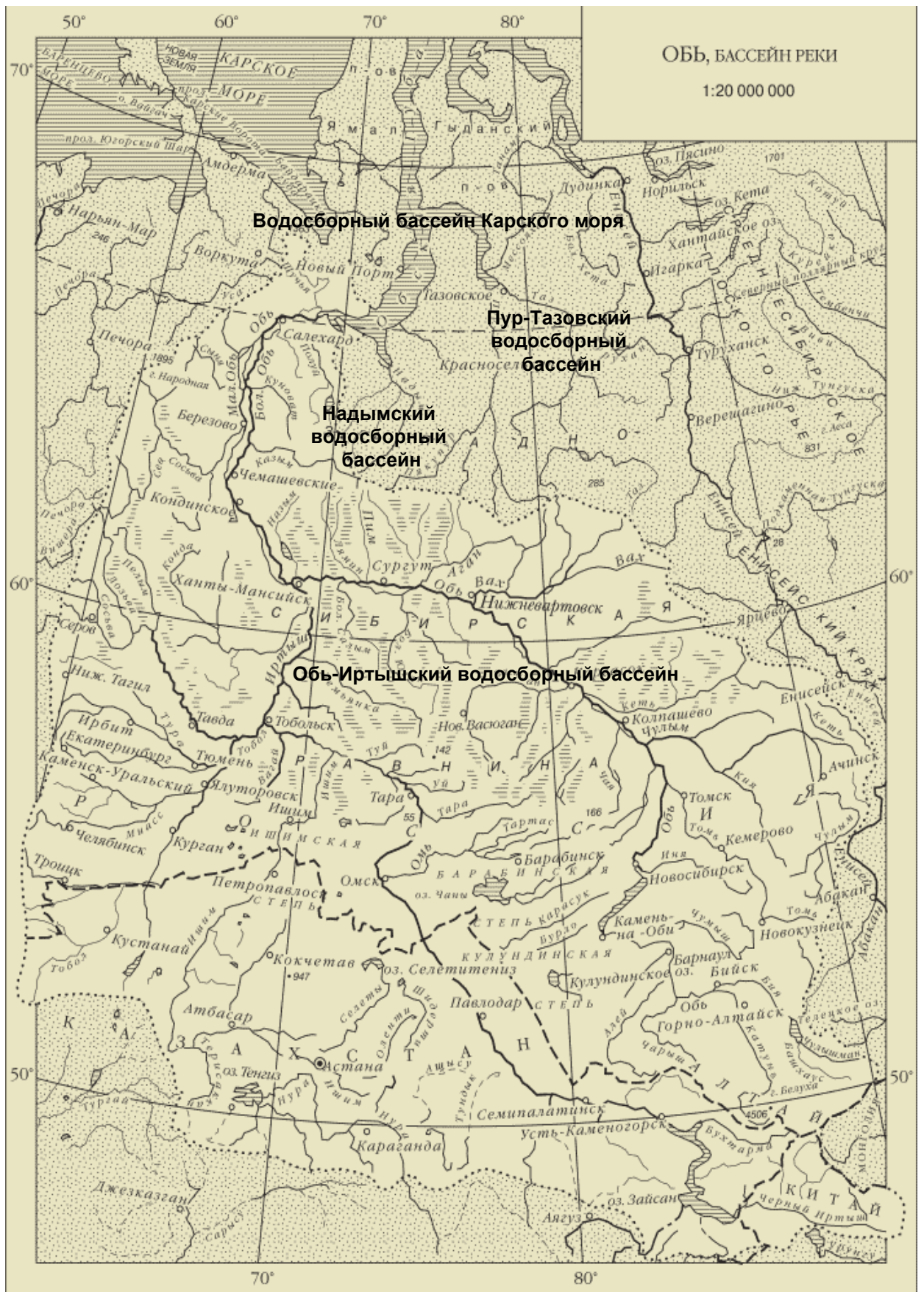


Рис. 1. 1. Водосборные бассейны на территории Западной Сибири.

В пределах южных равнин Западной Сибири наиболее многочисленны очень малые озера. По количеству они составляют 82.3% (13089), а по площади 19.3% (4685 км²). Менее распространены малые озера - 16% (2544), на их долю приходится 29.8% (7204 км²) поверхности всех озер. Основные скопления озер и площадей их водной поверхности сосредоточены в лесостепи, самые незначительные – в лесной зоне. Причина такой неравномерности в их размещении связана с климатическими условиями и, прежде всего, с распределением атмосферных осадков, новейшей геологической историей и современными рельефообразующими процессами. Ведущим из них является заболачивание.

Огромная территория Среднего Приобья, охватывающая фактически большую часть площади средней части Западной Сибири, характеризуется, по данным указанных выше авторов, обилием озер разной величины, которые очень неравномерно размещены на сильно заболоченной территории. Общее количество водоемов в этом районе 200 987. Наибольшее количество озер расположено в правобережной части водосбора (93%), в левобережной части – 7%. Преобладают водоемы с площадью зеркала менее 1 км² (около 99%). Озер с площадью зеркала более 10 км² насчитывается около 100. Только одно озеро (Тормэмтор) имеет площадь зеркала более 100 км². Большинство озер являются внутриболотными. На их долю приходится в различных бассейнах рек от 85 до 97% от общего количества озер. Остальные озера расположены на суходолах. По отдельным водосборам озерность варьирует от 1.0% (р. Б.Юган) до 23% (р. Тромъеган). В среднем она составляет 6.3%. Наибольшая озерность наблюдается на правобережных притоках р. Обь. Расположение внутриболотных озер относительно речной сети в бассейнах рек Лямина, Пима, Тромъегана, Агана, северных притоков Ваха очень однообразно. Они распространены по всем заболоченным водоразделам, при этом центральные части речных водоразделов заняты наиболее крупными озерами, главным образом округлой формы. По мере продвижения от водораздельных

пространств к руслам рек размер озер уменьшается, а очертания озер приобретают вытянутую форму. Вблизи рек вытянутость озер увеличивается, при этом линии длины таких озер принимают хорошо выраженную перпендикулярную ориентировку направления движения фильтрационных вод с болот. В связи с большой однотипностью озер, выбор ключевых участков в пределах Среднего Приобья, несколько упрощается, несмотря на общее большое количество озер.

В пределах северной половины Западно-Сибирской равнины, севернее Сибирских Увалов, морфометрические особенности озер детально изучены Н.П. Белецкой [Белецкая, 1982] только на ключевых участках различных генетических типов равнин (морской, ледниковой, водно-ледниковой, аллювиальной аккумуляции), обладающих повышенной озерностью.

В пределах морского типа равнин выделено четыре ключевых участка (Северо-Ямальский, Западно-Гыданский, Хадуттейский, Нижнетазовский). В их пределах находится 1652 озера. Из них в группу до 1 км² (0.5-0.9 км² площади водного зеркала входят 51.8% (857) озер. В группу 1-5.0 км² (группы 1.0-1.9; 2.0-2.9; 3.0-3.9; 4.0-4.9 км²) входят 764 озера (46.3%). В группу 5.1-10.0 км² (5.0-5.9; 6.0-6.9; 7.0-7.9; 8.0-8.9; 9.0-9.9 км²) входят 26 озер (1.5%). Группа 10.1-50.0 км² (группы 10.0-14.9; 15.0-19.9; 20.0-50.0) включает 4 озера (0.3%). В группу с площадью водного зеркала более 50.0 км² входит 1 озеро (0.1%).

В пределах ледниково-аккумулятивного типа равнин выделено четыре ключевых участка (Таз-Енисейский I, Таз-Енисейский II, Танамский, Южно-Ямальский). В их пределах находятся 1828 озер. Из них в группу до 1 км² площади водного зеркала входят 54.4% (1001) озер. В группу 1-5.0 км² входят 787 озер (42.9%). В группу 5.1-10.0 км² входят 26 озер (1.4%). Группа 10.1-50.0 км² включает 21 озеро (1.15%). В группу с площадью водного зеркала более 50.0 км² входят 3 озера (0.15%).

В пределах аллювиальных равнин выделен один (Обский) ключевой участок. В его пределах находятся 320 озер. Из них в группу до 1 км² площади

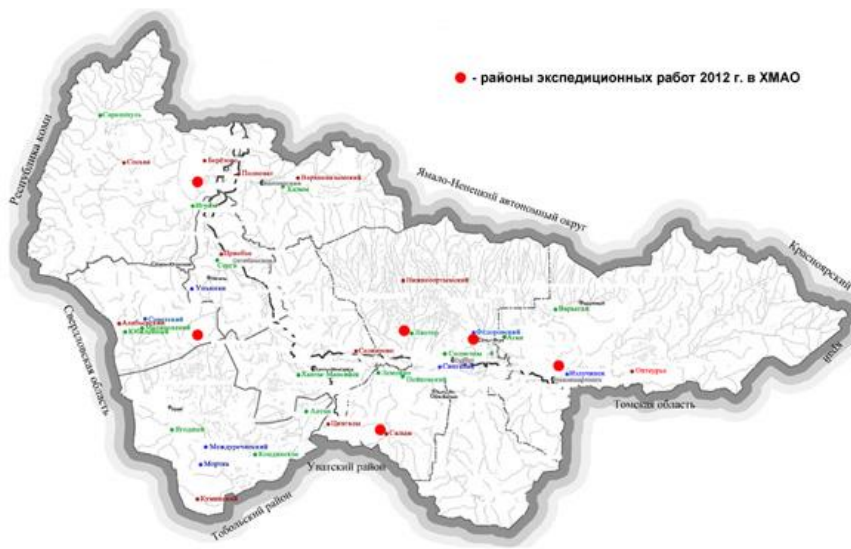
водного зеркала входят 119 (37%) озер. В группу 1-5.0 км² входят 146 озер (45.2%). В группу 5.1-10.0 км² входят 34 озера (10.7%). Группа 10.1-50.0 км² включает 19 озер (6.1%). В группу с площадью водного зеркала более 50.0 км² входят 3 озера (1.0%).

Естественно, что на такой большой территории сложно провести обследования тысяч озер, которые расположены в регионе. Поэтому были выбраны ключевые регионы во всех природных зонах Западной Сибири. Количество озер, которые были включены в обследование, зависело от их значимости, принадлежности к классу размерности (по площади водного зеркала, км²).

При планировании точек отбора проб была выбрана группа малых пресных озер (от 1.1 до 20.1 км²), как наиболее представленная среди всех групп, где возможна репрезентативная выборка. Далее были использованы два основных принципа: 1) относительно равномерное распределение по площади региона в пределах основных природных зон и 2) максимальная транспортная доступность (преимущественно автомобильным транспортом). Результаты выбора точек отражены на рисунке 1.2. В каждой точке исследовано около 5 озер. Все озера, отбор проб в которых был произведен в 2011г, находятся на территории, без явного влияния на их водосборы локальных или региональных антропогенных факторов, связанных с загрязнением вод. На территории северной и средней тайги (отбор проб 2012 г) пробы отбирали из озер, находящихся вблизи месторождений, но не подверженных прямому попаданию каких-либо производственных стоков.



а



б

Рис. 1. 2. Карта-схема мест отбора проб воды и донных отложений: а) места отбора проб в 2011 г, б) места отбора проб в 2012 г.

1.2. Методы химического анализа проб

В исследованиях изменений химического состава вод, связанных с выявлением влияния глобальных изменений окружающей среды и аэротехногенного загрязнения водосборов, важны единые принципы и методы исследований, а также точность аналитических измерений. Отбор проб воды из озер осуществлялся с поверхности (0.5 м) озера или стока из озера в период с конца августа (озера тундры и лесотундры) до конца октября (южные районы) с использованием воздушных вертолетных и наземных маршрутов. Пробы помещались в специальные контейнеры и транспортировались в сжатые сроки в лабораторию.

Определение химического состава вод выполняли по единым методикам в лаборатории Тюменского университета и лаборатории ГЕОХИ РАН. Аналитическая программа работ включала в себя определение рН, электропроводности (χ), содержания ионов: Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , NH_4^+ , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , щелочности (Alk), цветности (Цв), перманганатной окисляемости, содержания органических и минеральных форм углерода ($\text{C}_{\text{орг}}$, ТОС и $\text{C}_{\text{мин}}$, ТИС), общего азота (TN_b), общего фосфора (TP), кремния Si, микроэлементов (Al, Fe, Mn, Cr, Cu, Ni, Zn, Cd, Co, Sr, Pb и др.), нефтяных углеводородов (нефтепродуктов). Верификация аналитических методов и результатов определения химического состава вод осуществлялась по единой системе стандартных растворов при постоянном внутрилабораторном контроле. Нормативные документы, согласно которым проводили анализ, приведены в приложении 1.

Методы определения химического состава вод

Химико-аналитические работы проводились в стационарных условиях. Определение вышеперечисленных показателей осуществляли следующими методами:

- рН - потенциометрическим методом, со стеклянным электродом, (иономер И-130.М);

- электропроводность при 20°C – кондуктометрическим методом, (кондуктометр Анион 4100);
- цветность – спектрофотометрическим методом, по хром-кобальтовой шкале цветности при длине волны 380 нм (спектрофотометр UNICO);
- определение общего углерода и неорганического углерода ($C_{\text{общ}}$, ТС и $C_{\text{мин}}$, ТИС), общего азота ($N_{\text{общ}}$, TN_b – методом элементного анализа (vario TOC, Elementar), по разнице между общим и неорганическим углеродом рассчитывали общий органический углерод ($C_{\text{орг}}$, ТОС);
- фосфор общий ($P_{\text{общ}}$, TP) – разложением персульфатом калия в кислой среде, с последующим спектрофотометрическим определением голубого фосфорно-молибденового комплекса при длине волны 882 нм, (спектрофотометр UNICO);
- кремний – спектрофотометрическим методом, в виде синей (восстановленной) формы молибдокремниевой кислоты, при длине волны 815 нм (спектрофотометр UNICO);
- общую щелочность (Alk) – потенциометрическим титрованием по методу Грана со стеклянным электродом, с использованием автоматического потенциометрического титратора АТП 02 (Аквилон);
- основные ионы минерализации (калий, натрий, кальций, магний, аммоний, сульфаты, хлориды, нитраты, нитриты, фосфаты, фториды) – методом ионной хроматографии (ионные хроматографы ICS-1100 и ICS-2100) с электролитической пробоподготовкой и генерированием элюента, т.е. с технологиями, разработанными для применения электролитически-генерируемых элюентов для всех видов изократического и градиентного разделения в ионной хроматографии с кондуктометрическим детектированием;
- концентрации микроэлементов (Sr, Al, Fe, Mn, Cr, Cu, Ni, Zn, Cd, Co, Pb) в отфильтрованных пробах воды определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией. Анализ проводили с помощью атомно-абсорбционного спектрометра нового поколения с

ксеноновой лампой непрерывного спектра ContrAA-700, Analytik Jena, Германия. Определение других микроэлементов (> 60 элементов) – проводили эмиссионным методом с индуктивно связанной плазмой на масс-спектрометре Элемент-2 в лаборатории ГЕОХИ РАН;

- содержание нефтепродуктов (НП) проводили ИК–спектрофотометрическим методом на ИК-Фурье-спектрофотометре ФСМ 1201 и флуориметрическим методом на спектрофлуориметре Shimadzu RF-5301РС. Для калибровки приборов использовали универсальную 6-компонентную калибровочную смесь. Расчет массовой концентрации нефтепродуктов производили по результатам измерений двумя методами в соответствии с приведенной ниже методикой.

Методика определения структурно-группового состава и массового содержания нефтепродуктов в питьевых и природных водах спектральными методами

Для коррекции результатов определения нефтепродуктов в натуральных образцах воды методом ИК-спектрометрии ($C_{ИК}$) (ПНД Ф 14.1:2:4.168-2000, 2004) и методом флуориметрии ($C_{Фл}$) (ПНД Ф 14.1:2:4.128-98, 2007) необходима информация о структурно-групповом составе применяемых модельных смесей [Алексеева, 1981; Бродский, 2002]. Согласно паспорту, ГСО 7554-99 для ИК-спектрометрии представляет собой трехкомпонентную смесь (ТКС), содержащую 75 мас.% алкильных и 25 мас. % арильных фрагментов. Структурно-групповой состав ГСО 7950-2001 для флуориметрии в его паспорте не прописан.

При проведении калибровки спектрофлуориметра по модельному нефтепродукту со структурно-групповым составом, аналогичным составу ТКС, становится возможным определение массового содержания алкильных компонентов ($X_{Алк}$) методом ИК-спектрометрии и массового содержания арильных компонентов ($X_{Ар}$) методом флуориметрии:

$$X_{Алк} = 0.75 \cdot C_{ик}, \quad (1.1)$$

$$X_{Ar} = 0.25 \cdot C_{фл}. \quad (1.2)$$

Соответственно, для расчета общего массового содержания нефтепродуктов в натуральных образцах ($X_{НП}$), массовой доли арильных фрагментов (α) и массовой доли алкильных фрагментов ($1-\alpha$) в составе НП можно использовать следующие уравнения:

$$X_{НП} = X_{Alk} + X_{Ar}, \quad (1.3)$$

$$\alpha = X_{Ar} / X_{НП} = 0,25 \cdot C_{фл} / X_{НП}, \quad (1.4)$$

$$1 - \alpha = X_{Alk} / X_{НП} = 0,75 \cdot C_{ик} / X_{НП}. \quad (1.5)$$

Необходимый модельный нефтепродукт со структурно-групповым составом, аналогичным составу ТКС, был разработан в Тюменском государственном университете авторами работы [Кудрявцев и др., 2011]. Предложена шестикомпонентная смесь углеводородов следующего состава: изооктан – 37.5 масс.%, гексадекан – 37.5 масс. %, бензол – 12.5 масс.%, бифенил – 1.0 масс.%, аценафтен – 9.0 масс. %, фенантрен – 2.5 масс.%. Содержание алкильных фрагментов в этой смеси составляет 75 масс. %, арильных фрагментов – 25 масс.%. Модельная смесь является универсальной, т.к. ее раствор в четыреххлористом углероде может быть использован для калибровки ИК-спектрометров, а разбавленный раствор в гексане – для калибровки флуориметров. Хорошее соответствие результатов измерений $C_{фл}$ в растворах нефтепродуктов (коэффициент корреляции $R^2 = 0.98$) при калибровках с использованием ГСО 7950-2001 на основе раствора турбинного масла ТП-22 и предлагаемой в работе [Кудрявцев и др., 2011] шестикомпонентной смеси, указывает на 25 масс.% содержание ароматических углеводородов в ГСО 7950-2001.

Таким образом, изучение структурно-группового состава НП возможно с применением трех модельных смесей УВ с одинаковым соотношением алканы/арены: ГСО 7554-99 (ТКС) для ИК-спектрофотометрии ($\nu = 3000-2800 \text{ см}^{-1}$), ГСО 7950-2001 для флуориметрии ($\lambda_{возб.} = 255 \text{ нм}$, $\lambda_{рег.} = 300\div 400 \text{ нм}$) и предложенной шестикомпонентной смеси.

При использовании ГСО 7554-99 (ТКС) для ИК-спектрофотометрии нормы погрешности определения массового содержания алкильных фрагментов: $X_{\text{Алк}} = 0.75 \cdot C_{\text{ИК}}$ будут соответствовать методикам ПНД Ф 14.1:2:4.168-2000 и ПНД Ф 14.1:2.62-96 (табл. 1.1).

Таблица 1. 1

Метрологические характеристики методики измерений массовой концентрации нефтепродуктов в питьевых, природных и очищенных сточных водах методом ИК-спектрофотометрии с применением концентратометров серии КН.–(М., 2012. ПНД Ф 14.1:2:4.168-2000; *- ПНД Ф 14.1:2.62-96).

Диапазон измерений, мг/дм ³	Показатель повторяемости, σ_r , %	Показатель воспроизводимости, σ_R , %	Показатель точности, $\pm\delta$ %
От 0.01 до 0.02 От 0.020 до 0.025 вкл.	- 12	- 24	50* 48
Свыше 0.025 до 0.10 вкл.	11	20	40
Свыше 0.10 до 2.0 вкл.	8	12	25

При использовании ГСО 7950-2001 для флуориметрии нормы погрешности определения массового содержания арильных фрагментов: $X_{\text{Аг}} = 0,25 \cdot C_{\text{Фл.}}$ будут соответствовать методике ПНД Ф 14.1:2:4.128-98 (табл. 1.2).

Таблица 1. 2

Метрологические характеристики методики выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах природной, питьевой и сточной воды флуориметрическим методом на анализаторе жидкости “Флюорат-02” (НПФ “Люмэкс, 2007. ПНД Ф 14.1:2:4.128-98)

Диапазоны измерения концентраций НП, мг/дм ³	Показатель точности, $\pm\delta$ %
От 0.005 до 0.01 вкл.	65
Св. 0.01 до 0.5 вкл.	40
Св. 0.5 до 50.0 вкл.	25

Общее массовое содержание НП: $X_{\text{НП}} = X_{\text{Алк}} + X_{\text{Аг}}$ рассчитывается как сумма двух величин с известными погрешностями:

$$y = x_1 + x_2, \text{ где } x_1 = x_1^* \pm \Delta x_1^* \text{ и } x_2 = x_2^* \pm \Delta x_2^*$$

Для абсолютной погрешности Δy^* получаем выражение: $\Delta y^* = \Delta x_1^* + \Delta x_2^*$. Относительная погрешность суммы вычисляется по формуле:

$$\delta y^* = \frac{\Delta y^*}{y^*} = \frac{\Delta x_1^* + \Delta x_2^*}{x_1^* + x_2^*} = \frac{(\delta x_1^*) \cdot x_1^* + (\delta x_2^*) \cdot x_2^*}{x_1^* + x_2^*}$$

Результаты расчетов представлены в табл. 1.3.

Таблица 1.3

Метрологические характеристики комбинированной методики определения структурно-группового состава и массового содержания нефтепродуктов в питьевых, природных и очищенных сточных водах спектральными методами

Диапазон измерений, мг/дм ³	Показатель точности, $\pm\delta$ %
От 0.015 до 0.03 вкл.	52
Св. 0.03 до 0.2 вкл.	40
Св. 0.2 до 2.0 вкл.	25

1.3. Контроль качества результатов измерений

Для контроля качества определения содержания главных ионов использовали принцип электронейтральности (оценка баланса катионов и анионов) с учетом концентрации анионов органических кислот A^- . Концентрацию A^- рассчитывали по содержанию органического углерода ($C_{\text{орг}}$, TOC) [Oliver B.G. et. al., 1983]. Разница между суммой катионов и суммой

анионов не должна превышать 5-10%. Другой способ оценки качества полученных результатов – это сравнение измеренной электропроводности с электропроводностью, рассчитанной по табличным значениям подвижностей главных ионов [Wathne, Mosello, 1998].

Кроме этого было проведено сравнение результатов химического анализа, полученных разными методами. Сравнивали результаты определения кальция, натрия, магния и калия методами ионной хроматографии и ICP-MS, кремния, фосфора – методом спектрофотометрии и ICP-MS, органического углерода – методом элементного анализа и по перманганатной окисляемости, неорганического углерода (элементный анализ) и щелочности (потенциометрическое титрование), сульфатов – методом ионной хроматографии и серы – ICP-MS.

Корреляции между концентрациями компонентов природных вод, полученных разными методами анализа, приведены на графиках и затем данные в виде уравнений линейной регрессии обобщены в таблице 1.4. Следует отметить высокую сходимость результатов во всем диапазоне концентраций, из всей выборки были удалены 3-4 точки, как правило, соответствующие высоким концентрациям ионов, где для получения результатов методом эмиссионного анализа использовали разбавление в 1000 и более раз, чем и обусловлено полученное расхождение. В дальнейшем в работе приводятся данные по ионному составу, полученные методом ионной хроматографии.

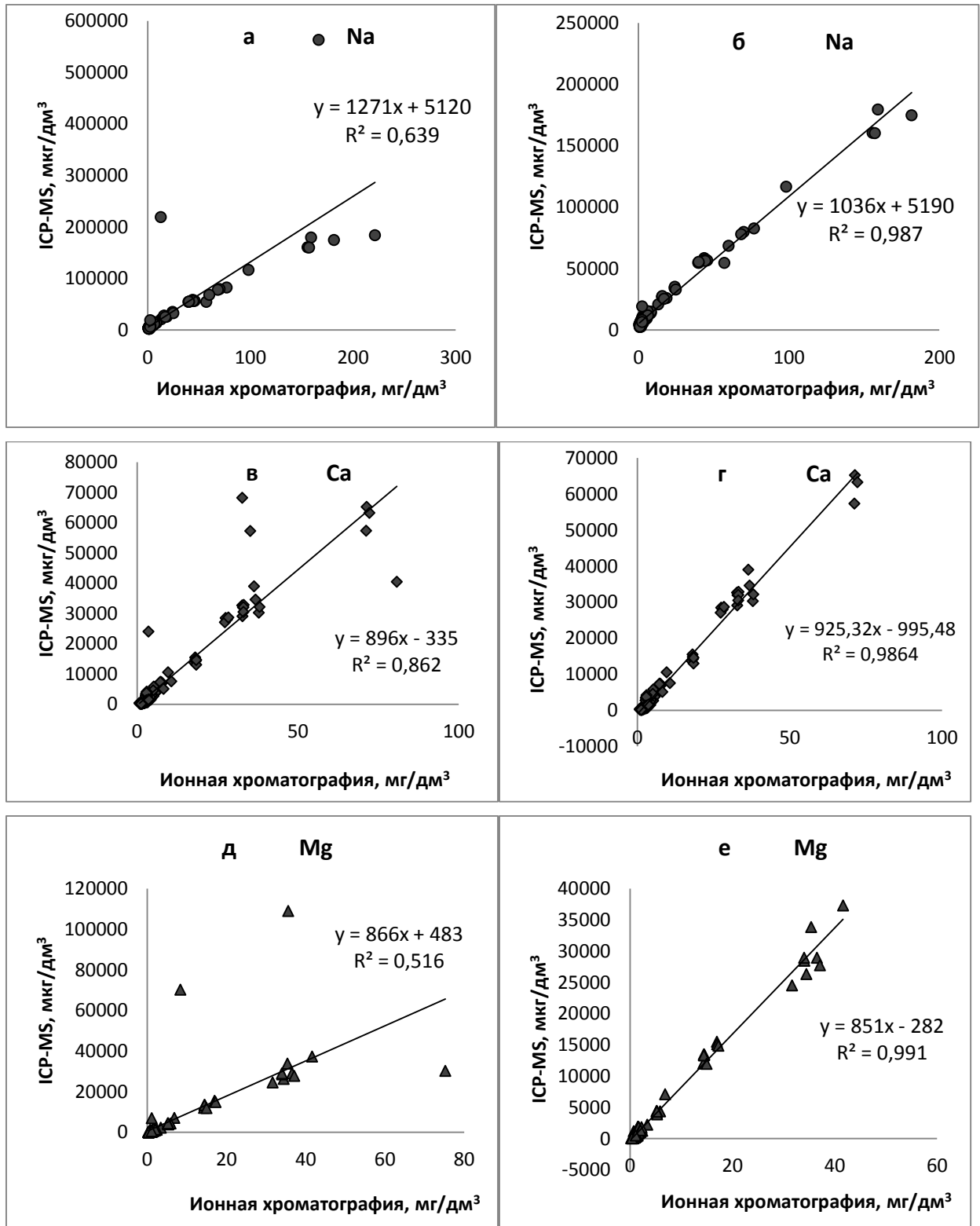


Рис. 1. 3. Корреляция между данными по составу вод, определенными методом ионной хроматографии и ICP-MS:

- а) натрий, все точки, б) натрий, удалены три точки;
- в) кальций, все точки, г) кальций, удалены четыре точки;
- д) магний, все точки, е) магний, удалены три точки;

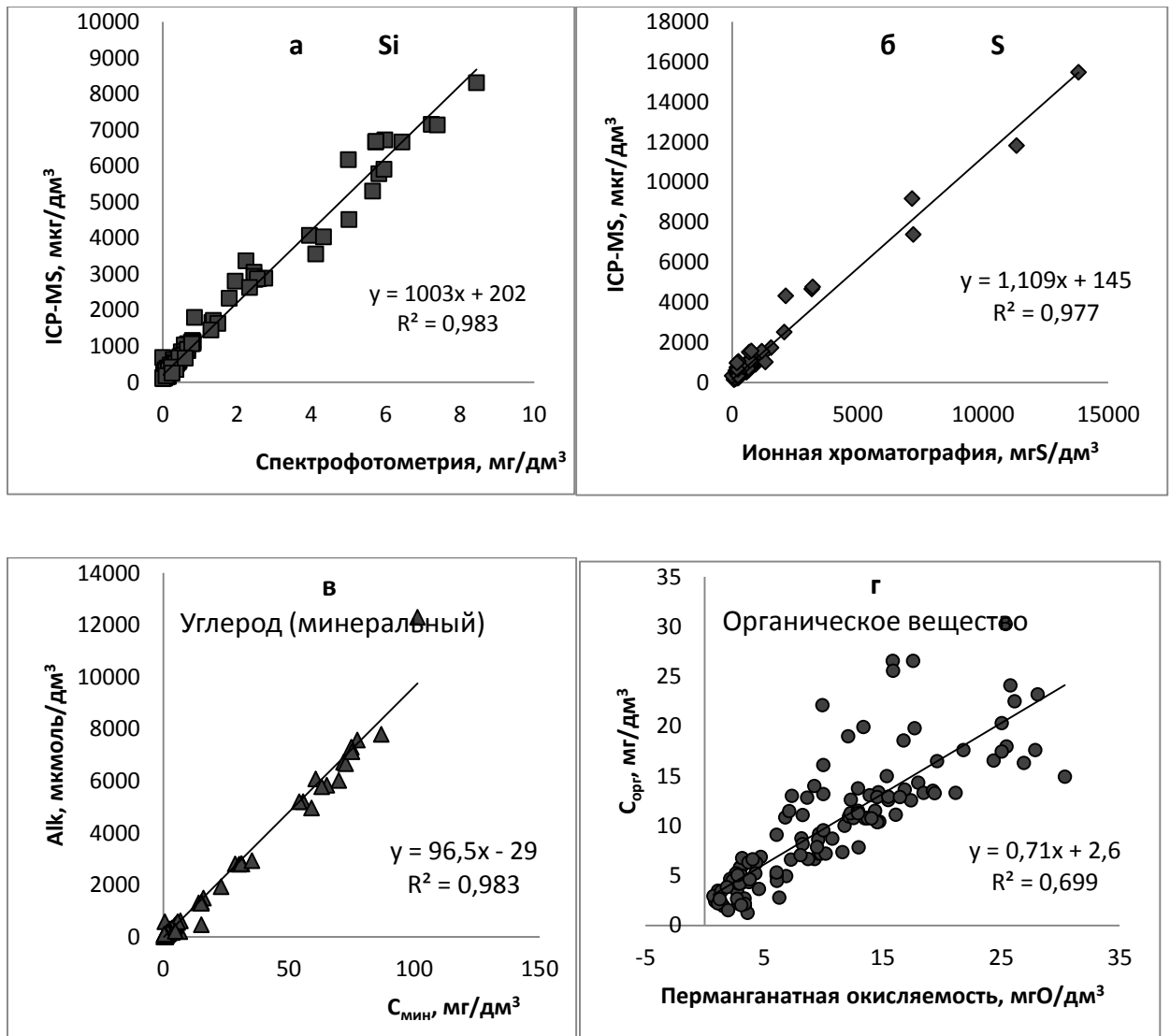


Рис. 1. 4. Корреляция между данными по составу вод, определенными разными методами:

- а) кремний, метод ICP-MS и спектрофотометрии, все точки;
- б) сера, метод ICP-MS и ионной хроматографии, удалена одна точка;
- в) углерод неорганический, метод потенциометрического титрования (щелочность, Alk) и элементного анализа ($C_{мин}$), все точки;
- г) углерод органический, метод элементного анализа (ТОС), и перманганатная окисляемость, все точки.

Таблица 1. 4

Корреляции между концентрациями ионов (элементов), определенными с помощью разных методов анализа

Показатель	Методы анализа	Уравнение линейной регрессии	R ²
Натрий	Ионная хроматография (мг/л), ICP-MS(мкг/л)	$y = 1036x + 5190$	0.987
Кальций	Ионная хроматография (мг/л), ICP-MS(мкг/л)	$y = 925x - 995$	0.986
Магний	Ионная хроматография (мг/л), ICP-MS(мкг/л)	$y = 851x - 282$	0.991
Калий	Ионная хроматография (мг/л), ICP-MS(мкг/л)	$y = 1022x - 381$	0.976
Сера	Ионная хроматография: сульфаты (мкгS/л), ICP-MS(мкг/л)	$y = 1.11x + 145$	0.977
Кремний	Фотометрия (мг/л), ICP-MS(мкг/л)	$y = 1003x + 202$	0.983
Углерод	Элементный анализ (TIC, мг/л), потенциометрическое титрование (Alk, мкмоль/л)	$y = 96.5x - 28.9$	0.983

Ионный баланс. Основанием при аналитическом контроле гидрохимических образцов является допущение, что ионы H^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , HCO_3^- , SO_4^{2-} , NO_3^- и Cl^- представляют практически полный набор ионов, присутствующих в растворе. Этот подход может быть не корректен в случае вод с $pH < 5$, где алюминий и другие микроэлементы могут присутствовать в ионной форме. Фториды в большинстве случаев составляют незначительную часть ионного баланса. С другой стороны, на ионный баланс может оказывать влияние присутствие больших количеств органического вещества.

Контроль основан на *электронейтральности* водных проб. Разница между суммой катионов и анионов в % (PD, percent difference) рассчитывается следующим образом:

$$PD = 100 \cdot (\sum_{\text{кат}} - \sum_{\text{ан}}) / (0.5 \cdot (\sum_{\text{кат}} + \sum_{\text{ан}})) \quad (1.4)$$

$$\sum_{\text{ан}} = \text{щелочность (Alk)} + \text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^- + \text{Cl}^- \quad (1.5)$$

$$\sum_{\text{кат}} = \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{Na}^+ + \text{K}^+ \quad (1.6)$$

Концентрации катионов и анионов выражаются в мкэкв/л.

Величина допустимого отклонения варьирует в зависимости от суммы концентраций ионов и от природы растворов.

Как отмечалось выше, в случае проб воды с $\text{pH} < 5$, важной составляющей в ионном балансе может быть алюминий, присутствующий в ионной форме. Необходимо также учитывать органическую составляющую. Поэтому для получения как можно более корректного баланса ионов необходимо рассматривать две версии расчета:

I - $\text{pH} \geq 5$: баланс ионов рассчитывается на основе всех основных ионов;

II - $\text{pH} < 5$: в расчет баланса ионов включаются Al^{3+} , NH_4^+ , $\text{C}_{\text{орг}}$ (органический углерод), при высоком содержании железа оно также должно учитываться в сумме катионов.

$$\sum_{\text{анионов}} = \text{щелочность (Alk)} + \text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^- + \text{Cl}^- + \text{A}^- \quad (1.7)$$

$$\sum_{\text{катионов}} = \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{Na}^+ + \text{K}^+ + \text{NH}_4^+ + \text{Al}^{3+} + \text{Fe}^{3+} \quad (1.8)$$

Органический анион (A^-) может быть рассчитан на основе эмпирических зависимостей между A^- и содержанием органического вещества, оцениваемого по перманганатной окисляемости (ПО).

Содержание органического углерода ($\text{C}_{\text{орг}}$) связано с перманганатной окисляемостью уравнением:

$$\text{C}_{\text{орг}} = 0.764 \text{ ПО} + 1.55 \quad (1.9)$$

Плотность заряда органического аниона ($\text{CD}_{\text{орг}}$, charge density) и концентрацию органического аниона (мкэкв/дм³) в литературе принято рассчитывать по уравнениям [Oliver B.G. et. al., 1983]:

$$\text{CD}_{\text{орг}} = 4.7 - 6.87 \cdot \exp(-0.332 \text{ C}_{\text{орг}}) \quad (1.10)$$

$$\text{A}^- = \text{C}_{\text{орг}} \cdot \text{CD}_{\text{орг}} \quad (1.11)$$

В нормальных условиях, для низкоминерализованных озерных вод разница в балансе анионов и катионов (PD) не должна превышать 5-10%. Более высокая разница указывает на недостаточную точность проведения аналитических процедур при определении одного или нескольких компонентов. В таблице 1 приводятся данные для низкоминерализованных вод и атмосферных выпадений, по которым оценивается качество измерений на основе PD для водных растворов, отличающихся по сумме ионов (Σ катионов и анионов). Если результаты соответствуют первой графе, то качество измерений хорошее, второй – удовлетворительное и третьей, соответственно, неудовлетворительное.

Таблица 1. 5

Оценка результатов химических анализов проб воды анализов на основе процентной разницы в ионном балансе в пробах с различной концентрацией основных ионов минерализации (Σ ионов, мкэкв/л) [Schaug, 1988]

Категория проб	1	2	3
Σ ионов<50	PD \leq 60	PD>60	
50 \leq Σ ионов<100	PD \leq 30	30<PD \leq 60	PD>60
100 \leq Σ ионов<500	PD \leq 15	15<PD \leq 30	PD>30
Σ ионов \geq 500	PD \leq 10	10<PD \leq 20	PD>20

Для оценки ионного баланса использовали данные по составу 198 проб, отобранных в озерах различных природных зон ЗС. В пробах воды определено содержание главных ионов, (NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- и Cl^-) pH, $\text{C}_{\text{орг}}$, щелочность (HCO_3^-), по значению $\text{C}_{\text{орг}}$ рассчитывали концентрацию органического аниона A^- .

Расчет ионного баланса показал, что при высоких значениях $\text{C}_{\text{орг}}$, даже при значениях pH>5, необходимо учитывать содержание органического аниона.

Для 158 проб разница катионов и анионов соответствует хорошему качеству измерений, для 23 – удовлетворительному и для 17 – неудовлетворительному. Пробы с неудовлетворительными результатами по

балансу ионов имеют содержание органического вещества более 15 мг/л, высокую перманганатную окисляемость (13-31 мгО/л) и цветность (40-135), поэтому расчет концентрации органического аниона может быть менее корректным.

Во всех отобранных пробах кондуктометрическим методом измеряли удельную электрическую проводимость (УЭП, мкСм/см). По содержанию главных ионов и значениям их подвижностей рассчитывали значение УЭП.

$$CE = \sum u_i C_i \quad (1.12)$$

Для рутинной проверки результатов анализов используется график функциональной зависимости между измеренной и рассчитанной электропроводностью; отклонение результатов от линейности свидетельствует о наличии аналитической ошибки.

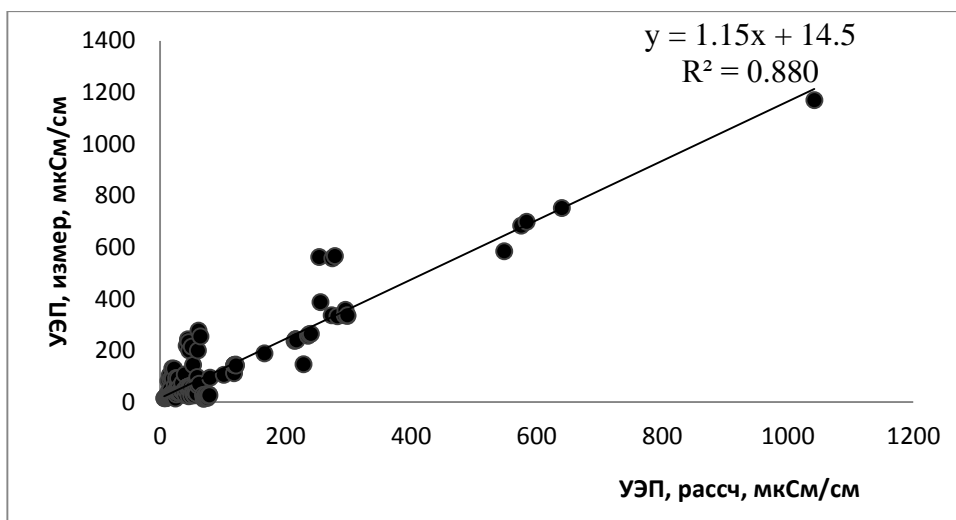


Рис. 1. 5. Сравнение данных по измеренной и рассчитанной электропроводности.

Из математической обработки данных по электропроводности удалены 17 точек с неудовлетворительным качеством результатов по ионному балансу.

Во всех случаях рассчитанная электропроводность выше, чем измеренная экспериментально. Дополнительно проведен анализ данных со значительной разницей электропроводности на предмет наличия корреляции с содержанием органического вещества. Результат представлен на рис. 1.6.

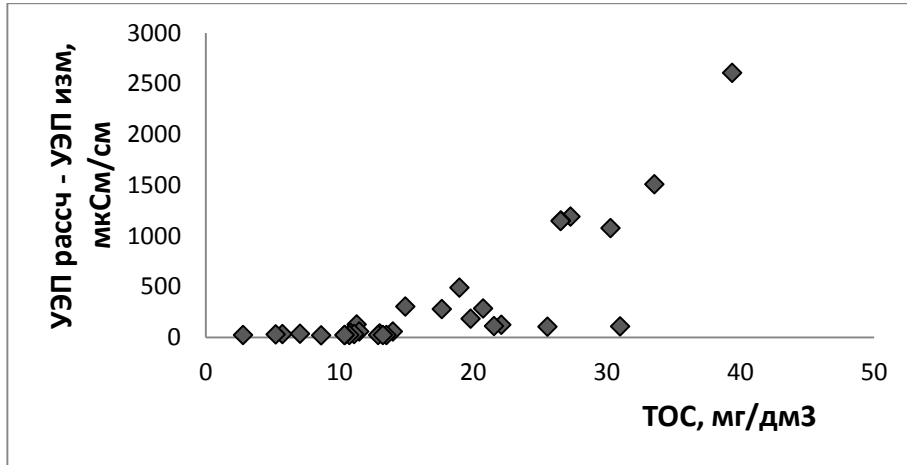


Рис. 1. 6. Корреляция между разницей рассчитанной и измеренной электропроводности и содержанием органического углерода.

Самая большая разница по расчетным и экспериментальным данным имеет место для проб с высоким содержанием органического вещества, что позволяет сделать вывод о связывании ионов гумусовыми веществами, возможном образовании ионных пар и снижении общей электропроводности, в целом, об ограничении данного метода контроля качества результатов анализа для проб с высоким содержанием органического вещества.

Глава 2. Характеристика химического состава вод малых озер Западной Сибири

Факторы, которые определяют химический состав природных вод, подразделяются на прямые (горные породы, почвы, живые организмы, а также деятельность человека) и косвенные (климат, рельеф, водный режим, растительность и др.). Согласно такому подразделению, к прямым относятся факторы, поставляющие элементы химического состава вод, к косвенным – условия миграции этих элементов [Алекин, 1970, Моисеенко, Гашкина, 2010]. Вместе с тем, значимость косвенных факторов не менее существенна, их сопряженное влияние регулирует вклад прямых факторов в процессы формирования химического состава вод. Отсюда следует важность рассмотрения водосбора и его ландшафта как основного звена в формировании химического состава вод, где действия прямых и косвенных факторов объединяются.

К основным факторам, определяющим вышеназванные процессы формирования вод, относятся [Алекин, 1970]:

литологические условия (геологическая структура водосбора, химический состав горных пород и соотношение их типов, устойчивость к химическому выветриванию), которые определяют солевой и элементный состав вод и концентрацию веществ;

климатические факторы (температура, осадки, испарение и др.), которые определяют интенсивность химического выветривания, водный режим, скорость химических и биологических внутриводоемных процессов и др. Климат определяет также зональные особенности сопряженных с ними условий формирования вод (развитие растительности на водосборе, почвенного покрова и др.);

морфометрические характеристики водосбора (площадь, особенности ландшафтов, заболоченность, залесенность, почвенный слой) и водоема (площадь, глубина, высота над уровнем моря и др.), определяющие

соотношение подземного и атмосферного водного питания, скорости водообмена и соответственно интенсивность миграции и круговорота веществ.

2.1. Литологические и климатические особенности Западной Сибири

Западно-Сибирскую равнину, с учетом особенностей орографии и гипсометрии, условно делят на северную и южную части по высоте Сибирских Увалов. Согласно данным, приведенным в работе [Сысо, 2007] севернее их преобладают субмеридиональные простирания орографических элементов, уровень высот составляет от 35-55м. Южнее преобладают диагональные простирания и уровень высот от 95 до 115м. На севере эти высоты соответствуют среднеплейстоценовым равнинам морского, ледникового и ледниково-морского генезиса, на юге – водно-ледникового и озерно-аллювиального. Наряду с Сибирскими Увалами крупнейшей положительной геоморфологической структурой является Васюганская равнина с возвышенностью Тобольский материк.

Пурская низменность находится в северной части Западно-Сибирской равнины, приурочена к бассейну р. Пур, берущей начало на Сибирских Увалах. Это слабоволнистая, слабодренированная заболоченная и заозеренная равнина, сложенная флювиогляциальными, аллювиальными и озерно-аллювиальными осадочными отложениями с участием морских осадков в северной части. На заболоченных территориях эти породы перекрыты отложениями торфа. С севера на юг низменности возрастают высота (с 35-55 до 100м) и дренируемость ее поверхности, гранулометрический состав покровных отложений становится более легким – от средних суглинков до супесей и песков [Сысо, 2007].

Сибирские Увалы представляют собой мощные толщи флювиогляциальных песчаных отложений. Среднеобская низменность занимает северную пониженную часть Обь-Иртышского междуречья от Васюганской равнины до слияния Оби и Иртыша и такой же широтный отрезок

правобережья Оби, ограниченный с севера Сибирскими Увалами. Низменность имеет довольно густую гидросеть, широкое распространение озер, болот, торфяных отложений.

Васюганская равнина сложена четвертичными отложениями мощностью около 10 м. На севере к ним относятся валунные глины и пески, на юге озерные и озерно-аллювиальные глины, суглинки и пески. Эти породы подстилаются неогеновыми и палеогеновыми песчано-глинистыми отложениями [География России, 1998]. В настоящее время четвертичные минеральные породы на большей части Васюганья перекрыты органическими (торфяными) отложениями различной мощности, зачастую превышающими 10 м. Васюганская равнина является крупнейшим центром торфонакопления, где болота ежегодно захватывают и подтопляют тысячи гектаров суходолов. Васюганские болота, аккумулировавшие огромное количество влаги, играют важную климатообразующую роль [Лисс и др., 2001; Сысо, 2007]

Ишимская равнина – плоская наклонная равнина, занимающая обширные степные и лесостепные пространства между Тоболом и Иртышом [Краткая ..., 1961, с. 169]. Как единая морфоструктура, Ишимская равнина сформировалась в неоген-четвертичное время, когда преимущественно морской режим осадконакопления сменился на озерный и озерно-аллювиальный. В четвертичное время произошло окончательное оформление рельефа и толщи поверхностных отложений равнины. Она стала областью эрозионного расчленения и денудации и в то же время аккумуляции аллювиальных, озерно-аллювиальных и эоловых осадков [Волков и др., 1969; Рельеф ..., 1988; Сысо, 2007]

Вдоль арктического побережья Западной Сибири и на севере Пурской низменности морские верхнечетверичные и ледниково-морские среднечетверичные, преимущественно среднесуглинистые осадки южнее замещаются средневерхнечетверичными озерно-аллювиальными и верхнечетверичными и голоценовыми аллювиальными песчаными и

супесчаными отложениями [Атлас Тюменской ..., 1971]. Согласно данным, приведенным в [Шумилова, Николаев, 1963, цит. по Сысо, 2007] в составе переотложенных более древних пород распространены следующие минералы: глауконит, пирит, сидерит. В составе глин преобладает хлорит и гидрослюда, присутствуют минералы группы монтмориллонита и гидроокислов железа. Большинство пород не содержит карбонатов и солей, но на севере низменности морские отложения могут быть карбонатными и засоленными.

Сибирские Увалы в основном сложены среднечетвертичными флювиогляциальными (водно-ледниковыми) песчаными и супесчаными породами, служащими почвообразующими для подзолов иллювиально-железистых [Смоленцев, 2002]. Пониженные равнины покрыты средне-верхнечетвертичными озерно-аллювиальными супесчаными и легкосуглинистыми, иногда тяжелосуглинистыми осадками, на которых образовались глееподзолистые и болотные почвы. Среднеобская низменность, расположенная на севере Обь-Иртышского междуречья покрыта преимущественно тяжелосуглинистыми, средне- и верхнечетвертичными аллювиальными и озерно-аллювиальными, реже моренными и флювиогляциальными осадками [Атлас Тюменской ..., 1971; Каретин, 1990; Аветов, Трофимов, 2000]. В глинах преобладают гидрослюды и бейделлит.

Водоразделы севера Васюганской равнины покрывают средне-верхнечетвертичные озерно-аллювиальные тяжелосуглинистые, иногда глинистые и супесчаные осадки, подстилающие болота и служащие почвообразующими породами для дерново-подзолистых почв. В центре и на юге Васюганской равнины водоразделы сложены озерно-аллювиальными и озерными отложениями, преимущественно тяжелосуглинистыми и глинистыми [Градобоев и др., 1960; Почвы Новосибирской ..., 1966; Атлас Новосибирской ..., 2002]. Васюганская равнина – условный рубеж, отделяющий некарбонатные и незасоленные породы севера Западной Сибири от карбонатных и засоленных отложений юга. В центре и на юге ее почвообразующие породы нередко

содержат большое количество карбонатов, что говорит об их формировании при ином климате и растительном покрове [Гаджиев, 1982; Дюкарев и др., 2000; Сысо, 2007]. Васюганская равнина расположена в зоне южной тайги Западной Сибири.

Таким образом, в Субарктике Западной Сибири повсеместно распространены четвертичные рыхлые осадочные горные породы, мерзлые, морского и ледникового происхождения, мономинеральные (Приложение 2). Геологической основой территорий водосборов исследуемых озер являются четвертичные отложения (горные породы), залегающие мощным слоем до 300-400 м. Наиболее низкие отметки подошвы четвертичных и палеогеновых отложений располагаются ниже уреза рек, то есть на формирование качества поверхностных вод Западной Сибири влияют только осадочные горные породы различного генезиса, от морских и ледниковых до субаэральных (эоловых). Наибольшее площадное распространение имеют озерно-аллювиальные отложения легкого механического состава [Аветов, 2012].

Однообразие рельефа Западной Сибири и значительная протяженность территории от побережья Северного Ледовитого океана вглубь материка создает идеальные условия для проявления широтной зональности и ее неизбежного следствия – постепенных переходов в виде подзон [Сочава, 1980]. Зональность представлена четкой сменой зон и подзон в направлении с севера на юг. В пределах равнины располагаются тундровая, лесотундровая, таежная (лесная, лесоболотная), лесостепная и степная зоны.

Тундра, занимающая самую северную часть Тюменской области (п-ова Ямал и Гыданский) и имеющая площадь около 160 тыс. км², не имеет лесов. Лишайниковые и моховые тундры Западной Сибири встречаются в сочетании с гипново-травяными и лишайниково-сфагновыми, а также крупнобугристыми болотными массивами. Зона лесотундры простирается к югу от тундры полосой примерно 50-150 км. Как переходная зона между тундрой и тайгой она представляет собой мозаичное сочетание участков редколесий, болот, зарослей

кустарников. Северный предел древесной растительности представлен редкостойными криволесьями лиственницы, занимающими участки по долинам речек.

Таежная (лесная, лесоболотная) зона охватывает пространство между 66° и 56°с.ш. полосой примерно в 1000 км. В нее входят северная и средняя части Тюменской области, Томская область, северная часть Омской и Новосибирской областей, занимая около 62% территории Западной Сибири. Лесную зону Западно-Сибирской равнины подразделяют на подзоны северной, средней, южной тайги и березово-осиновых лесов.

Большая меридиональная протяженность и равнинный рельеф Западно-Сибирской равнины обуславливают хорошо выраженное изменение основных показателей климата с севера на юг, прежде всего соотношения тепла и влаги, формирование его широтной зональности и природно-климатических зон. С севера на юг весьма холодный избыточно влажный климат северных зон (гумидный) меняется на теплый и засушливый сухой степи (аридный). В этом направлении увеличивается температура воздуха, возрастает испаряемость влаги, а количество осадков и коэффициенты увлажнения уменьшаются.

Климат Западной Сибири резкоконтинентален, высоки амплитуды колебаний температур между сезонами и внутри сезонов года. Проявление криогенных процессов в горных породах и подземной гидросфере, педосфере в Западной Сибири отмечается до широты 59-60°, что не характерно для Европейской территории России. Суровый континентальный климат обуславливает глубокое промерзание почв зимой и медленное их оттаивание весной. Глубина промерзания и тепловой режим почв зависят от мощности снегового покрова. В глубокопромерзающих почвах зимой биологические, химические и другие процессы, оказывающие влияние на распределение в них химических элементов, практически прекращаются. В тайге специфические особенности природы характеризует дополнительно высокая заболоченность территории (до 50 и более % территорий водосборов озер), избыток влаги

способствует формированию подзолистых, оглеенных, заболоченных и болотных почв, миграции легкорастворимых солей и продуктов почвообразования вглубь почвенной толщи. Поэтому на территориях с гумидным климатом преобладают пресные и ультрапресные природные воды.

Отличия в географическом положении по отношению к морям и океанам, Гольфстриму, в отношении различных орографических объектов (Уральские горы), особенности геологической истории определили различия в спектре природных зон, встречающихся на исследуемых территориях. В Западной Сибири полностью отсутствует зона широколиственных лесов, смешанные хвойно-широколиственные леса Восточно-Европейской равнины замещаются в Западной Сибири специфической подзоной тайги – подтайгой, представляющей собой по сути хвойно-мелколиственные и мелколиственные леса.

2.2. Химический состав вод озер различных природных зон

В данной главе рассматриваются особенности макрокомпонентного состава вод, содержание биогенных элементов и микроэлементов в озерах различных природных зон Западной Сибири.

2.2.1. Основные ионы минерализации

Тундра и лесотундра. Озера тундровой и лесотундровой зон Западной Сибири характеризуются невысокой степенью минерализации вод (табл. 2.1) малым содержанием растворенного органического вещества и других биогенных элементов – фосфора и, особенно, азота (табл. 2.2).

Основной источник питания тундровых озер – атмосферные осадки и пресная вода, образующаяся при сезонном оттаивании многолетнемерзлых пород. Горные породы, вмещающие котловины озер тундры и лесотундры региона (полуострова Ямал, Гыдан, Тазовский), представлены четвертичными морскими и гляциально-морскими отложениями – от крупнозернистых песков до тонкодисперсных глин. В зависимости от того, какие именно породы формируют ложе озера – морские глины или гляциальные песчано-супесчаные породы прослеживаются отличия в минерализации вод озер. Вариабельность

показаний содержания основных ионов между водами озер, залегающих на глинах и песках, очень высока, так, разница между максимальными и минимальными значениями содержания ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , SO_4^{2-} , Cl^- , определенными при аналитических работах, составляет 7.0; 5.6; 17.7; 3.8; 6.0; 38.2 мг/л соответственно (табл. 2.1).

Высокое значение электропроводности в некоторых озерах на побережье Карского моря и в южной части полуострова Ямал (до 548 мкСм/см), которое свидетельствует о высокой минерализации вод, связано с тем, что морские суглинки-глины содержат большее количество солей [Архипов, 1971]. Поэтому отдельные озера, расположенные недалеко от побережья моря и ложе которых сложено четвертичными морскими засоленными отложениями, имеют высокую электропроводность и минерализацию. Высокую вариабельность показателя электропроводности - от 9 до 166 мкСм/см можно объяснить разницей в минерализации вод озер, расположенных в зонах распространения морских глинистых отложений и гляциальных песков-супесей.

Показатель электропроводности выше 100 мкСм/см имеют всего три озера из 48 обследованных в субарктическом регионе. Это достаточно большие, глубокие озера, расположенные в центральной части полуострова Ямал, в зоне распространения морских глин и суглинков. В основном же озера тундры и лесотундры по характеристикам электропроводности и минерализации – ультрапресные. С продвижением в лесотундру, удалением от побережья Карского моря содержание основных ионов снижается на 30-50%.

Показатель рН составляет в среднем 6.34 с диапазоном предельных величин от 4.8 (сильно кислая) до 7.4 (нейтральная), тесно связан с заболоченностью водосборов и расположением по отношению к морскому побережью. В озерах лесотундры кислотность составляет 5.1 ед. рН в связи с усилением процессов кислотного гидролиза растительных древесных остатков, появление которых характерно для данной зоны. Кроме того, воды тундровой зоны, в отличие от лесотундры и тайги не испытывают кислотного

выщелачивания, обусловленного влиянием продуктов интенсивного распада биомассы хвойной и моховой растительности, поэтому показатель рН в тундре очень близок к нейтральной реакции, характерной для чистых вод атмосферных осадков.

Цветность воды невысока и составляет в среднем 22.1°Cr-Co. В очень редких случаях, в озерах расположенных внутри крупных болотных массивов в лесотундре цветность доходит до 115°Cr-Co. Относительно низкая цветность тундровых вод вызвана низкой степенью заболоченности хорошо дренированных и расчлененных берегов озер. В лесотундровой зоне выше степень заболоченности и интенсивность разложения растительной органики, поставляющей в озерные воды комплексные гумусовые и фульватные соединения железа, марганца и алюминия. Среди почв тундровой зоны доминируют переувлажненные тундровые глеевые почвы и относительно дренированные подбуры, средние и нижние горизонты которых обогащены железистыми соединениями.

Согласно данным приведенным в [Сысо, 2007, с. 72], основными глинистыми минералами, входящими в состав покровных отложений Западной Сибири на территории Пурской низменности являются гидрослюды, хлорит, минералы группы монтмориллонита и гидроокислы железа, гранулометрический состав – средние суглинки и песчаные-супесчаные отложения. Общая формула гидрослюд может быть представлена в виде $K_x(Al, Mg, Fe)_{2-3} \cdot [Si_{4-x}Al_xO_{10}] \cdot (OH)_2 \cdot nH_2O$, где $x = 0.5$, $n = 1.5$), монтмориллонит - $(Na, Ca)_{0,33}(Al, Mg)_2(Si_4O_{10})(OH)_2 \cdot nH_2O$, хлорит - $((Mg, Fe)_5Al[AlSi_3O_{10}](OH)_8)$. [Годовиков, 1983]

Таблица 2.1.

Основные ионы и рН в озерах различных природных зон Западной Сибири (числитель – медиана (жирный шрифт), знаменатель – пределы содержания).

Природные зоны	n	рН	χ, мкСм/см	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Alk	A ⁻
				мг/л						мкЭКВ/л	
Тундра и лесотундра	48	6.34 4.81-7.39	27.7 9.1-166	2.95 0.72-7.77	1.17 0.24-5.86	1.99 0.60-18.6	1.08 0.20-4.04	0.64 0.22-6,24	2.20 0.61-38,8	232 69.7-620	16.0 0.14-67.7
Северная тайга	27	5.41 4.94-6.90	15.6 6.7-59.8	1.84 0.86-3.55	0.59 0.25-1.48	1.65 0.70-7.60	0.60 0.23-7.32	0.48 <0.01-2.29	0.76 0.34-13.16	120 77-306	48.1 2.96-113
Средняя тайга	36	5.70 4.54-7.42	35.7 8.8-255	2.70 1.13-18.15	0.73 0.31-5.24	2.91 0.92-57.1	1.46 0.47-7.11	1.89 0.59-4.67	4.04 0.58-108	108 30-1310	51.5 0.75-95.2
Южная тайга	11	7.13 6.50-7.63	118.3 39.5-295	18.4 3.54-72.2	5.23 1.1-17.3	6.15 2.47-24.8	2.19 0.83-4.41	0.92 0.58-3.55	4.0 1.20-17.8	1936 217-5208	75.4 50.6-97.3
Лесостепь	11	7.92 7.47-8.75	247 98.1-1042	33.1 27.3-80.8	35.4 8.37-75.3	156 12.7-221	14.0 4.07-30.1	9.52 0.57-325	174 22.5-910	6731 5787-12304	125 88.9-185

* - органический анион.

Таблица 2.2.

Цветность, органическое вещество и биогенные элементы в озерах различных природных зон Западной Сибири
(числитель – медиана (жирный шрифт), знаменатель – пределы содержания).

Природные зоны	n	Цветность, град	C _{орг} , мг/л	P _{общ}	PO ₄ ³⁻	N _{общ}	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	Si, мг/л
				мкгP/л		мкгN/л			
Тундра и лесотундра	48	19.6	4.88	45	1	610	120	220	0.27
		1.28-160	1.25-14.6	4-189	0-35	110-2340	8.0-736	1.1-2022	0.04-1.36
Северная тайга	27	55.8	10.7	40	2	826	73.7	205	0.08
		4.9-56.0	2.21-24.1	9-175	0-47	190-1650	8.0-1188	10-530	0.01-0.81
Средняя тайга	36	79.5	11.4	25	2	810	203	80	0.14
		7.4-146	1.52-20.3	0-158	0-50	20-2270	8-954	4-1546	0.001-2.48
Южная тайга	11	107.3	16.1	49	31	1395	42	529.0	2.75
		16.5-166	11.3-20.7	5-146	23-98	359-5090	21.3-1374	4-3873	0.09-5.96
Лесостепь	11	33.8	26.5	20	28	2600	17	61	2.59
		28.9-89.0	19.0-39.4	9-48	4-180	1680-3280	0-1040	28-1011	0.25-8.45

Среди ионов минерализации в водах озер тундры и лесотундры Западной Сибири преобладает гидрокарбонат-ион (медианное значение щелочности по массовой концентрации составило 14.2 мг/л), Na^+ и Ca^{2+} содержатся примерно в равных, очень низких количествах – 2.00 и 3.00 мг/л, соответственно. Источником карбонатов являются преимущественно горные породы морского происхождения и соли Карского моря, приносимые западным и северным потоками воздушных масс. Источниками Ca^{2+} и Na^+ являются горные породы морского происхождения, содержащие глинистые минералы, карбонаты, а также морские воздушные массы с высоким содержанием солей Na в аэрозолях. Общее содержание основных ионов с продвижением на юг уменьшается, происходит опреснение вод по причине расширения в лесотундре площадей пресных аллювиальных и озерно-аллювиальных, водно-гляциальных отложений, уменьшается до минимума влияние на геохимию поверхностных вод морских аэрозолей.

В зоне тундры – лесотундры преобладающими являются гидрокарбонатно-кальциевые озера (по классификации О.А. Алекина). Их доля составляет 74.5%. Существенно меньше доля гидрокарбонатно-натриевых озер – 14.9%. Наличие озер хлоридно-натриевого типа (8.5%) обусловлено влиянием морских аэрозолей.

Тайга. Тайга Западной Сибири имеет широтное простирание около 1200 км. Климатические, литологические и общеландшафтные изменения на этой территории существенны. Поэтому необходимо рассматривать условия формирования качества вод таежной зоны с учетом подзональных особенностей. Так, в зоне тайги выделяется три подзоны: северная, средняя и южная.

Таблица 2.3

Содержание основных микроэлементов, мкг/дм³, в озерах различных природных зон Западной Сибири (числитель – медиана (жирный шрифт), знаменатель – пределы содержания), определено методом ICP-MS.

Природные зоны	n	Sr	Al	Fe* (общее)	Mn	Cr	Cu	Ni	Zn	Cd	Co	Pb	As
Тундра и лесотундра	48	4.70 0.70-34.8	19.9 10.0-310	416 75.6-2328	6.7 1.1-26.1	0.4 <0.4-0.5	2.58 1.23-9.02	0.93 <0.2-2.78	4.33 1.94-20.0	0.010 <0.004-0.084	<0.05 <0.05-0.17	0.30 0.11-3.39	0.43 0.10-1.56
Северная тайга	27	1.77 0.51-8.92	54.7 7.8-230	173 24.9-1416	3.9 0.63-9.57	<0.4 <0.4-0.5	2.51 0.76-5.90	0.73 <0.2-16.3	4.51 1.30-100	0.013 <0.004-0.111	<0.05 <0.05-0.26	0.39 0.09-1.21	0.34 0.11-2.00
Средняя тайга	36	3.58 0.72-222	53.4 14.1-105	272 11-730	6.4 0.09-49.6	<0.4 <0.4-0.5	2.56 1.32-8.54	0.63 <0.2-4.34	5.61 1.84-27.5	0.025 <0.004-0.094	<0.05	0.52 0.12-2.36	0.58 0.36-2.05
Южная тайга	11	184 8.0-328	20.8 14.0-33.1	126 47.2-1393	56.1 7.0-981	<0.4 <0.4-3.8	2.83 1.53-4.29	0.46 <0.2-4.54	8.58 4.63-21.4	0.050 0.010-0.400	<0.05	0.34 0.14-0.64	1.85 0.60-4.13
Лесостепь	11	381 293-1064	44.4 25.4-88.3	56.4 11-227	99.7 59.9-307	0.4	5.00 3.19-8.92	0.59 <0.2-0.84	18.6 10.6-30.7	0.092 0.073-0.126	<0.05	0.45 0.31-0.92	2.82 1.82-7.35

*Содержание Fe (общ.) определено методом спектрофотометрии.

Воды озер *северной тайги* формируются под влиянием многолетнемерзлых рыхлых четвертичных отложений, представленных в основном кварцевыми песками водно-гляциального и аллювиального происхождения и пресными морскими и гляциальными глинами и суглинками. На территории Сибирских Увалов (северная тайга) гранулометрический состав – песчаные-легкосуглинистые отложения, иногда тяжелые суглинки. Основные глинистые минералы – это гидрослюды, хлорит [Сысо, 2007, с.72].

Климатические особенности территории связаны со значительным переувлажнением территории и усиленной гидроморфностью ландшафтов. Следствием чего является опреснение вод озер до минимальных показателей в регионе, так сумма основных катионов в водах, формирующихся в ландшафтно-гидрологических условиях северной тайги, составляет в среднем 16-18 мг/л, при этом характерны относительно небольшие разности пределов содержания основных ионов, что говорит об однообразных условиях формирования качества вод подзоны.

Показатель рН в среднем составляет величину 5.56, диапазон значений от 4.90 до 6.90 ед. рН. Для всей подзоны водородный показатель вод изменяется от сильно до слабо кислой. Высокая кислотность вод в целом характерна для таежных вод и обусловлена процессами подзолообразования и заболачивания. Заболоченность северной тайги Западной Сибири составляет 102 тыс. км² или 50% площади подзоны, соответственно, влияние болотных вод на качество вод озер очень велико и сказывается не только в повышении кислотности, но и росте цветности воды, которая доходит здесь до 28.9-56° Сг-Со.

Среди основных ионов минерализации доминируют, аналогично тундре, HCO_3^- , Ca^{2+} и Na^+ . Но их содержание в водах значительно меньше, чем в более северных районах, приближенных к морю. Так, содержание гидрокарбонат иона составило 7.56 мг/л, что в 2 раза ниже медианного значения для тундры. Доля гидрокарбонатно-кальциевых озер (по классификации О.А. Алекина) составила 50.0%, гидрокарбонатно-натриевых – 17.7%, хлоридно-натриевых

20.6%, хлоридно-кальциевых – 8.8%. Одно озеро (2.3%) относится к сульфатно-натриевому типу. В зоне северной и средней тайги (Ханты-Мансийский автономный округ Тюменской области) сосредоточено большое количество нефтегазовых месторождений, поэтому увеличение доли хлоридных и появление сульфатных озер может быть связано с техногенным влиянием.

Воды озер *средней тайги* более разнообразны по своему составу, чем воды других подзон тайги. Здесь происходит очень резкая дифференциация ландшафтных условий в зависимости от состава подстилающих пород. Породы территории в зоне гипергенеза здесь талые и разнообразны по происхождению. Широко распространены пресные, состоящие преимущественно из кварцевых и полевошпатовых песков завалуненные моренные отложения, флювиогляциальные, гляциальные и аллювиальные [Архипов, 1971]. Согласно данным [Сысо, 2007, с.72] в гранулометрический состав входят также тяжелые суглинки, глины. Среди глинистых минералов на территории Среднеобской низменности (северная, средняя тайга) преобладают гидрослюды, монтмориллонит (бейделлит), хлорит, гидроокислы железа [Сысо, 2007, с.72].

В лесных ландшафтах средней тайги накапливается большое количество органических веществ (древесина, листва и хвоя, лесная подстилка, травяной войлок и т.д.). Часть живого вещества отмирает, гумифицируется или минерализуется, но более значительное количество вещества накапливается в ландшафте и изымается из биологического круговорота на десятки и сотни лет. Биомасса в тайге составляет 500-3000 ц/га, причем более 60% биомассы составляет древесина, зеленая часть – не более 3%. Ежегодная продукция около 80 ц/га (40-60 ц/га в северной тайге). Коэффициент интенсивности биологического разложения равен 0.53-0.55, что свидетельствует о заторможенности биологического круговорота. Зольность хвои (1.5-2.5%) меньше зольности листьев. В основном в хвое накапливается SiO_2 (20-30% золы), а в стволах деревьев накапливаются К, Са, Р. Ряд биологического поглощения A_x имеет вид: $10n/(S, P, Mn) > n/(K, Ca, Mg) > (0,n-0,0n)/(Na, Si, Fe,$

Al), марганец отличается интенсивным поглощением. Тип химизма азотный [Глазовская, 1988].

Разложение органического вещества в тайге идёт при участии грибной микрофлоры. Возможно три направления разложения органических остатков – минерализация, гумификация и образование кислых водорастворимых органических соединений - фульвокислот. В условиях повышенной кислотности (за счет образования фульвокислот) образовавшиеся в итоге растворимые соединения уходят в глубокие горизонты, тем самым обедняя верхние горизонты почв [Глазовская, 1988]. Воды, формирующиеся в подобных ландшафтно-гидрологических условиях пресные, кислые.

Значительное различие наблюдается в ионном составе озер, находящихся в непосредственной близости с месторождениями и удаленных от них. В водах условно фоновых озер доля гидрокарбонатно-кальциевых озер составила всего 19%, высока доля хлоридно-кальциевых (28%) и хлоридно-натриевых озер (42%). В водах озер, расположенных неподалеку от месторождений доминирующими являются озера хлоридно-натриевого типа (около 70%), гидрокарбонатно-кальциевых 14%, появляются озера гидрокарбонатно-магниевые, сульфатно-натриевого типа. В целом, с учетом всех озер данной природной зоны, доля хлоридно-натриевых водоемов составила 57%, гидрокарбонатно-кальциевых – 22%.

Высокая цветность местных вод (до 82.3°Cr-Co) обусловлена максимальной степенью развития заболоченности и подзолистого процесса по сравнению с другими подзонами тайги. Заболачивание и оподзоливание стимулируют образование комплексных органоминеральных соединений железа, марганца, окрашивающих воду болот и озер в бурый цвет.

Озера *южно-таёжной подзоны* по физико-географическим условиям формирования химического состава вод отличаются от озер других подзон тайги. Проявляется тенденция к уменьшению кислотности вод до 7.1 ед. рН, нарастанию цветности из-за активизации процессов разложения травянистого

опада в лесных почвах водосборных площадей южной тайги, и формированием гуматов Fe и Mn, имеющих более темную окраску нежели фульваты, доминирующие в средней и северной тайге. Почвы в южной тайге Западной Сибири преобладают дерново-подзолистые и болотные верховые торфяные. Глинистые минералы Васюганской равнины (южная тайга) представлены, в основном, монтмориллонитом (бейделлитом), гидрослюдами, хлоритом. Присутствуют гидроокислы железа. Гранулометрический состав – тяжелые суглинки, глины, средние суглинки. В составе покровных отложений появляются карбонаты [Сысо, 2007, с. 72].

Относительно благоприятные термические и микробиологические условия разложения древесного опада, аккумулирующего в себе Ca, K и Si приводят к росту содержания растворенных форм этих элементов и кратному росту их содержания в озерных водах. По этим же причинам с продвижением на юг происходит рост содержания органического углерода и общего азота до показателей 16.1 мгС/л ($C_{орг}$) и 1.40 мг/л ($N_{общ}$), что по азоту на треть выше, чем показатели более северных подзон тайги. Все обследованные озера южной тайги гидрокарбонатно-кальциевого типа.

Содержание микроэлементов в воде по-прежнему невысокое, причины этого, характерные для всей зоны тайги, сводятся к высокой заболоченности водосборов озер, отрыве зоны формирования качественного состава озерных вод на водосборе от минерального литогенного основания. Фактом, свидетельствующим о высокой степени заболоченности территории, является высокое содержание в воде железа, активно мигрирующего в анаэробных условиях болот.

Лесостепь. Воды лесостепных озер отличаются от таёжных кардинально. По лесостепи Западной Сибири проходит изолиния коэффициента увлажнения равная 1.1. Соотношение выпадающих атмосферных осадков и испарения стремится к 1, происходит нарастание доли почвенно-грунтового питания. Почвы же и четвертичные горные породы более богаты микроэлементами и

карбонатами, другими легко- и среднерастворимыми солями, нежели ледниковые отложения тайги. Здесь широкое распространение имеют субаэральные и озерные лессовидные суглинистые отложения, содержащие карбонаты. Среди почв появляются рассоленные – солоды, осолоделые черноземы, и засоленные – солонцы, осолонцованные черноземы [Хренов, 2002]. На территории Ишимской равнины основными глинистыми минералами являются монтмориллонит, гидрослюды, присутствуют гидроокислы железа. Гранулометрический состав – тяжелые и средние суглинки, глины [Сысо, 2007, с. 72].

Все это приводит к росту минерализации озерных вод, появлению солоноватых и соленых озер со слабощелочной и щелочной реакцией. Среднее значение pH в обследованных озерах составило 7.92 при наличии показателя 8.30 в одном из 11 обследованных в лесостепи озер.

Электропроводность вод значительно превышает электропроводность вод большинства фоновых озер таежных зон. В среднем величина УЭП для озер лесостепной зоны составляет 247 мкСм/см. Минерализация вод высокая и в среднем равна 820 мг/л, при максимальном значении из всех исследованных водных объектов – 2300 мг/л. Цветность вод лесостепи по сравнению с тайгой невысока (до 33°Cr-Co). Органические кислоты, образующиеся в результате процессов почвообразования и окрашивающие грунтовые воды и воды рек и озер, закрепляются в нейтральных и слабощелочных серых лесных и черноземных почвах лесостепи.

Среди анионов на первом месте по содержанию продолжает оставаться гидрокарбонат – 411 мг/л при ярком доминировании среди катионов – катиона Na^+ (до 156 мг/л).

На рис. 2.1 представлено изменение электропроводности в широтном градиенте. Удельная электрическая проводимость вод озер является функцией

суммарного содержания ионов и позволяет сформировать общее представление о минерализации озер различных природных зон.

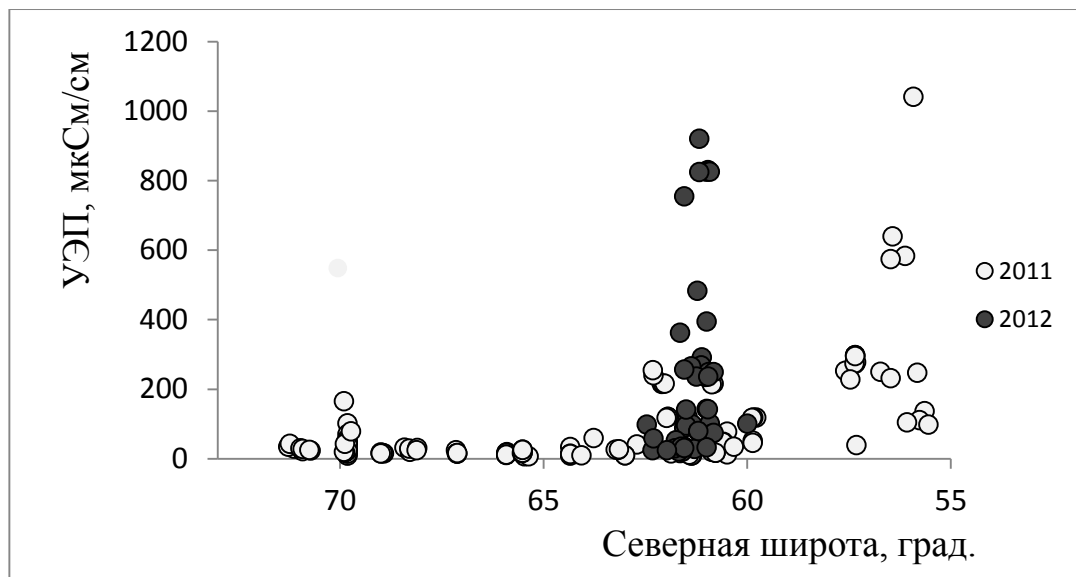


Рис. 2. 1. Удельная электрическая проводимость (УЭП) вод озер в широтном градиенте

Самые высокие значения электропроводности характерны для озер лесостепной зоны и хлоридно-натриевых озер средней тайги. Для лесостепной зоны высокая минерализация вод озер обусловлена естественными процессами, связана с изменением климатических условий и снижением степени увлажненности территории. В зоне средней тайги повышение общей солености озер может быть связано с процессами нефте- и газодобычи, когда в поверхностные водоемы попадают высокоминерализованные подземные воды. Кроме этого, в зоне тундры имеются озера с относительно высокой электропроводностью, что обусловлено близостью Карского моря, поступлением морских аэрозолей, а также присутствием в породах глинистых минералов с относительно высоким содержанием натрия, кальция и других катионов.

2.2.2. Содержание в озерах биогенных элементов

В данном подразделе приводятся данные по трофическому статусу озер, соотношениям биогенных элементов, типу растворенного органического вещества и критическим концентрациям биогенных элементов, с точки зрения лимитирующей роли биологических процессов в водоемах. Для удобства анализа трофического статуса и других критериев озер природные зоны, в которых находятся исследованные озера, объединены по близким природно-климатическим условиям в следующие регионы: тундра и лесотундра, северная и средняя тайга, южная тайга и лесостепь.

Оценка трофического статуса основана на содержании общего фосфора (TP) в осенний период. За основу принята классификация, предложенная в [Vollenweider, 1976]: TP < 10 мкг/л – олиготрофные, TP 10-35 мкг/л – мезотрофные, TP 35-100 мкг/л – эвтрофные, TP > 100 мкг/л – гипертрофные воды. Данная классификация согласуется с классификацией [OECD, 1982], в которой для оценки трофического статуса выбраны следующие показатели: содержание общего фосфора, хлорофилла «а» и прозрачность. Кроме этого, выделены ультраолиготрофные озера со значением TP < 4 мкг/л. Распределение озер по трофическому статусу и соотношения биогенных элементов, характеризующие природу органического вещества в водоемах, представлены в табл. 2.4.

Таблица 2.4

Распределение озер различных природных зон по трофическому статусу и соотношения $C_{\text{орг}}/N_{\text{орг}}$ и $C_{\text{орг}}/P_{\text{общ}}$ (медиана, в скобках 1-й (25%) и 3-й (75%) квантили).

Природный регион		Количество озер	Количество озер, %	$C_{\text{орг}}/N_{\text{орг}}$	$C_{\text{орг}}/P_{\text{общ}}$
тундра, лесотундра	ультраолиготрофные	0	0		
	олиготрофные	4	8	51 (16-127)	712 (365-1120)
	мезотрофные	15	29	42 (24-142)	206 (141-307)
	эвтрофные	31	59	37 (20-69)	125 (75-201)
	гипертрофные	2	4	25 (24-27)	52 (49-54)
северная и средняя тайга	ультраолиготрофные	2	3	33 (31-35)	1640 (1590-1690)
	олиготрофные	7	12	59 (49-343)	1040 (567-1614)
	мезотрофные	21	36	40 (27-51)	537 (271-743)
	эвтрофные	24	42	30 (21-50)	212 (119-326)
	гипертрофные	4	7	29 (18-41)	96 (71-119)
южная тайга	олиготрофные	0	0		
	мезотрофные	3	19	13 (13-15)	669 (639-809)
	эвтрофные	11	69	16 (14-28)	250 (168-345)
	гипертрофные	2	12	56 (41-71)	123 (121-125)
лесо- степь	олиготрофные	1	9	17	2650
	мезотрофные	7	64	14 (12-19)	1190 (1130-1280)
	эвтрофные	3	27	13 (12-13)	737 (684-826)
	гипертрофные	0	0		

Тундра и лесотундра. Трофность озер тундры и лесотундры Западной Сибири в целом низка (табл. 2.4). Медианное значение содержания органического углерода ($C_{\text{орг}}$) – 4.88 мг/л, общего фосфора ($P_{\text{общ}}$) – 0.045 мг/л, общего азота ($N_{\text{общ}}$) – 0.61 мг/л (данные приведены в табл. 2.2). Низкие содержания биогенных веществ можно объяснить замедленным биологическим круговоротом в пределах криолитозоны, малой фитомассой, представленной в основном мохово-лишайниковой растительностью, и невысокой микробиологической активностью почв.

Северная и средняя тайга. Для вод подзоны характерно повышенное содержание общего азота – 0.826 мг/л при высокой концентрации азота аммонийного, что говорит о доминировании анаэробных процессов в водах исследуемой территории. Содержание органического углерода равно 10.4 – 11.4 мг/л (медианы для северной и средней тайги, табл. 2.2), что значительно выше уровня тундровых вод (4.88 мг/л). Нарастание трофности озер связано с нарастанием температур воздуха, почв и воды в вегетативный период и ускорением процессов биологического разложения растительного опада.

Трофность озер *южной тайги* и *лесостепи* по углероду и азоту в 2 раза выше трофности озер тайги. Показатель $C_{\text{орг}}$ составляет 16.1 - 26.5 мг/л, $N_{\text{общ}}$ – 2.6 мг/л. Здесь более благоприятные условия для осуществления микробиологических процессов разложения растительных остатков, что стимулирует накопление продуктов разложения в аквальных экосистемах, являющихся замыкающим звеном в биогеохимическом круговороте любой территории.

Для понимания сущности внутриводоемных процессов важно иметь представление о природе растворенного органического вещества: является ли оно первичным, т.е. продуцированным непосредственно в озере (автохтонным) или же оно привнесено с территории водосбора, продуцируется в почвах и затем поставляется в водоем (аллохтонное органическое вещество). Согласно данным, приведенным в работе [Хатчинсон, 1969], органическое вещество автохтонного и аллохтонного происхождения можно различить по соотношению органического углерода и органического азота ($C_{\text{орг}}/N_{\text{орг}}$). Если соотношение $C_{\text{орг}}/N_{\text{орг}}$ меньше или близко к 12, то органическое вещество является автохтонным, при значении этого параметра 47 и более – органическое вещество является аллохтонным. Если соотношение $C_{\text{орг}}/N_{\text{орг}}$ больше 12, но меньше 47 – то в водоеме присутствует органическое вещество и аллохтонного и автохтонного типа.

В тундре, северной и средней тайге (см. табл. 2.4) низкая продуктивность северных озер, особенно находящихся в зоне вечной мерзлоты, является причиной доминирования органического вещества преимущественно аллохтонного происхождения ($C_{\text{орг}}/N_{\text{орг}}$ варьирует в широком интервале от 20 до 340). Вещества аллохтонного характера в заболоченных водоемах обуславливают и высокую цветность этих вод. В зоне южной тайги и лесостепи повышается продуктивность водных систем, показатель $C_{\text{орг}}/N_{\text{орг}}$ снижается до 15-16, что свидетельствует о снижении доли аллохтонного вещества. Цветность вод указывает не на заболоченность водосборной площади, а на усиление гумификации почв. В озера поступает больше питательных веществ, что приводит к увеличению продуктивности водоемов. В целом, как видно из данных табл. 2.4, с увеличением трофического уровня понижается значение показателя $C_{\text{орг}}/N_{\text{орг}}$, что указывает на увеличение доли автохтонного органического вещества. При этом, судя по соотношению $C_{\text{орг}}/P_{\text{общ}}$, увеличивается содержание органического вещества, обогащенного фосфором (табл. 2.4).

Хорошим показателем благоприятных или, напротив, неблагоприятных для развития водорослей условий водной среды могут служить граничные значения концентрации питательных веществ. Считается, что при содержании в воде фосфора в виде фосфатов ниже 0.01 мг/дм^3 , неорганических форм азота ниже 0.3 мг/дм^3 и кремния ниже 0.5 мг/дм^3 , развитие водорослей ограничивается [Hutchinson, 1967]. Данные концентрации можно рассматривать как нижние границы для оптимального развития водорослей. Однако не менее важна и граница, при которой практически прекращается их развитие или оно сводится к ничтожному минимуму. По U. Müller (цит. по [Klapper, 1991]) при содержании Si ниже 0.5 мг/дм^3 исчезали *Asterionella formosa*, а ниже 0.1 мг/дм^3 – не развивались диатомовые. Более дискуссионным является вопрос о граничных концентрациях фосфора и азота. И.А. Киселев (цит. по [Михеева, 1983]) пришел к выводу, что лимитирующие дозы фосфора, ниже которых

размножение прекращается, у некоторых диатомовых равны 0.05-0.06 мкг/10⁶ клеток. С долей условности за нижнюю границу (минимальную концентрацию) прекращения развития водорослей приняты концентрации 1 мкг/ дм³ по фосфатам и 7 мкг/ дм³ по нитратам.

Результаты сравнения содержания фосфатов, неорганического азота и кремния с критическими концентрациями, а также соотношения различных форм азота и фосфора приведены в табл. 2.5.

Согласно приведенным данным (табл. 2.5) в большинстве озер содержание фосфатов близко к лимитирующим значениям, находится в интервале от 1 до 10 мкг/дм³. Исключение составляют озера южной тайги, где минимальное содержание фосфатов около 20 мкг/дм³, и лимитирования по фосфору нет. Озера с содержанием фосфатов ниже 1 мкг/дм³ отсутствуют во всех природных зонах.

По неорганическим формам азота (по сумме нитратов и аммония) достаточно много озер испытывают дефицит, однако доля озер с критическим содержанием азота не превышает нескольких процентов. Количество озер с дефицитом неорганического азота – 44% в тундре, 38% в северной и средней тайге, 45% в лесостепной зоне (табл. 2.5). Дефицит биогенных элементов возрастает с понижением трофического статуса.

Лимитирование развития водорослей по кремнию, напротив, проявляется на более высоких трофических уровнях, что говорит о его утилизации в экосистеме диатомитами при интенсификации продуктивности. При отсутствии лимитирования по фосфору и азоту в озерах тундры, северной и средней тайги именно кремний становится лимитирующим элементом.

Показатели отношения нитратов к фосфатам ($\text{NO}_3^-/\text{PO}_4^{3-}$) и общего азота к общему фосфору ($\text{N}_{\text{общ}}/\text{P}_{\text{общ}}$) характеризуют степень лимитирования биологических процессов в водоеме по азоту и фосфору. Количественные критерии для $\text{NO}_3^-/\text{PO}_4^{3-}$ – больше и меньше 7 [Tilman et al., 1982], для $\text{N}_{\text{общ}}/\text{P}_{\text{общ}}$ нижняя граница – 10, верхняя – 17, оптимум – 10-17 [Smith, 1982].

Согласно данным табл. 2.5 большая часть озер испытывает дефицит неорганического фосфора ($(\text{NO}_3^-/\text{PO}_4^{3-}) > 7$), это 94% озер тундры и 80% озер тайги. Дефицитность неорганического азота ($(\text{NO}_3^-/\text{PO}_4^{3-}) < 7$) к концу вегетационного периода проявляется только при низком трофическом статусе озер в наиболее продуктивном регионе – лесостепном (табл. 2.5), где, по-видимому, зачастую доминируют сине-зеленые водоросли, и неорганический азот хорошо усваивается, переходя в органические формы.

Данные по соотношению общего азота и фосфора значительно отличаются от соотношения неорганических форм, что вполне объяснимо, т.к. содержание органических форм азота и фосфора значительно меняется в разных природных зонах. Согласно данным табл. 2.4, чем выше трофический уровень, тем выше накопление азота по отношению к фосфору (показатель $\text{N}_{\text{общ}}/\text{P}_{\text{общ}}$ увеличивается). Исключение составляют озера тундры, где доля органического азота чрезвычайно мала. На значение $\text{N}_{\text{общ}}/\text{P}_{\text{общ}}$ может сильно влиять соотношение аллохтонного и автохтонного органического вещества, характеризуемое соотношением $\text{C}_{\text{орг}}/\text{N}_{\text{орг}}$ (табл. 2.3).

Степень трофии (уровень накопления фосфора) характеризует еще одно соотношение: $\text{C}_{\text{орг}}/\text{P}_{\text{общ}}$ (табл. 2.3). Ультраолиготрофным озерам характерно $\text{C}_{\text{орг}}/\text{P}_{\text{общ}} > 1000$, олиготрофным – >600 , мезотрофным – 300-600, эвтрофным –

150-300 и гипертрофным – <150. Хотя на разных трофических уровнях это соотношение может варьировать, общей закономерностью является преобладание аллохтонного органического вещества в олиготрофных озерах, тогда как в эвтрофных и гипертрофных доминирует автохтонное органическое вещество, обогащенное азотом.

2.2.3. Микроэлементы

Западно-Сибирская равнина имеет ярко выраженную природную зональность, для каждой природной зоны характерны почвы разного типа. На элементный состав природных вод значительное влияние оказывает тип почв и выщелачивание кристаллических пород. В таблице 2.6 приведены природные зоны Западной Сибири и соответствующие им типы почв [Хренов, 2002].

Широтная зональность определяет разнообразие сочетаний природных условий, формирующих химический состав вод: температурный режим, увлажненность, состав горных пород, почв, растительности. Для всех зон региона Западной Сибири характерна высокая заболоченность.

Таблица 2.6.

Типы почв природных зон Западной Сибири

Природные зоны	Типы почв	
	Дренированные участки	Недренированные участки
Тундра	Тундрово-глеевые мерзлотные	Болотные
Лесотундра	Глеево-подзолистые	Болотные
Лесная (таежная, лесоболотная)	Подзолистые Дерново-подзолистые Серые лесные	Глеево-подзолистые Болотно-подзолистые Лугово-болотные Болотные
Лесостепь	Выщелоченные черноземы Серые лесные оподзоленные	Лугово-черноземные Солончаковатые Болотные

Источником антропогенного поступления некоторых металлов в окружающую среду в регионе является нефте- и газодобыча. В добываемой нефти встречаются следовые количества таких металлов как ванадий, никель, железо, алюминий, медь, магний, барий, стронций, марганец, хром, кобальт, молибден, бор, мышьяк, калий. Их общее содержание не превышает 0.02-0.03% от массы нефти [Химический..., 1988]. Нефти Западной Сибири, согласно данным работы [Хаджиев, Шпирт, 2012] имеют относительно низкое содержание селена, серебра, золота и ртути. Эти элементы входят в состав органических и неорганических соединений, из которых состоят нефти. Основная часть микроэлементов в сосредоточена в смолисто-асфальтеновой фракции нефти [Хаджиев, Шпирт, 2012, Надиров и др., 1984]. При разливах эта часть нефти не испаряется, а попадает в почвы, в воду, накапливается в донных отложениях. Учитывая объемы добычи и поступления нефти в свежем виде и в виде продуктов горения попутного нефтяного газа, мазута и автомобильных топлив, масса поступления микроэлементов в окружающую среду достаточно высока. Наблюдения показывают, что в районе эксплуатируемых нефтяных месторождений и крупных населенных пунктов увеличивается содержание тяжелых металлов в снеге [Дорожукова, 2004]. На территории средней тайги (ХМАО) на протяжении последних 10 лет в снеге отмечается постоянный рост концентрации железа, марганца, свинца [Обзор..., 1999]. Это демонстрирует, что нефтегазодобыча, как напрямую, так и косвенно, через атмосферные выбросы, приводит к рассеиванию металлов и металлоидов и обогащению ими почв и вод ЗС.

Для удобства интерпретации данных в пределах ЗС анализ микроэлементного состава проведен по природным зонам – тундра и лесотундра, северная, средняя, южная тайга, лесостепь. Как отмечалось ранее, контрастное увеличение минерализации отмечается при переходе к южной тайге и лесостепи. Для каждой природной зоны рассчитаны медианные значения содержания элементов в воде озер, приведены минимальные и

максимальные концентрации. Помимо концентраций микроэлементов, в таблице 2.7 приведены значения рН, цветности (Цв), электропроводности (УЭП), содержание макрокомпонентов вод и кремния.

Из анализа исключены те элементы, концентрации которых в большинстве проб были ниже аналитического предела обнаружения (Ga, Hg, Be, Sc, Ge, In, Pt, Ru, Pd, Te, Rh, Os, Ir).

Таблица 2.7.

Элементный состав вод (медиана, в скобках минимальное и максимальное значения) озер в различных природных зонах ЗС.

Элемент, показатель	Природная зона				
	Тундра, лесотундра	Северная тайга	Средняя тайга	Южная тайга	Лесостепь
1	2	3	4	5	6
n	48	27	36	11	11
рН, ед рН	6.34 (4.81-7.39)	5.41 (4.94-6.90)	5.70 (4.54-7.42)	7.39 (6.50-7.68)	7.92 (7.47-8.75)
Цв, град.	19.6 (1.28-160)	55.8 (4.9-180)	79.6 (7.4-146)	54.3 (14.0-166)	33.8 (21.3-89.0)
УЭП, мкСм/см	27.7 (9.1-166)	15.6 (6.7-59.8)	35.7 (8.8-255)	263 (39.5-298)	247 (98.1-1042)
мг/ дм³					
Ca	2.95 (0.72-7.77)	1.84 (0.86-3.55)	2.70 (1.13-18.2)	32.7 (3.54-72.2)	33.1 (27.3-80.8)
Mg	1.17 (0.24-5.86)	0.59 (0.25-1.48)	0.73 (0.31-5.24)	14.4 (1.09-17.3)	35.4 (8.4-75.2)
Na	1.99 (0.60-18.6)	1.65 (0.70-7.60)	2.91 (0.92-57.1)	15.8 (2.47-24.8)	156 (12.7-221)
S	0.35 (0.14-2.52)	0.29 (0.18-0.92)	0.72 (0.39-1.75)	0.56 (0.35-1.56)	4.67 (0.98-124)
K	1.08 (0.20-4.04)	0.60 (0.17-7.32)	1.46 (0.47-7.11)	3.15 (0.826-4.78)	14.0 (4.07-30.1)
Si	0.37 (0.12-2.34)	0.35 (0.13-1.12)	0.31 (0.11-3.06)	4.30 (0.19-6.73)	2.89 (0.26-8.31)
мкг/ дм³					
Li	0.844 (0.32-4.14)	0.64 (0.28-1.72)	1.52 (0.29-5.12)	6.60 (2.05-12.8)	17.3 (13.2-46.0)
Rb	0.37 (0.16-0.947)	0.41 (0.14-1.06)	0.63 (0.21-1.86)	2.19 (0.54-4.83)	4.81 (1.06-6.94)
Sr	4.70 (0.70-34.8)	1.77 (0.51-8.92)	3.58 (0.72-222)	184 (8.0-328)	381 (293-1064)
Ba	4.16 (0.6-26.8)	2.72 (0.71-9.14)	4.52 (1.0-48.9)	86.6 (6.4-161)	127 (88-223)
Mn	6.7 (1.1-26.1)	3.9 (0.63-9.57)	6.4 (0.09-49.6)	56.1 (7.0-981)	99.7 (59.9-307)
Fe	57 (10-1474)	108 (9-1134)	240 (11-987)	89.1 (13-3180)	22 (18-3130)
Cu	2.58 (1.23-9.02)	2.51 (0.76-5.90)	2.56 (1.32-8.54)	2.83 (1.53-4.29)	5.00 (3.19-8.92)

Таблица 2.7. Окончание

1	2	3	4	5	6
Zn	4.10 (1.94-20.0)	4.51 (1.30-100)	5.61 (1.84-27.5)	8.58 (4.63-21.4)	18.6 (10.6-30.7)
Al	19.9 (10.0-310)	54.7 (7.8-230)	53.4 (14.1-105)	20.8 (14.0-33.1)	44.4 (25.4-88.3)
As	0.42 (0.10-1.56)	0.34 (0.11-2.00)	0.58 (0.36-2.05)	1.85 (0.60-4.13)	2.82 (1.82-7.35)
Pb	0.30 (0.11-3.39)	0.39 (0.09-1.21)	0.52 (0.12-2.36)	0.34 (0.14-0.64)	0.45 (0.31-0.92)
Th	0.002 (<0.001-0.053)	0.002 (<0.001-0.030)	0.005 (<0.001-0.009)	<0.001 (<0.001- 0.006)	<0.001 (<0.001- <0.001)
U	0.038 (0.019-0.064)	0.033 (0.016-0.072)	0.033 (0.019-0.125)	0.202 (0.019-0.716)	0.863 (0.490-4.21)
B	13.5 (8.4-37.4)	13.8 (7.9-34.1)	20.4 (10.7-156)	46.5 (15.7-72.5)	107 (77-277)
La	0.039 (0.018-0.174)	0.039 (0.009-0.180)	0.040 (0.009-0.122)	0.036 (0.018-0.116)	0.052 (0.032-0.074)
Ti	<0.6 (<0.6-4.8)	<0.6 (<0.6-4.2)	<0.6 (<0.6-1.7)	<0.6 (<0.6-0.8)	<0.6 (<0.6-0.9)
Ce	0.068 (0.017-0.556)	0.067 (0.009-0.447)	0.075 (0.014-0.230)	0.058 (0.021-0.178)	0.074 (0.043-0.123)
V	0.11 (<0.04-1.0)	0.098 (<0.04-1.0)	0.19 (<0.04-0.83)	0.087 (<0.04-0.51)	1.45 (0.16-2.78)
Y	0.039 (0.006-0.287)	0.029 (0.005-0.205)	0.030 (0.006-0.170)	0.021 (<0.002- 0.07)	0.035 (<0.02-0.09)
Sb	0.16 (0.12-0.27)	0.17 (0.24-0.37)	0.19 (0.10-0.49)	0.14 (0.09-0.69)	0.23 (0.16-0.38)
Bi	0.45 (0.13-3.86)	0.76 (0.059-3.67)	0.29 (0.011-4.42)	0.38 (0.27-1.18)	0.30 (0.016-0.61)
Cr	<0.4(<0.4-0.5)	<0.4(<0.4-0.5)	<0.4(<0.4-0.5)	<0.4(<0.4-3.8)	<0.4
Mo	0.93 (0.25-6.26)	0.72 (0.25-7.44)	0.65 (0.25-8.28)	0.52 (0.32-3.80)	1.28 (0.62-2.33)
Pr	0.011 (0.004-0.076)	0.016 (0.003-0.056)	0.014 (0.003-0.052)	0.011 (0.004-0.023)	0.014 (0.009-0.021)
Nd	0.039 (0.009-0.347)	0.060 (0.005-0.226)	0.046 (0.007-0.617)	0.032 (0.011-0.092)	0.042 (0.033-0.086)
Co	0.06 (<0.04-0.19)	0.08 (<0.04-0.19)	0.06 (<0.04-0.11)	<0.04 (<0.04-0.06)	<0.04 (<0.04-0.41)
Ni	0.93 (<0.2-2.78)	0.73 (<0.2-16.3)	0.63 (<0.2-4.34)	0.46 (<0.2-4.54)	0.59 (<0.2-0.84)
нг/ дм³					
Cd	10.1 (<4-84.1)	13.4 (<4-111)	25.3 (<4-93.5)	49.9 (10.5-400)	92 (73-126)
Cs	0.96 (0.33-9.3)	1.61 (0.46-7.6)	4.25 (0.81-20.1)	5.64 (1.78-10.8)	8.42 (4.47-22.6)
Ag	40.4 (9.9-26720)	45.4 (12-24188)	32.2 (9.3-24439)	18.2 (5.7-55.0)	45.8 (<4-2055)
Be	4.73 (<1-185)	6.47 (<1-21.3)	6.12 (<1-16.8)	4.31 (<1-8.04)	4.20 (<1-9.13)
Zr	27 (<7-417)	69 (<7-292)	35 (<7-150)	<7 (<7-71.9)	70 (<7-222)
Sn	<12 (<12-132)	12.2 (<12-58.7)	<12 (<12-108)	<12 (<12-17.4)	<12 (<12-26)
Re	0.18 (<0.1-0.53)	0.28 (<0.1-0.95)	0.58 (<0.1-1.41)	0.96 (0.3-1.84)	2.38 (1.69-21.4)
W	<4 (<4-19)	5.2 (<4-14)	5.3 (<4-5281)	<4 (<4-12.9)	6.7 (<4-65.2)
Nb	<1 (<1-4.9)	<1 (<1-5.3)	<1 (<1-15.4)	<1	<1

Тундра и лесотундра. В Субарктике Западной Сибири повсеместно распространены мерзлые, мономинеральные рыхлые осадочные горные породы с высокой долей силикатов и кварцевых песков. Засоленные морские отложения п-овов Ямал и Гыдан имеют относительно богатый минеральный состав, местные глины и суглинки сложены гидрослюдами, хлоритом, монтмориллонитом, каолинитом, гидроксидами железа. Имеются данные о микроэлементном составе почвообразующих пород, свидетельствующие об относительно высоком содержании в суглинистых породах Ti, Cr, Zr, Co (выше кларка литоферы). Песчаные породы бедны минералами, содержание в них микроэлементов, за исключением Zr, ниже кларка земной коры [Полуостров Ямал, 1975; Московченко, 1998]. Отложения морского генезиса, вне зависимости от гранулометрического состава обогащены Ba и Sr, вероятно это объясняется накоплением данных элементов карбонатами [Вовк, 1959]. Здесь преобладают тундровые глеевые мерзлотные, тундровые иллювиально-гумусовые, и болотные мерзлотные типы почв.

Воды тундры отличаются невысокой минерализацией, снижающейся по мере удаления от Карского моря. Содержание микроэлементов в озерных водах тундровой зоны относительно низкое, типоморфными элементами являются Al и Fe. Содержания стронция ниже, чем в тундровой зоне Европейской территории России [Moiseenko, et al., 2013], однако встречаются озера, для которых содержание Sr повышенное (до 125 мкг/л), что обусловлено влиянием четвертичных морских и ледниково-морских отложений полуострова Ямал [Московченко, 1998]. В водах, формирующихся в лесотундровой зоне, резко возрастает содержание типоморфных микроэлементов (для некоторых озер в десятки раз по сравнению с тундрой), что свидетельствует об увеличении подвижности Al и Fe из-за увеличивающейся степени заболоченности и интенсивности глеевых процессов в почвах водосборов озер. На подвижность

алюминия существенное влияние оказывают высокая кислотность вод и содержание растворенного органического вещества.

Для зоны тундры, лесотундры распределение микроэлементов имеет следующий вид:

10-100 мкг/ дм ³ :	Fe > Al > B
1-10 мкг/ дм ³ :	Mn > Sr > Zn > Ba > Cu
0.1-1 мкг/ дм ³ :	Mo > Ni > Li > Bi > As > Rb > Ti > Pb > Cr > Sb > V
0.05-0.1 мкг/ дм ³ :	Ce
Менее 0.05 мкг/ дм ³	Y > Nd > La > U > Ag > Pr > Cd > Hg > Sm > Dy > Sn > Er > Yb > Zr > Be > Eu > Ho > W > Th > Tb > Cs > Lu > Tm > Re

Северная тайга. Таежная зона также характеризуется широким распространением многолетнемерзлых осадочных четвертичных отложений, представленных в основном кварцевыми песками флювиогляциального и озерно-аллювиального происхождения. В северной тайге, до широты Сибирских Увалов встречаются пресные морские и гляциальные глины и суглинки с содержанием монтмориллонита, хлорита, гидрослюд. Основными типами почв здесь являются подзолистые, глееподзолистые, подзолы иллювиально-железистые, иллювиально-гумусовые, дерново-подзолистые и болотные почвы.

Содержание микроэлементов в водах северо-таежных озер относительно других подзон тайги несколько снижено (таблица 2.7, рис. 2.2-2.4). Причиной понижения является выщелачивание элементов в условиях переувлажнения и промывного водного режима, складывающегося в рыхлых талых горных породах. Кроме того, в северной тайге Западной Сибири велика доля олиготрофных болот (70% от всей площади болот подзоны) [Хренов, 2002]. Высокие содержания Fe и Al в водах суши объясняются естественными процессами оглеения и выщелачивания этих элементов, особенно в водоемах с низкими значениями pH и высокой цветностью, где эти микроэлементы легко связываются в комплексы с органическими лигандами.

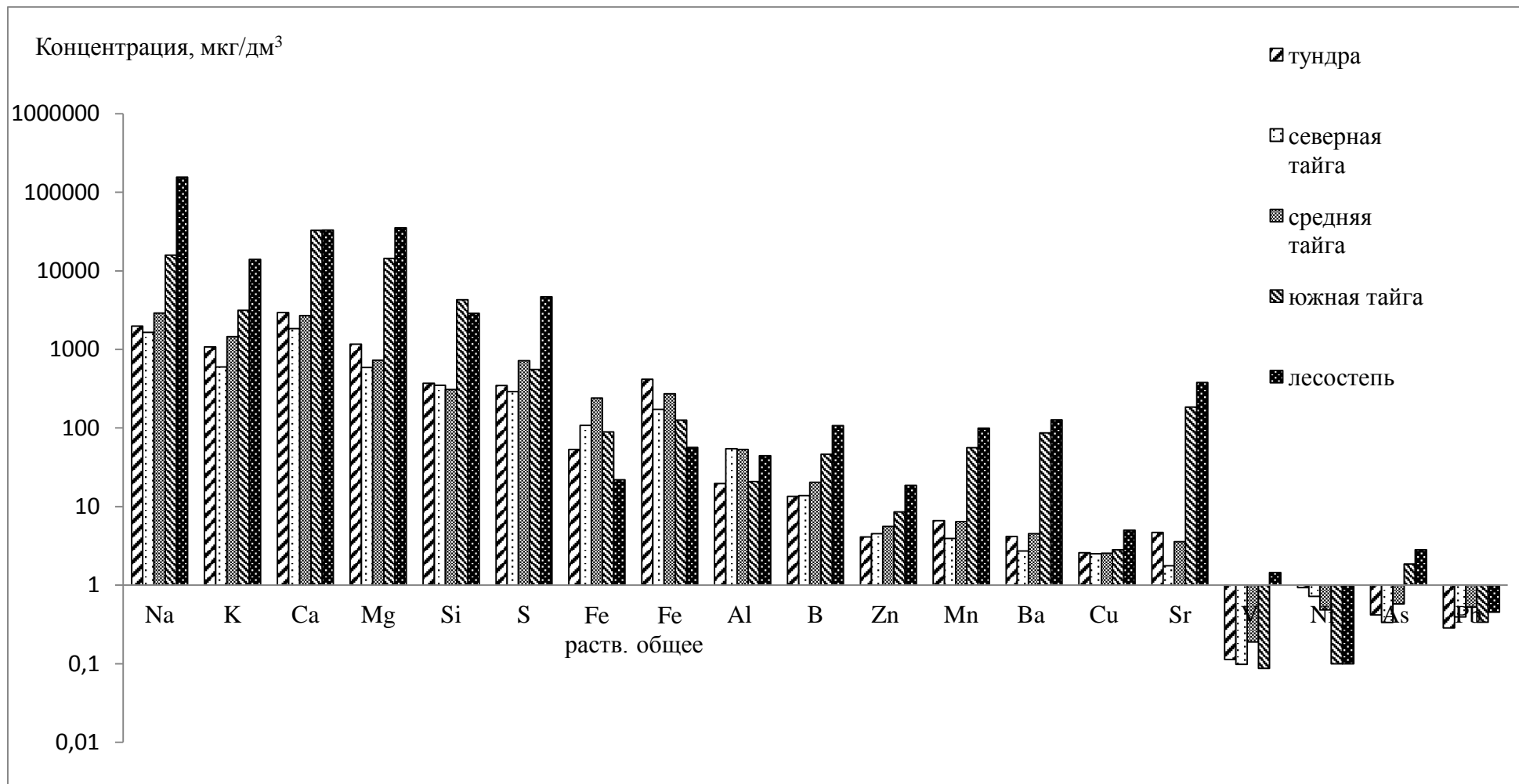


Рис. 2. 2. Содержание макро- и микроэлементов (медианные значения) в водах озер различных природных зон ЗС.

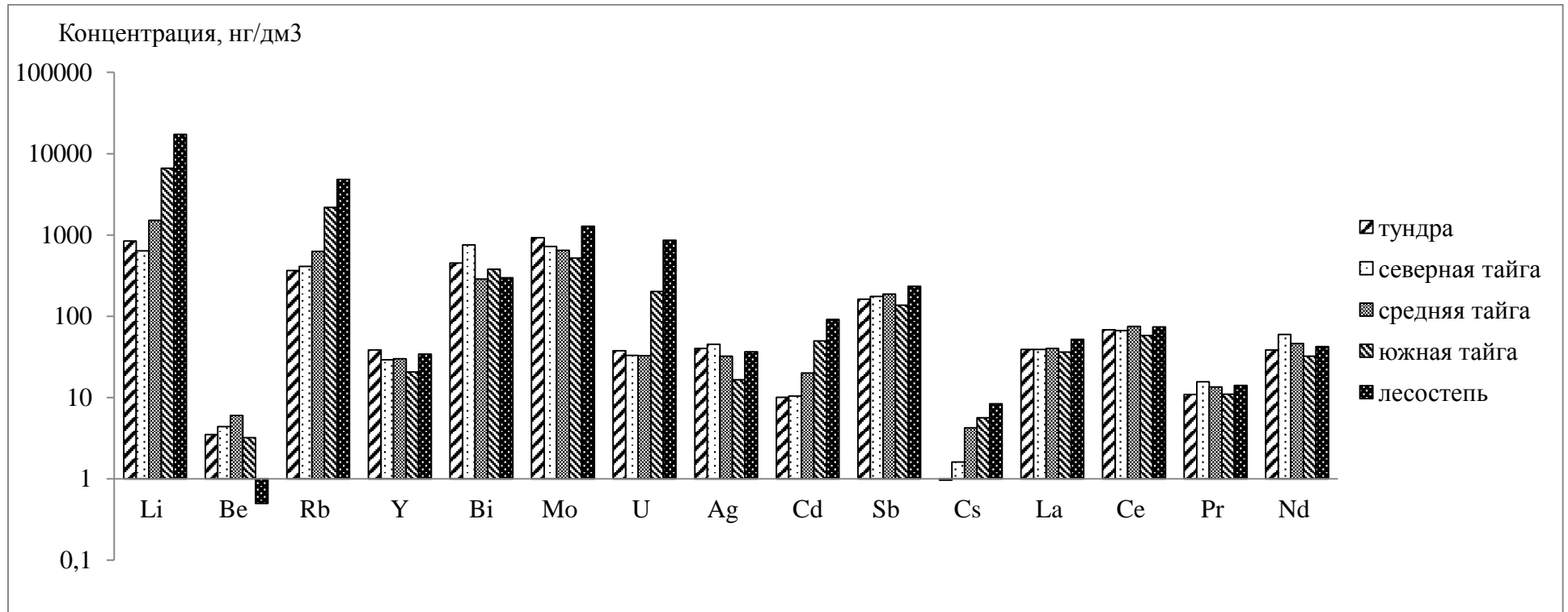


Рис. 2. 3. Содержание микроэлементов (медианные значения) в водах озер различных природных зон ЗС.

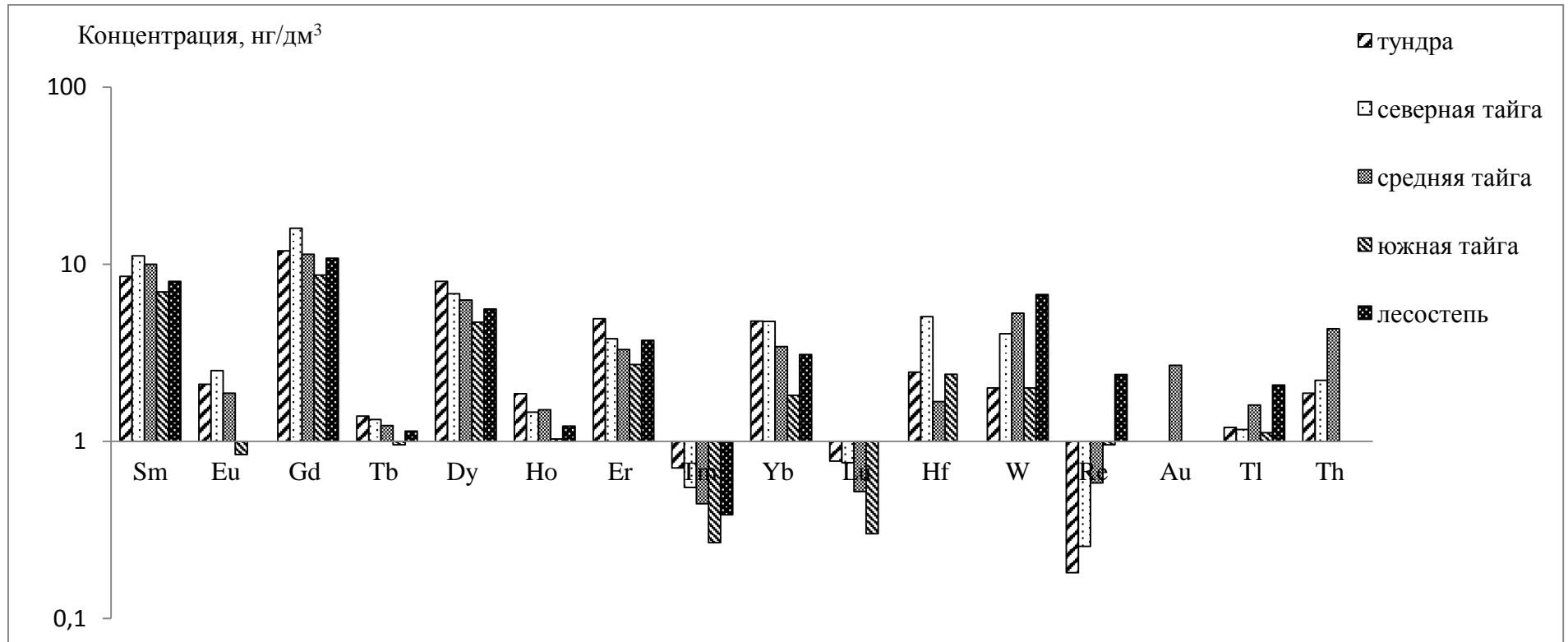


Рис. 2. 4. Содержание микроэлементов (медианные значения) в водах озер различных природных зон ЗС.

Распределение микроэлементов в зоне северной тайги имеет следующий вид:

>100 мкг/ дм ³ :	Fe
10-100 мкг/ дм ³ :	Al>B
1-10 мкг/ дм ³ :	Zn> Mn> Ba> Cu>Sr
0.1-1 мкг/ дм ³ :	Bi>Mo>Ni>Li>Rb>Pd>As>Ti>Cr>Sb
0.1 – 0.05мкг/ дм ³ :	V>Ce>Nd
Менее 0.05 мкг/ дм ³	Ag> La> U> Y> Zr> Gd> Pr> Sm> Cd> Hg> Sn> Dy> Yb> Be> W> Er> Eu> Th> Cs> Ho> Tb> Lu> Tm> Re

Озера с самыми низкими значениями pH (<5) в зоне северной тайги имеют цветность более 100°Цв, это заболоченные водоемы, доля таких водоемов составляет около 10% от общего числа озер этой зоны.

Средняя тайга. В зоне средней тайги преобладают подзолистые и болотные почвы, кислотность и цветность водоемов этой подзоны варьирует в очень широком диапазоне (pH 4.54 – 7.42, цветность 7.4 – 146 °Cr-Co шкалы). Содержание большинства микроэлементов в этой зоне примерно такое же, как в северных регионах. Фактом, свидетельствующим о высокой степени заболоченности территории, является высокое содержание в воде Fe, которое в анаэробных условиях болот становится весьма подвижным и легко вымывается из почв.

Распределение микроэлементов в зоне средней тайги:

>100 мкг/ дм ³ :	Fe
10-100 мкг/ дм ³ :	Al>B
1-10 мкг/ дм ³ :	Mn>Zn>Ba>Sr>Cu>Li
0.1-1 мкг/ дм ³ :	Mo>Rb>As>Pb>Ni>Ti>Bi>Cr>V>Sb
0.05-0.1 мкг/ дм ³ :	Ce>Nd
Менее 0.05 мкг/ дм ³	La>U> Ag> Y> Zr> Cd> Pr> Gd> Hg> Sm >Dy >Be> Sn> W> Th> Cs> Yb> Er> Eu> Ho> Tb> Re> Lu> Tm >B

В зонах северной и средней тайги встречаются как кислые озера с рН менее 5.5 и цветностью вод ниже 30 (5 озер из 58, что составляет 8.6%), так и эвтрофные озера с высокими содержаниями биогенных элементов со значением рН близким к нейтральному. Доля мезотрофных озер – 36%, эвтрофных – 46.5%, гиперэвтрофных – 7%.

Южная тайга. В южной тайге и подтайге дерново-подзолистые почвы сменяются серыми лесными, широкое распространение имеют болотные верховые торфяные и почвы переходных и низинных болот. При переходе от зоны средней тайги к южной наблюдается увеличение концентрации следующих микроэлементов (Zn, Mn, Ba, Bi, Li, Rb, As, U, Cd, Nb, Cs). Такое повышение может быть связано с активным вовлечением микроэлементов в малый биологический круговорот, с влиянием антропогенных факторов.

Распределение микроэлементов в зоне южной тайги:

Более 100 мкг/ дм ³ :	Sr
10-100 мкг/ дм ³ :	Fe>Ba>Mn>B>Al
1-10 мкг/ дм ³ :	Zn>Li>Cu>Rb>As
0.1-1 мкг/ дм ³ :	Mo>Bi>Pb>Ti>U>Cr>Sb>Ni
0.05-0.1 мкг/ дм ³ :	V>Ce>Cd
Менее 0.05 мкг/ дм ³	La>Nd>Y> Ag> Pr> Hg> Gd> Sm> Sn> Cs> Dy> Zr> Be> Er> W> Yb> Ho> Re> Tb> Eu> Th> Lu>Tm

В южной тайге большинство озер также относятся к группе мезоэвтрофных и эвтрофных, озер с рН < 5.5 среди обследованных нет.

Лесостепь. С продвижением на юг в лесостепной зоне формируются серые лесные почвы и выщелоченные черноземы, луговые черноземные и луговые солонцеватые и солончаковатые [Каретин, 1990; Хренов, 2002].

Воды лесостепных озер отличаются от таёжных достаточно сильно. По лесостепи Западной Сибири проходит изолиния коэффициента увлажнения равная 1.1. Соотношение выпадающих атмосферных осадков и испарения стремится к 1, происходит нарастание доли почвенно-грунтового питания.

Почвы же и четвертичные горные породы более богаты микроэлементами и карбонатами, другими солями, чем ледниковые отложения тайги. Здесь широкое распространение имеют субэральные и озерные лессовидные суглинистые отложения, содержащие карбонаты. Среди почв появляются рассоленные – солоди, осолоделые черноземы, и засоленные – солонцы, осолонцованные черноземы [Хренов, 2002]. Все это приводит к росту минерализации озерных вод, появлению солоноватых и соленых озер со слабощелочной и щелочной реакцией. Среднее значение pH в обследованных озерах составило 7.92 при наличии показателя 8.3 в одном из озер Исетского района Тюменской области. В литературе приводятся данные по наличию в лесостепной зоне Западной Сибири озер со значением pH до 9 [Страховенко и др., 2012]. Именно для этой зоны характерны повышенные концентрации большинства макро- и микроэлементов.

Распределение микроэлементов в лесостепной зоне:

> 100 мкг/ дм ³ :	Sr>Ba>B
10-100 мкг/ дм ³ :	Mn>Al>Fe>Zn>Li
1-10 мкг/ дм ³ :	Cu>Rb>As>V>Mo
0.1-1 мкг/ дм ³ :	U>Pb>Ti>Bi>Sb>Cr>Ni
0.05-0.1 мкг/ дм ³ :	Cd>Ce>La
Менее 0.05 мкг/ дм ³	Nd> Ag> Y> Pr> Gd> Hg> Cs> Sm> W> Sn> Dy> Zr> Er> Yb> Re> Ho> Tb> Th> Be> Tm> Lu>Eu

В целом по содержанию микроэлементов в озерах основных природных зон Западной Сибири можно сделать следующие выводы:

Содержание макроэлементов (Na, K, Ca, Mg) и большинства микроэлементов (Si, P, B, Mn, Ba, Sr, Zn, Cu, Li, Rb, As, V, Co, U) имеет самое высокое значение в зонах южной тайги и лесостепи. Исключением являются железо и алюминий, концентрации которых выше в заболоченных водоемах тундровой и северо-таёжной зон, отличающихся высокой цветностью и кислотностью. Кроме Fe и Al для Ti, Ni и Bi самые высокие концентрации

также обнаружены в северных озерах. Приведенные в табл. 2.7 данные по микроэлементному составу вод малых озер Западной Сибири могут быть использованы в качестве фоновых характеристик при определении степени загрязнения водоемов тяжелыми металлами.

2.3. Основные факторы формирования химического состава вод в Западной Сибири

Для выявления факторов, влияющих на состав природных вод, использовали факторный, дискриминантный и корреляционный анализ данных (пакет программ Statistika 6 и SPSS17+). Для выполнения анализа использовали данные по химическому составу 137 проб природной воды, отобранных в озерах Западной Сибири без учета природной зональности. В обработку были включены данные по макро- и микроэлементам (всего более 50 показателей), а также некоторые общие показатели химического состава вод (рН, цветность, содержание органического углерода ($C_{орг}$), щелочность). Для проведения факторного анализа были использованы, помимо химического состава проб, климатические (осадки, испарение, увлажненность ($K_{увл}$), сумма активных температур) и географические (коэффициенты залесенности ($K_{л}$), заболоченности ($K_{б}$) и заозеренности ($K_{о}$)) данные. Из анализа были исключены элементы, содержание которых в большинстве проб оказалось ниже предела обнаружения (Ga, Hg, Sc, Ge, In, Pt, Ru, Pd, Te, Rh, Os, Ir). После проведения корреляционного анализа по всему массиву данных для группы элементов-лантаноидов (La, Ce, Nd, Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Tm, Th) было установлено наличие высокой корреляции между собой (0.94 -1.0). В итоговой таблице для них приведены данные по двум типичным представителям (Ce и Yb).

На химический состав вод малых озер в значительной мере влияет состав почв и почвообразующих пород водосбора. Выщелачивание подстилающих

пород является основным источником поступления элементов в водные объекты. Кроме влияния источников поступления и зональных условий формирования химического состава вод, микроэлементный состав вод озер подвержен трансформации, связанной с развитием как природных (органическое подкисление вод), так и антропогенно-обусловленных процессов, таких как эвтрофирование и антропогенное закисление [Моисеенко, Гашкина, 2010]. Для оценки различных факторов в процессах формирования химического состава вод проведен факторный анализ методом главных компонент.

Факторный анализ. Матрица для проведения факторного анализа включала данные по химическому составу вод, географические и климатические показатели. Метод факторного анализа позволяет объединить элементы в составе вод в группы и выделить факторы, влияющие на формирование химического состава озер. Результаты факторного анализа макро- и микроэлементного состава вод малых озер Западной Сибири представлены в табл. 2.8. По результатам анализа выделено четыре основных фактора, дающие следующие проценты объяснимой дисперсии: 1 – 33.4; 2 – 22.5; 3 – 6.79; 4 – 5.38.

Согласно данным факторного анализа первый фактор (33.4%) объединил содержание натрия, хлора и сульфатов, относящихся к основным ионам минерализации, с содержанием следующих микроэлементов (в порядке убывания коэффициентов): V, La (и лантаноиды), Al, Be, Fe, Pb, Ti и B. Кроме того имеется связь с цветностью и менее значимая – с общей минерализацией (УЭП). Данный фактор, имеющий самый высокий процент объяснимой дисперсии, не учитывает природную зональность, т.к. в него не входят ни климатические, ни географические показатели и характеризует, по-видимому, общие особенности формирования состава вод. Согласно данным факторного анализа имеется значительное сходство в распределении в составе озер между

типоморфными элементами (железом и алюминием) и лантаноидами. Этот факт подтверждается и результатами корреляционного анализа.

Второй фактор (22.5%) связал значение общей минерализации (УЭП), а также рН, содержание главных ионов минерализации (все основные катионы, карбонаты, в меньшей степени – хлориды и нитраты) и $C_{орг}$ с годовым стоком (значение фактора имеет знак минус, т.е. значение УЭП уменьшается при увеличении годового стока) и суммой активных температур. Сумма активных температур возрастает уменьшением широты (с севера на юг) и влияет на процессы выщелачивания ионов из подстилающих пород водосборов. В этот же фактор вошли следующие показатели: содержание Si, Sr, As, В, Ва, Li, Rb, Re и U.

Третий фактор (6.8%) объединил климатические (осадки, испарение, $K_{увл}$, сумма активных температур) и один из географических (коэффициент заболоченности (K_6)) параметров с содержанием аммония и цветностью (0,44). Действительно, для заболоченных водоемов возможно повышение содержания аммония и цветности. В этот же фактор с коэффициентами около 0,4 по результатам анализа попало содержание микроэлементов Cu, Вi и F (-0.40; -0.47 и 0.46, соответственно).

Четвертый фактор, имеющий самый низкий процент объяснимой дисперсии (5.4%), указывает на наличие связи между коэффициентом залесенности ($K_л$) и содержанием нитратов, Mn (положительные коэффициенты 0.52; 0.45), а также с Cl и Br (отрицательные коэффициенты -0.51; -0.485). Такая зависимость может служить подтверждением поступления Mn в водоемы путем разложения листовного опада. Связь между залесенностью и содержанием нитратов может быть объяснена их активным участием в биохимических процессах. Коэффициент заозеренности ($K_о$) не вошел ни в один из факторов. Высокая заболоченность характеризует большую часть водоемов от тундры до южной тайги, поэтому не имеет дискриминирующей функции.

Результаты факторного анализа с использованием максимального набора данных не позволили выявить четкой зависимости состава вод от широтной зональности и природных особенностей, т.к. на первом месте по значению процента объяснимой дисперсии оказались самые многочисленные данные (большое количество микроэлементов). Поэтому для выявления общих закономерностей формирования химического состава вод набор данных был уменьшен. Полученные результаты приведены в табл. 2.9.

Таблица 2.9

Результаты факторного анализа по ограниченному набору параметров.

Параметры	Фактор 1	Фактор 2	Фактор 3
К _л	-0.154	-0.740	0.093
К _б	0.520	-0.501	-0.117
Осадки	0.255	-0.849	-0.154
Испаряемость	0.115	-0.898	-0.149
Σt>10°C	-0.605	-0.647	-0.203
pH	-0.706	0.295	0.022
χ, мкСм/см	-0.919	0.074	-0.223
Ca	-0.839	-0.110	0.028
Mg	-0.884	0.121	-0.220
Na	-0.824	0.106	-0.344
K	-0.826	0.181	-0.263
Alk	-0.939	0.049	-0.088
SO ₄	-0.351	0.014	0.218
Cl	-0.648	0.088	-0.297
Цв	-0.027	-0.658	0.075
С _{орг}	-0.743	-0.402	-0.057
NO ₃	-0.368	-0.255	0.551
NH ₄	0.033	-0.340	-0.242
N _{общ}	-0.767	-0.325	0.282
PO ₄	-0.234	-0.262	0.485
P _{общ}	0.083	-0.044	0.410
Si	-0.705	-0.099	0.168
Sr	-0.547	0.149	-0.010
Al	0.122	-0.102	0.099
Fe	0.286	0.075	0.411
Mn	-0.243	-0.478	0.474
Cr	-0.428	0.018	0.571
Cu	-0.342	0.120	0.543
Ni	0.026	-0.036	0.477
Zn	-0.185	0.348	0.509
Cd	0.089	-0.180	-0.054
Pb	0.087	0.257	0.254
% объясняемой дисперсии	27.3	13.3	9.1

Результаты факторного анализа по сокращенному набору данных позволили выявить три основных фактора (со значением объясняемой дисперсии больше 5%). Первый фактор (27.3%) определяет зональные географические условия формирования химического состава вод, показывает тесную связь между основными ионами минерализации, которые поступают в процессе выщелачивания горных пород и сопряжен с заболоченностью водосборов (K_6), имеющей для Западной Сибири повсеместный характер. Фактор 2 (13.3%) также характеризует региональные особенности, такие как залесенность природных зон, заболоченность водосборов (и связанные с ними обогащение вод органическим веществом, Mn и увеличение цветности вод), климатические характеристики (осадки, испаряемость и сумма активных температур). Локальные проявления (фактор 3, 9.1%) выражены в эвтрофировании большого числа озер и обогащении вод озер такими элементами как Fe, Mn, Cr, Cu, Ni, Zn.

Таким образом, на основании факторного анализа по ограниченному набору данных можно ранжировать факторы и процессы по степени их воздействия на химический состав вод: 1) географическая зональность; 2) региональные особенности (залесенность, заболоченность, климатические особенности, гумификация); 3) локальные факторы как природные (заболоченность, эвтрофирование), так и антропогенные (закисление и сопряженное поступление ионов металлов).

По этим же исходным данным был проведен дискриминантный анализ и расчет обобщенных расстояний Махаланобиса. Результаты дискриминантного анализа, представлены на рис. 2.5, расстояния Махаланобиса – в таблице 2.10. В качестве дискриминирующего параметра использовали принадлежность к природным зонам ($G_{1:1}$ – тундра; $G_{1:2}$ – северная тайга; $G_{1:3}$ – средняя тайга; $G_{1:4}$ – южная тайга; $G_{1:5}$ – лесостепь).

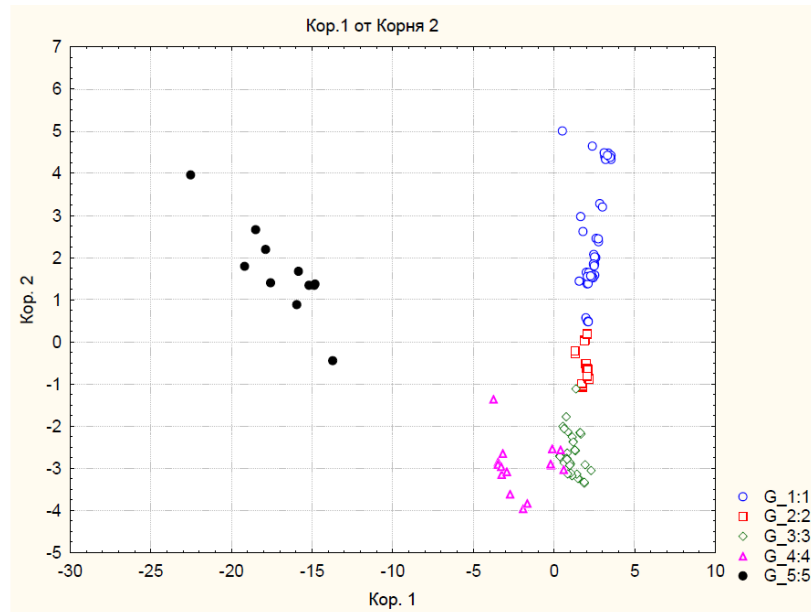


Рис. 2. 5. График рассеяния значений канонических функций, дискриминирующий природные зоны. G_1:1 – тундра ; G_1:2– северная тайга; G_1:3– средняя тайга; G_1:4– южная тайга; G_1:5– лесостепь.

Таблица 2.10

Обобщенные расстояния Махаланобиса между природными зонами.

Природные зоны	Тундра	Северная тайга	Средняя тайга	Южная тайга	Лесостепь
Тундра	0				
Северная тайга	12.7	0			
Средняя тайга	31.0	5.76	0		
Южная тайга	54.7	31.5	18.2	0	
Лесостепь	381	359	344	257	0

Обобщенные расстояния Махаланобиса, представленные в таблице 2.10, показывают степень различия в химическом составе вод между зонами. Судя по ним, на территории тундры и тайги состав вод имеет меньше различий, наблюдается плавная изменчивость и перекрывание расположения озер на этих территориях. Зона лесостепи значительно отличается от всех остальных природных зон Западной Сибири.

2.4. Геохимическая классификация природных вод

Существует ряд классификационных схем для природных вод. В разное время гидрохимиками разработаны различные варианты. Широко известны классификации по ионному составу О.А. Алекина (1970), М.Г. Валяшко (1966), В.А. Сулина (1948), К.Е. Питьевой (1978), по органическому веществу И.В. Баранова (1982), Н.С. Харкевич (1966), С.П. Китаева (1988). Для проведения классификации необходимо выяснить региональные геохимические особенности вод и установить основные параметры, имеющие наибольшее значение для проведения классификации.

Поверхностные воды Западной Сибири от зоны тундры до лесостепной характеризуются высокой изменчивостью химического состава. Основными гидрохимическими показателями, в максимальной степени отражающими качественные признаки вод, являются ионно-солевой состав и органические вещества (ОВ) [Посохов, 1985]. Согласно данным, приведенным в предыдущем разделе, основными макрокомпонентами вод малых озер Западной Сибири являются гидрокарбонаты (или щелочность), хлориды, ионы кальция, натрия, а также органическое вещество. В разделе 2.1 приведены результаты определения классов вод в соответствии с классификацией О.А. Алекина, согласно которым доминирующими для большинства природных зон являются гидрокарбонатно-кальциевые озера, реже встречаются озера хлоридно-кальциевые и хлоридно-натриевые. В зоне средней тайги, вблизи нефтегазовых месторождений число озер хлоридного класса возрастает. Озера сульфатного класса встречаются редко, являются скорее исключением, чем правилом. Кислотность водоемов (рН) варьирует в интервале от кислых и слабокислых (4.7 – 5.5) до слабощелочных (7.5 – 8.0).

По результатам анализа зависимостей концентрации макрокомпонентов от суммы ионов установлено, для озер имеет место высокая степень корреляции между суммой ионов и содержанием основных анионов и катионов природных вод (рис. 2.6). Данные для всех озер, независимо от природных зон, и отдельно по природным зонам приведены в таблице 2.11.

Корреляции $\Sigma_{\text{ионов}} = f(C, \text{мкэкв/дм}^3)$ для озер различного типа (n – число озер данного типа)

	Класс озер	Группа озер	Уравнение	R ²	n
Озера Западной Сибири (184 озера)					
1	Гидрокарбонатные	Кальциевые и натриевые	$y = 2.84 [\text{Alk}] - 43.4$	0.868	114
2	Хлоридные	Кальциевые и натриевые	$y = 2.14 [\text{Cl}] + 569$	0.941	70
3	Гидрокарбонатные, хлоридные	Кальциевые	$y = 3.51 [\text{Ca}] + 209$	0.980	100
4	Гидрокарбонатные, хлоридные	Натриевые	$y = 2.95[\text{Na}] + 258$	0.772	69
Тундра (46 озер)					
5	Гидрокарбонатные	Кальциевые и натриевые	$y = 1.99 [\text{Alk}] + 258$	0.801	43
6	Хлоридные	Кальциевые и натриевые	$y = 8.24 [\text{Cl}] + 330$	0.987	3
7	Гидрокарбонатные	Кальциевые	$y = 3.83 [\text{Ca}] + 130$	0.898	36
8	Гидрокарбонатные	Натриевые	$y = 3.94 [\text{Na}] + 137$	0.953	10
Северная тайга (34 озера)					
9	Гидрокарбонатные	Кальциевые и натриевые	$y = 1.93 [\text{Alk}] + 212$	0.465	23
10	Хлоридные	Кальциевые и натриевые	$y = 2.09 [\text{Cl}] + 435$	0.990	11
11	Гидрокарбонатные, хлоридные	Кальциевые	$y = 3.88 [\text{Ca}] + 103$	0.825	21
12	Гидрокарбонатные, хлоридные	Натриевые	$y = 2.49[\text{Na}] + 159$	0.976	13
Средняя тайга (77 озер)					
9	Гидрокарбонатные	Кальциевые и натриевые	$y = 1.99 [\text{Alk}] + 299$	0.966	23
10	Хлоридные	Кальциевые и натриевые	$y = 2.37 [\text{Cl}] + 94$ ($y = 2.06 [\text{Cl}] + 409$)	0.941 (0.998)	54 (53)
10*	Хлоридные озера средней тайги (2012г)	Кальциевые и натриевые	$y = 2.11 [\text{Cl}] + 351$	0.997	33
11	Гидрокарбонатные, хлоридные	Кальциевые	$y = 3.35 [\text{Ca}] + 307$ ($y = 3.42 [\text{Ca}] + 209$)	0.916 0.980	31 (29)
12	Гидрокарбонатные, хлоридные	Натриевые	$y = 2.04 [\text{Na}] + 159$	0.987	46
Южная тайга и лесостепь 27 озер					
13	Гидрокарбонатные	Кальциевые и натриевые	$y = 2.96 [\text{Alk}] - 718$	0.684	25
14	Хлоридные	Натриевые	$y = 0.73[\text{Na}] - 12905$	1	2
15	Гидрокарбонатные, хлоридные	Кальциевые	$y = 3.33 [\text{Ca}] + 662$	0.954	17
16	Гидрокарбонатные, хлоридные	Натриевые	$y = 3.01 [\text{Na}] + 7181$ $y = 2.33 [\text{Na}] + 8563$	0.472 (0.969)	10 (9)

Близкие значения коэффициентов в уравнении линейной регрессии для озер гидрокарбонатного класса тундры, северной и средней тайги (1.93-1.99) позволяют предположить сходные механизмы формирования химического состава озер данного класса в отношении главных ионов.

Для хлоридных озер тундры коэффициент в уравнении, связывающем сумму ионов с концентрацией хлоридов, намного выше по сравнению с подобными уравнениями других природных зон (в таблице выделено жирным шрифтом). Значение коэффициента – 8.2 (тундра), 2.1 – общее для всех природных зон, 2.1-2.3 – северная и средняя тайга, 0.7 – южная тайга и лесостепь. Коэффициент перед концентрацией натрия также отличается в большую сторону от коэффициентов в уравнениях для других природных зон. Эти данные подтверждают выводы о значительном влиянии морских аэрозолей на формирование химического состава озер тундровой зоны.

В зоне средней тайги при построении линейной регрессии сумма ионов – концентрация кальция выявлены три озера, для которых наблюдается значительное отличие в химическом составе от остальных озер данного типа. В таблице приведены уравнения линейной регрессии и коэффициенты корреляции, полученные до (верхняя строка) и после (в скобках, нижняя строка) удаления данных по этим озерам из математической обработки. По-видимому, эти озера имеют дополнительные источники поступления ионов хлора и кальция, что, скорее всего, обусловлено поступлением высокоминерализованных вод при техногенном воздействии. Отдельной строкой (10*) приведены данные для озер хлоридного класса средней тайги, расположенных вблизи лицензионных участков Ханты-Мансийского округа. Коэффициент корреляции этой зависимости близок к 1 (0.997) в широком интервале концентраций хлоридов (от 0.8 до 8-10 мг/дм³), нет точек, выпадающих из этой регрессии.

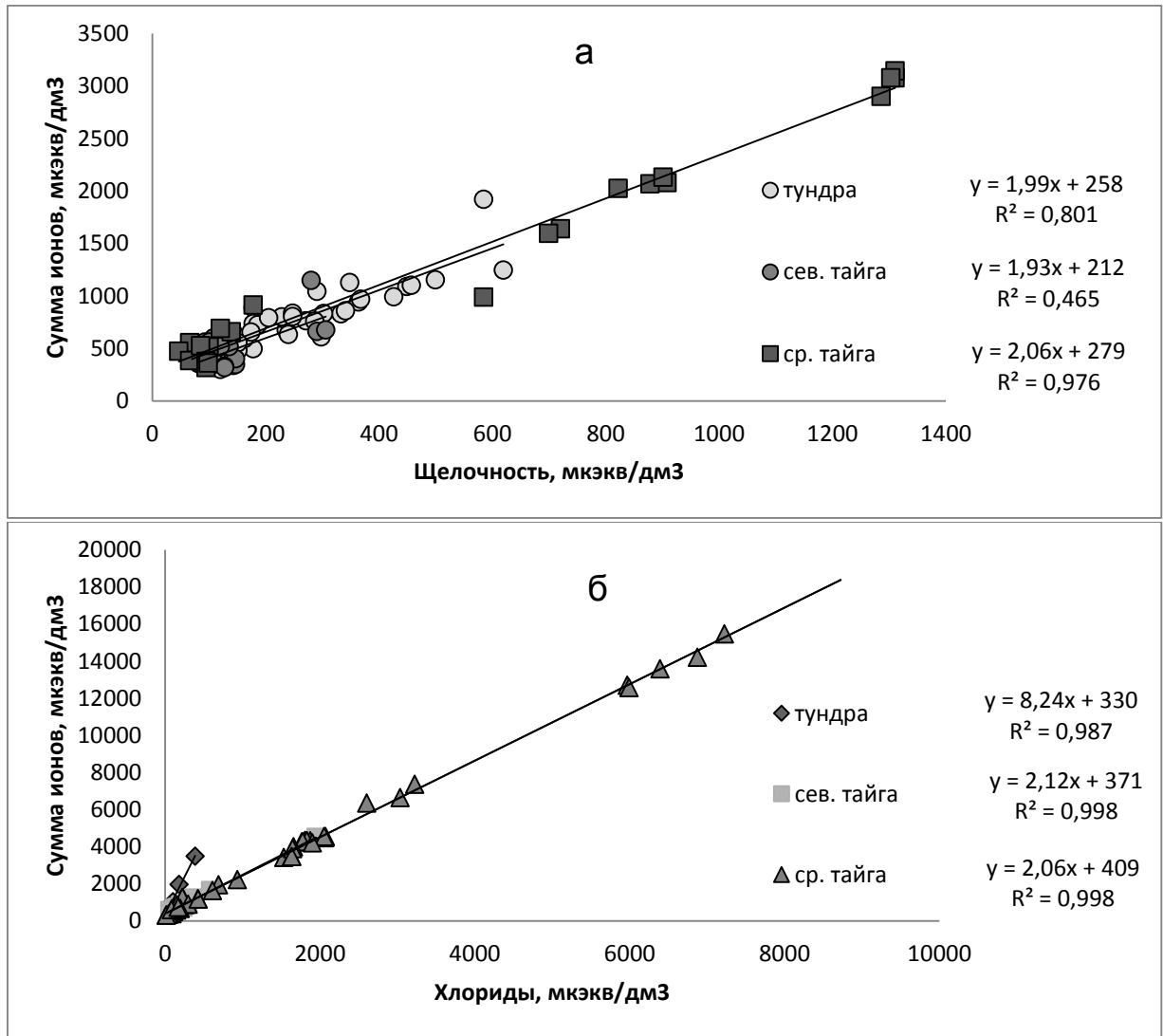


Рис. 2. 6. Корреляции суммы главных ионов с концентрацией анионов для различных природных зон: а) со щелочностью; б) с хлоридами.

Большой вариабельностью отличаются зависимости для гидрокарбонатных озер в зонах северной, южной тайги и лесостепи (коэффициенты корреляции 0.47-0.68), по ним сложно установить вклад конкретных факторов в формирование состава вод.

Органическое вещество также является одним из основных компонентов природных вод. Растворенное в воде органическое вещество в значительной мере определяет специфику вод, сказывается на миграционной способности других компонентов (в частности, микроэлементов), влияет на рН, а также на процессы с участием биогенных элементов.

Содержание органического вещества в водах количественно характеризуют несколько показателей: непосредственно – величина $C_{\text{орг}}$ (органический углерод), косвенно – цветность и перманганатная окисляемость. Все эти величины сильно варьируют в водах Западной Сибири. Корреляции между ними выражаются следующими уравнениями:

Цветность (Цв) связана с перманганатной окисляемостью (ПО) уравнением:

$$\text{Цв} = 5.06 \text{ ПО} - 3.3 \quad R^2 = 0.72. \quad (2.1)$$

Органический углерод ($C_{\text{орг}}$) с перманганатной окисляемостью (ПО):

$$C_{\text{орг}} = 0.71 \text{ ПО} + 2.6 \quad R^2 = 0.70. \quad (2.2)$$

Содержание органического вещества можно характеризовать гумусностью. Гумусность в работе [Лозовик и др., 2006] предлагается рассчитывать как среднее геометрическое значение показателей цветности и перманганатной окисляемости:

$$\text{Hum} = \sqrt{\text{Цв} \cdot \text{ПО}}, \quad (2.3)$$

где Hum – гумусность природных вод,

Цв – цветность, гр. цветности,

ПО – перманганатная окисляемость, мгО/дм³.

Гумусность, рассчитанная по формуле (2.3), является удобной интегральной характеристикой содержания органического вещества, т.к. по косвенным показателям позволяет оценить содержание и окрашенного легкоокисляемого аллохтонного органического вещества, приносимого в водоемы извне и трудноокисляемого, практически бесцветного автохтонного органического вещества. Распределение озер по геохимическим классам в зависимости от их гумусности, щелочности и кислотности проведено в соответствии с принципами, предложенными для гумидных вод Карелии [Лозовик и др., 2006], однако количественные критерии рассчитаны с учетом региональных особенностей Западной Сибири.

Для расчета критериев распределения озер по классам щелочности построена диаграмма распределения, отражающая характер связи между количеством гидрокарбонатов и кислотностью водоемов (рис. 2.7).

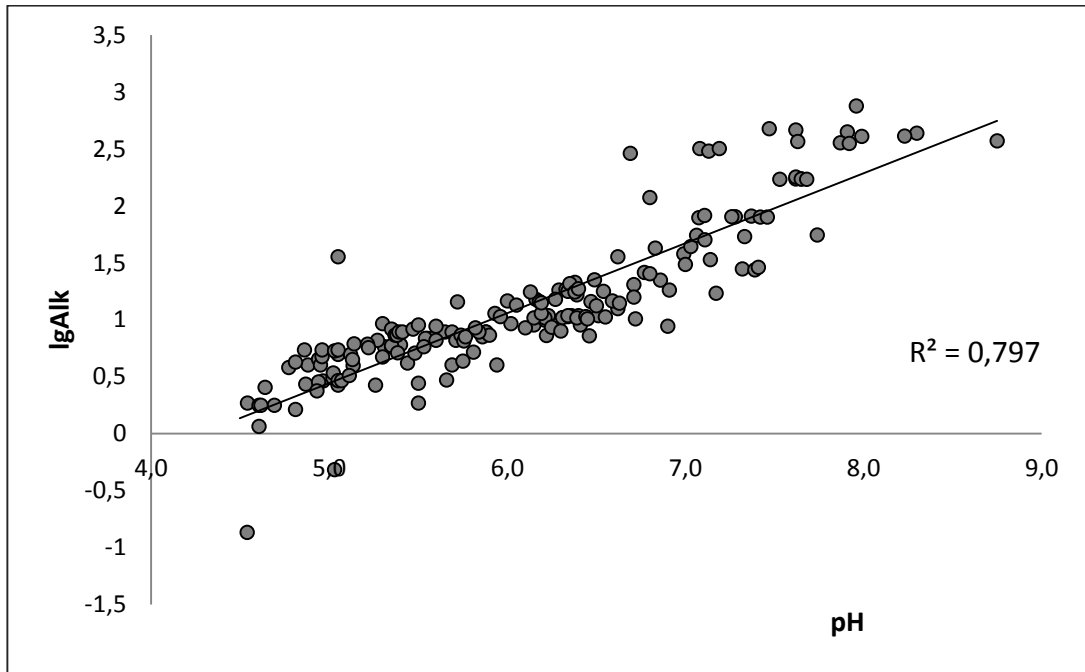


Рис. 2. 7. Диаграмма $\lg(\text{Alk}) - \text{pH}$ для озер Западной Сибири.

Используя связь между pH и щелочностью можно получить шкалу щелочности в сопоставлении со шкалой pH для Западной Сибири (табл. 2.12). Величина 0.6 единиц pH соответствует изменению концентрации ионов водорода в 4 раза.

$$\text{pH} = f(\lg[\text{Alk}])$$

$$y = 1.30 \lg[\text{Alk}] + 4.65$$

$$R^2 = 0.80$$

Значение рН и щелочности для различных классов вод ЗС

рН	lg Alk	Alk, мг/дм ³	Класс по щелочности
4.3	-1.2	0.064	бесщелочностные
4.9	-0.7	0.19	бесщелочностные
5.5	-0.3	0.54	низкощелочностные
6.1	0.2	1.6	слабощелочностные
6.7	0.7	4.5	слабощелочностные
7.3	1.1	13	среднещелочностные
7.9	1.6	38	среднещелочностные
8.5	2.0	110 и более	высокощелочностные

На основании данных по кислотности и щелочности озера Западной Сибири распределены по классам, данные приведены на рис. 2.7.

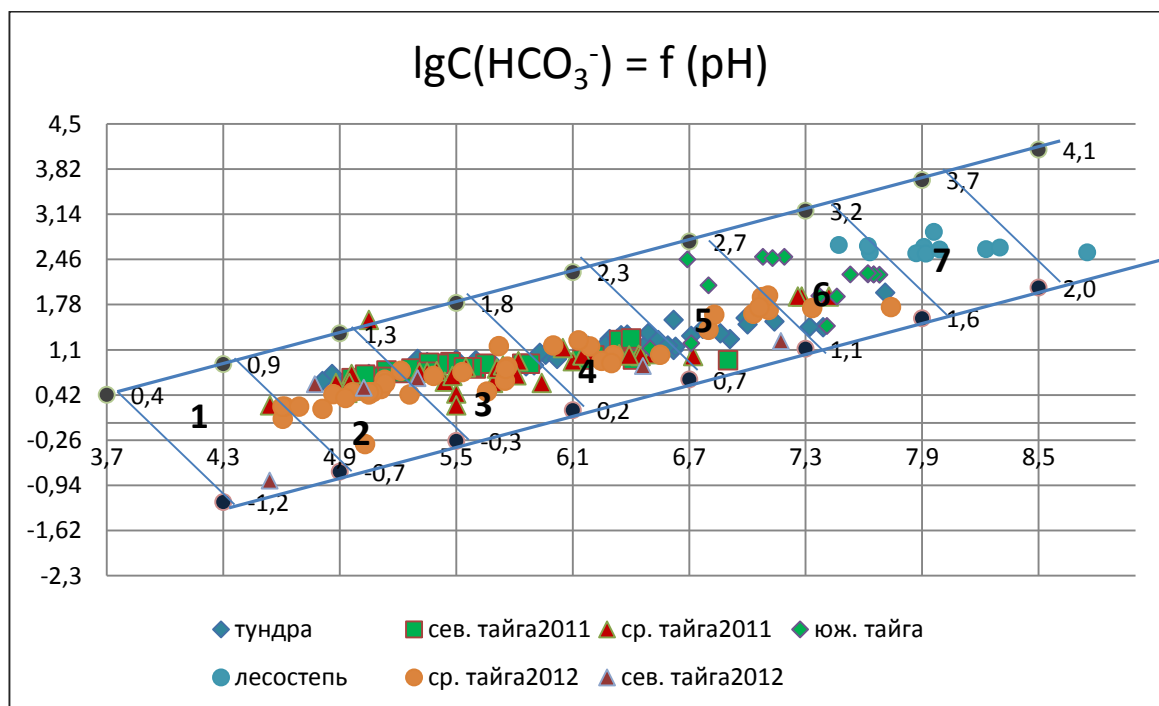


Рис. 2. 8. Диаграмма $\lg C(\text{HCO}_3^-) - \text{pH}$ для озер различных природных зон Западной Сибири: 1 - бесщелочностные кислые, 2 – низкощелочностные кислые слабокислые, 3 – низкощелочностные слабокислые кислые, 4 – слабощелочностные слабокислые, 5 – среднещелочностные слабокислые нейтральные, 6 – среднещелочностные слабощелочные нейтральные, 7 – высокощелочностные слабощелочные.

Распределение озер Западной Сибири по геохимическим классам в зависимости от кислотности, щелочности и гумусности для различных природных зон приведено на рис. 2.9 (а, б, в).

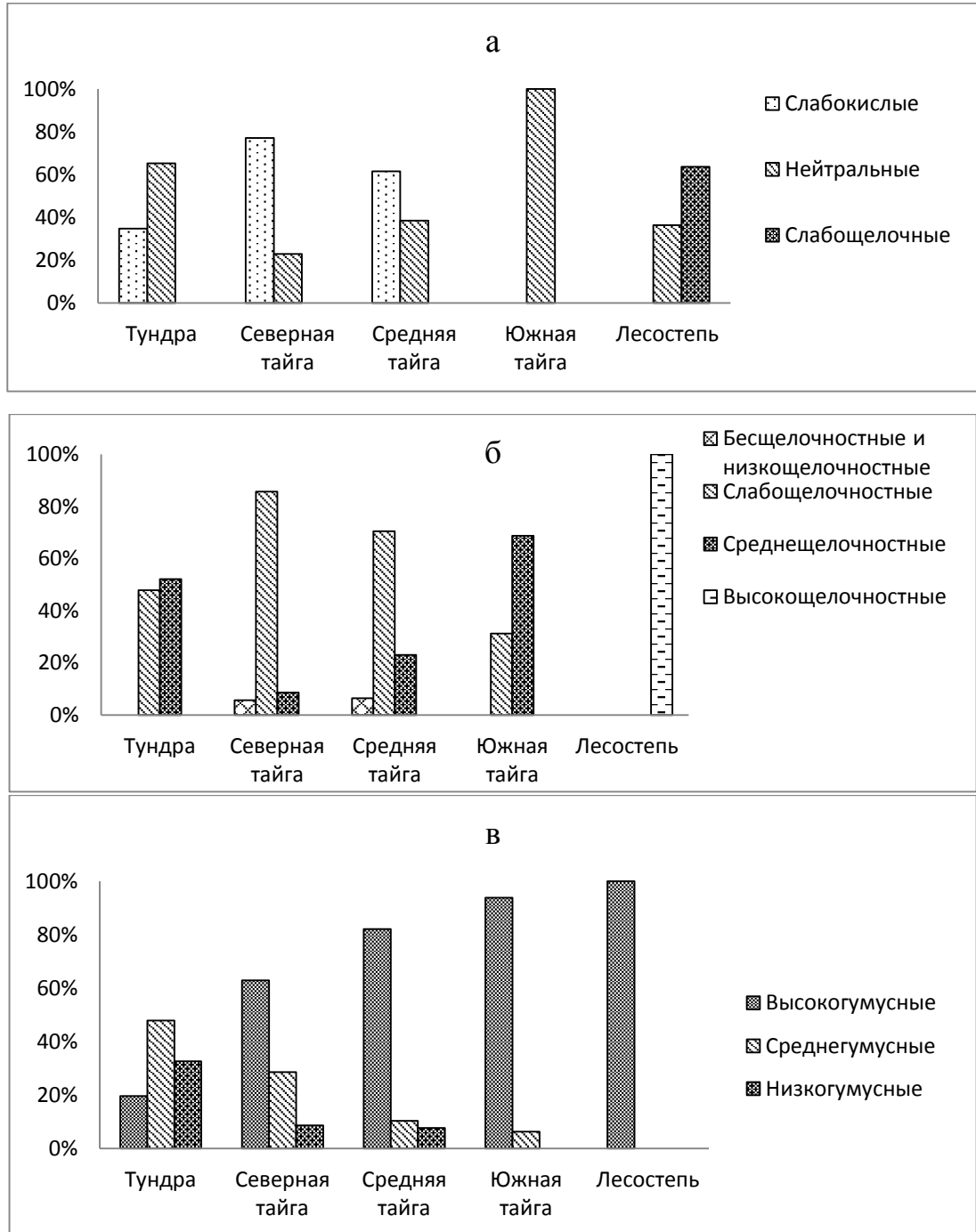


Рис. 2. 9. Распределение озер различных природных зон ЗС по кислотности (а), щелочности (б) и гумусности (в).

Из приведенных диаграмм (рис. 2.9) видно, что больше всего озер с низкими значениями рН (кислых и слабокислых) и щелочности

(бесщелочные и слабощелочные) находится в северной и средней тайге, в зонах южной тайги и лесостепи озера нейтральные, слабощелочные и средне- и высокощелочные. Гумусность озер закономерно возрастает при продвижении от северных к более южным природным зонам.

С гумусностью тесно связано и распределение биогенных элементов (азота и фосфора) в водах озер Западной Сибири. На рис. 2.10 приведена диаграмма, характеризующая связь между гумусностью вод, содержанием различных форм азота и общего фосфора. Гумусность и содержание азота тесно взаимосвязаны, независимо от форм соединений азотной группы. Фосфор примерно одинаково распределен по классам гумусности, его содержание в большей степени должно зависеть от щелочности и кислотности вод, т.к. именно эти факторы определяют подвижность Р в водных системах.

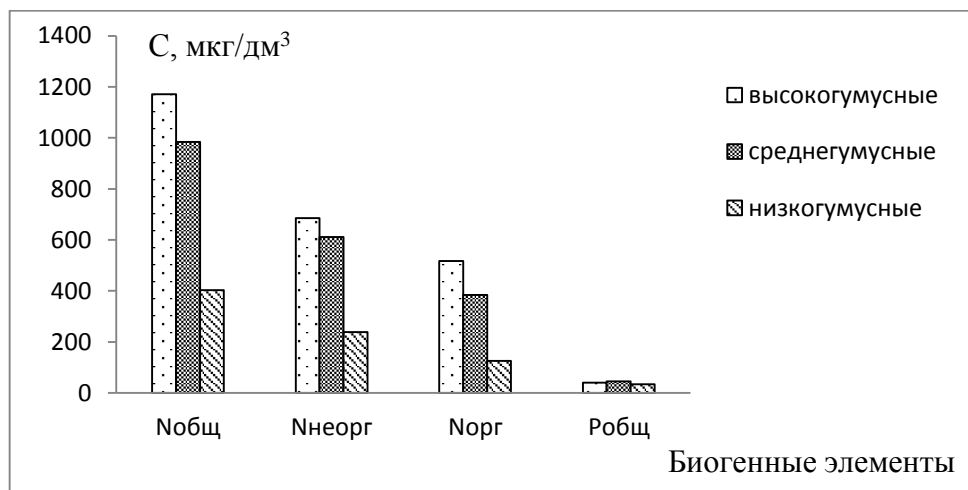


Рис. 2. 10. Медианные значения биогенных элементов для озер разных классов гумусности.

Распределение фосфора по классам гумусности для озер с различной кислотностью и щелочностью представлено на рис. 2.11 (а, б). В кислых водах содержание фосфора растет с увеличением гумусности, т.е. присутствие гумусовых кислот способствует выщелачиванию фосфорсодержащих пород. В слабокислых и нейтральных озерах на содержание фосфора влияет не только кислотность, но щелочность. Известно, что фосфаты кальция присутствуют в карбонатных породах, поэтому при повышении щелочности растет и

содержание фосфора. Самые низкие значения содержания $P_{\text{общ}}$ – в кислых бесщелочностных ультраолигогумусных водах, самые высокие – в нейтральных и высокощелочностных водах.

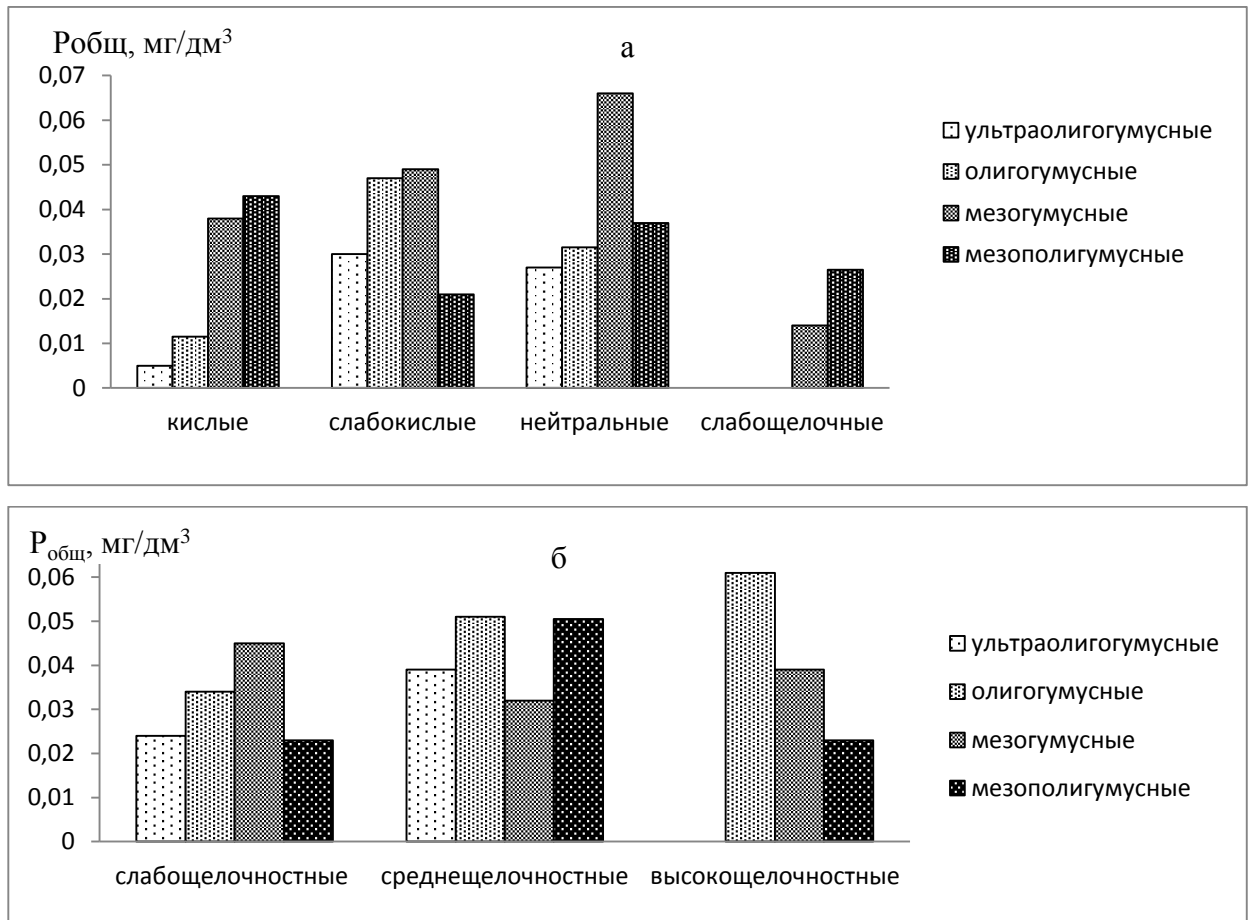


Рис. 2. 11. Распределение $P_{\text{общ}}$ по классам гумусности в зависимости от кислотности (а) и щелочности (б) озер ЗС.

Следует отметить факт низких содержаний фосфора в слабокислых и слабощелочностных мезополигумусных водах, когда при высоком содержании гумусовых кислот концентрация $P_{\text{общ}}$ ниже, чем в мезогумусных. Такое распределение P может свидетельствовать о наличии в водах этих озер процессов в участием фосфора и гумусовых веществ, приводящих к осаждению фосфорсодержащих соединений. В высокощелочностных мезополигумусных водах также имеет место низкое содержание $P_{\text{общ}}$, что может быть объяснено увеличением рН этих вод, и уменьшением растворимости фосфатов.

В целом по классификации вод озер Западной Сибири установлено, что в зоне тундры и лесотундры преобладающий тип озер – гидрокарбонатно-

кальциевые (около 75%). Существенно меньше доля гидрокарбонатно-натриевых озер – 15%. Наличие озер хлоридно-натриевого типа обусловлено, по-видимому, влиянием морских аэрозолей.

В таежной зоне также преобладают озера гидрокарбонатно-кальциевые и гидрокарбонатно-натриевые, однако их доля меньше по сравнению с тундровой зоной за счет увеличения доли хлоридно-натриевых и хлоридно-кальциевых вод. Причиной последнего может быть техногенное влияние нефтегазового комплекса.

В зонах северной и средней тайги велика доля озер с низкими значениями рН, низкой щелочностью и высокой гумусностью, что связано с высокой заболоченностью и поступлением подкисленных природными гумусовыми кислотами вод в озера. Распределение органических и неорганических форм азота тесно связано с содержанием в водных системах гумусовых веществ.

2.5. Распределение и миграция элементов в природных водах

В данном разделе микроэлементный состав вод озер Западной Сибири охарактеризован, во-первых, с точки зрения концентрирования или рассеивания элементов во-вторых, по наличию взаимосвязей между элементами в элементном составе природных вод.

2.5.1 Особенности микроэлементного состава природных вод

Обобщенное представление о содержании микроэлементов представлено ранее (раздел 2.2.3) на рис. 2.2 – 2.4, где приведены медианные значения концентрации всех определяемых элементов в логарифмической шкале для озер различных природно-климатических зон Западной Сибири. В водные системы активно мигрируют элементы, которые являются основными элементами минерализации (макрокомпоненты) – Ca, Mg, Na, K, что характерно для всех природных зон. Общей закономерностью является увеличение содержания макрокомпонентов по направлению с севера к югу, где их концентрация значительно возрастает благодаря повышению роли испарительной концентрации. Сходная закономерность характерна для всех щелочно-земельных и редкоземельных элементов. В тундровых районах по сравнению с таежными, концентрация натрия более высокая в связи с влиянием морских аэрозолей арктического океана.

Содержания железа не подчиняется подобным зональным закономерностям, его присутствие максимально в таежных и лесных регионах, характеризующихся высокой заболоченностью. В водах Западной Сибири его концентрации в 2-3 раза выше по сравнению с аналогичными природными зонами Европейской территории России [Moiseenko, et al., 2013]. Содержания алюминия более высокое в северных водах и в водах средней тайги, характеризующихся низкими значениями pH. Это может быть обусловлено высокой способностью иона Al^{3+} к процессам комплексообразования с

гумусовыми кислотами природных вод, которые в значительной мере способствуют и подкислению природных вод.

Содержание элементов As, U и Cs в озерах южных зон Западной Сибири значительно выше, чем северных. Высокие концентрации U и Nb (около 1000 нг/л) обнаружены в зоне южной тайги и лесостепи. Общей зональной закономерностью распределения элементов As, V, Co, U, Nb, Sb, Cs в водах озер, является рост их содержания от северных к более южным природным зонам, что может быть связано с увеличением техногенной нагрузки.

Отметим некоторые особенности в распределении следовых элементов: Bi и Cd. В водах обследованных озер Западной Сибири определены высокие концентрации висмута (в некоторых пробах до 3-4 мкг/дм³). Висмут редкий элемент повышенной токсичности, относящийся ко второму классу высокоопасных элементов, нормирующийся по санитарно – токсикологическому показателю вредности. Его кларк близок к кларку индия, теллура и других редких элементов. Были предприняты все проверочные тесты и вычисления холостой пробы, которые показали, что эти концентрации реально присутствуют в отобранных пробах природной воды.

Природные воды слабо охарактеризованы по содержанию в них висмута [Хващевская, 2003]. Кларк Bi для морской воды (по А.П. Виноградову) составляет 0.03 мкг/л. Средние (кларковые) содержания Bi для подземных вод отдельных ландшафтных зон и в целом для провинции горных областей, полученные С.Л. Шварцевым (1998) [Шварцев, 1998], изменяются от 0.13 мкг/л в горно - лесном ландшафте до 0.17 мкг/л в горно-степном ландшафте. В зоне лесостепей они составляют 0.06-0.12 мкг/л и уменьшаются в степной до 0.03-0.05 мкг/л, а в целом для провинции умеренно континентального засоления 0.05-0.08 мкг/л. Максимальные из известных значения висмута (720 мкг/л) установлены в кислых (рН-6.5) водах и значительно меньше (9.6 мкг/л) в щелочных (рН-7.5) подземных водах рудных месторождений, а также в некоторых типах термальных (гидрофумаролы вулкана Узон-200 мкг/л) и

углекислых (Ферганский хребет – 5 мкг/л) источниках [Удодов и др., 1965; Еникеев, 1974; Хващевская, 2003]. В водах озер Западной Сибири максимальное содержание висмута (1-4 мкг/дм³) имеет место в озерах северных природных зон, где доминируют озера со значением рН меньше 6.5, в зонах средней, северной тайги и тундры. Повышенное содержание висмута в водах этих озер Западной Сибири может быть связано с его способностью к образованию очень прочных комплексов с органическими компонентами природных вод (гумусовыми кислотами). С продвижением к более южным регионам концентрация висмута уменьшается. Однако, и в озерах с более высокими значениями рН (южная тайга и лесостепь) содержание висмута около 0.2-0.4 мкг/дм³, что превышает кларковое содержание и приведенную в работах С.Л. Шварцева среднюю концентрацию для подземных вод.

Интересны закономерности распределения Cd: в водах ЗС его концентрации увеличиваются к южным регионам, что может быть связано с внесением его в почвы с фосфорными удобрениями, в которых он всегда присутствует [Cadmium ..., 1997] и дальнейшим его рассеиванием в водах суши. Интересно, что на Европейской территории России, по данным работы [Моисеенко, Гашкина, 2010] закономерность обратная, более высокие концентрации обнаруживаются в водах северных регионов, что может быть связано с влиянием медно-никелевых плавлен и выщелачиванием этого элемента кислотными осадками, возможно – трансграничным переносом из загрязненной Европы.

Важным аспектом рассмотрения элементного состава вод является оценка их обогащения или рассеивания в водах суши по отношению к содержанию в горных породах, которое может объяснить миграцию элементов в водах суши. Для этой цели рассчитывали средние процентные содержания элементов, находящихся в растворенной форме в минеральном остатке вод озер. Общую минерализацию считали как сумму всех основных компонентов вод (мг/дм³), содержание микроэлементов относили к общей минерализации и выражали в

процентах. В табл. 2.13 представлены данные по относительному содержанию элементов (%) для озер Западной Сибири, расположенных в различных природно-климатических зонах и приуроченных к разным типам горных пород, слагающих их водосборы. Районы преимущественного распространения типов пород на водосборах исследованных озер определялись по петроплотностной и структурно-формационной картам. Анализ процессов обогащения и рассеивания в поверхностных водах суши проведен на основе сопоставления относительных концентраций элементов в сухом остатке вод озер с содержаниями таковых в различных типах пород, которые определены для земной коры и магматических горных пород А.П. Виноградовым (1962); для осадочных пород - Turekian К.К., Wedepohl К.Н. (1961), а также по Конторовичу А.Э.(1965), Нечаевой Е.Г. (1988), Хренову В.Я. (2011), Сысо (2007). Эти данные позволяют выявить общие закономерности и специфические особенности распределения элементов в водах суши.

По сравнению с земной корой воды обогащены азотом и фосфором. В наибольшей степени обогащение вод биогенными элементами происходит в лесных регионах, где они активно участвуют в биогеохимических циклах. Относительно низкие содержания биогенных элементов наблюдаются в тундровом регионе вследствие низкого уровня энерго- и массообмена в высоких широтах, а также в южных зонах в результате быстрой их утилизации в биопродукционных процессах.

Глинистые породы севера Западной Сибири, имеют, как уже упоминалось, достаточно разнообразный минералогический состав и могли бы обогащать поверхностные воды региона микроэлементами. Но значительная часть пород находится в мерзлом состоянии и процессы химического и физического выветривания элементов здесь чрезвычайно замедленны, поэтому озера содержат относительно невысокие концентрации таких элементов как Со, Ni, Ti, Zr и др.

Таблица 2.13.

Элементный состав, %, вод озер, расположенных в районах распространения различных типов пород на территории ЗС (жирным шрифтом выделены значения, превышающие таковые в литосфере или в соответствующих типах пород, прочерк – отсутствие данных).

Элемент	Озера Западной Сибири	Тундра		Северная тайга		Средняя тайга		Южная тайга		Лесостепь	
		глинистые	суглинистые	глинистые	песчанистые	глинистые	песчанистые	глинистые	песчанистые	глинистые	песчанистые
С _{орг} 10 ⁰	30.4	26.1	32.4	39.2	52.8	30.9	33.6	24.8	8.53	5.42	8.16
С _{неорг} 10 ⁰	11.1	13.2	12.0	6.26	8.09	4.48	5.57	20.6	26.4	14.5	27.2
S 10 ⁰	2.00	1.90	2.00	2.75	1.54	1.85	4.60	0.99	0.41	2.92	0.57
Cl 10 ⁰	16.6	16.5	12.6	15.9	6.08	26.2	15.7	7.85	6.53	30.9	9.34
Ca 10 ⁰	13.1	14.6	14.8	10.9	9.89	8.87	11.3	21.7	34.5	6.99	11.3
Mg 10 ⁰	4.93	6.02	5.08	3.25	3.49	2.42	3.23	6.23	8.17	7.14	13.5
Na 10 ⁰	13.0	10.9	11.4	9.66	9.37	18.3	9.42	8.55	11.6	23.7	23.5
K 10 ⁰	4.74	6.27	4.67	6.32	4.57	2.80	8.26	3.31	1.05	3.33	4.55
Si 10 ⁰	2.32	2.31	2.53	3.28	2.54	1.37	1.78	4.17	2.06	0.66	1.63
N 10 ⁰	2.78	3.53	2.47	4.11	3.79	1.97	3.5	2.44	2.28	0.52	0.66
P 10 ⁻²	9.0	10.9	6.51	11.6	11.4	4.03	8.81	21.5	21.2	0.39	2.17
Li 10 ⁻³	4.4	4.4	4.8	3.6	3.6	3.8	4.4	6.5	3.2	43.4	6.0
Rb 10 ⁻³	2.1	1.8	2.5	2.4	2.6	1.6	2.9	2.7	1.0	1.0	1.8
Cs 10 ⁻⁶	9.1	6.5	10.6	12.2	8.3	13.4	13.4	7.3	4.7	2.8	1.9
Cu 10 ⁻²	1.18	1.47	2.21	1.41	1.51	0.71	1.60	0.46	0.12	0.11	0.17
Ag 10 ⁻³	7.58	9.20	8.39	12.0	17.8	3.84	8.78	0.29	0.10	0.46	0.11
Be 10 ⁻⁵	1.73	2.07	2.29	1.64	3.12	1.37	1.96	0.65	0.19	0.04	0.20
Sr 10 ⁻²	4.20	3.14	2.77	1.18	1.38	3.51	1.07	9.93	15.7	8.79	11.6
Ba 10 ⁻²	2.50	2.46	2.26	1.47	1.45	1.95	1.38	5.38	6.78	2.40	3.94
Zn 10 ⁻²	2.51	2.52	4.39	5.44	3.01	1.54	3.06	1.48	7.52	3.92	4.56
Cd 10 ⁻⁵	7.5	7.8	11.4	7.8	6.7	5.2	7.3	15.2	3.5	1.9	2.9
Sc	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Y 10 ⁻⁴	1.8	2.2	3.2	1.0	3.5	0.9	2.0	0.6	0.1	0.1	0.2
La 10 ⁻⁴	1.9	2.3	3.4	1.5	3.5	1.1	1.6	1.1	0.19	1.1	1.7
Ce 10 ⁻⁴	3.6	4.0	6.4	2.3	7.7	2.0	3.0	1.7	0.27	1.5	2.5
Pr 10 ⁻⁵	6.0	6.4	11.1	4.4	11.2	3.4	7.7	2.5	0.51	0.27	0.47

Таблица 2.13. Окончание.

Nd	10 ⁻⁴	2.6	2.7	4.8	2.1	4.1	1.9	4.8	0.95	0.16	0.09	0.15
Gd	10 ⁻⁵	7.5	8.0	14.1	6.1	11.8	4.9	13.2	2.0	0.43	0.23	0.28
Th	10 ⁻⁵	1.6	1.6	2.7	0.59	4.2	0.94	1.1	0.51	0.05	0.01	0.02
U	10 ⁻⁴	1.8	1.7	2.4	1.8	2.1	0.90	2.2	1.6	2.8	2.3	2.3
B	10 ⁻²	7.15	6.82	8.50	8.23	8.15	7.65	10.6	4.51	2.23	2.25	7.31
Al	10 ⁻¹	1.71	1.45	2.05	2.95	3.79	1.45	1.63	0.35	0.10	0.09	0.18
Ga	10 ⁻⁵	-										
Ti	10 ⁻³	2.0	1.9	2.3	2.2	5.0	1.4	1.9	0.74	0.14	0.06	0.30
Zr	10 ⁻⁴	1.2	0.75	1.6	0.65	3.6	0.74	1.6	0.45	0.05	0.06	0.01
Sn	10 ⁻⁵	6.6	9.7	11.8	6.1	7.8	3.7	11.6	1.3	0.46	0.27	0.39
Pb	10 ⁻³	1.9	1.9	4.3	2.0	2.5	1.4	3.0	0.68	0.17	0.10	0.16
V	10 ⁻⁴	6.6	5.6	9.9	7.9	13.0	5.9	5.3	2.9	0.10	2.3	3.8
Nb	10 ⁻⁶	-										
As	10 ⁻³	2.07	2.18	2.13	1.72	2.92	1.74	3.13	1.69	1.27	0.79	1.69
Sb	10 ⁻⁴	7.7	7.7	11.9	11.8	11.2	5.1	13.1	0.40	0.05	0.48	0.64
Bi	10 ⁻³	3.3	3.1	8.3	3.1	6.5	1.3	3.5	0.86	0.15	0.06	0.09
Cr	10 ⁻⁴	9.7	10.8	13.0	13.7	13.4	4.8	15.4	12.6	0.96	0.45	0.92
Mo	10 ⁻³	5.08	5.97	8.16	13.4	4.7	3.79	5.50	1.65	0.32	0.32	0.35
W	10 ⁻⁴	2.4	0.18	0.26	0.35	0.21	0.23	33.6	0.08	0.02	0.04	0.02
Se	10 ⁻⁴	-										
Mn	10 ⁻²	3.81	3.36	3.33	1.85	2.03	2.68	1.66	9.12	43.6	2.12	3.36
Re	10 ⁻⁶	1.4	0.89	0.95	2.3	1.3	1.6	3.5	1.3	0.28	0.80	1.5
Br	10 ⁻²	5.33	4.28	2.75	3.39	3.20	11.3	2.59	3.91	3.28	5.48	5.78
I		-										
Fe	10 ⁰	0.57	0.35	0.84	0.30	1.22	0.54	0.33	0.90	0.78	0.007	0.011
Co		-										
Ni	10 ⁻³	4.53	4.95	7.30	3.38	11.6	2.09	3.67	1.56	0.05	0.07	0.20

В зоне распространения талых поверхностных отложений, начиная от широты средней тайги и южнее, наибольшие площади занимают аллювиальные и флювиогляциальные перемытые песчаные породы, как уже было упомянуто, преимущественно мономинеральные, с резким преобладанием кварца. Данные породы изначально бедны химическими элементами и процессы выщелачивания в результате почвообразовательных процессов идут без резкой дифференциации почвенного профиля и выхода в почвенно-грунтовые воды растворимых солей микроэлементов.

В работе [Страховенко, 2011], посвященной анализу донных отложений малых озер Западной Сибири, приведены данные по сопоставлению концентраций элементов в донных отложениях озер Сибири с составом верхней континентальной коры. По результатам сравнения выявлено избыточное накопление в донных отложениях в процессе современного осадкообразования Ca, Sr, Cd, Sb, Cr и значительное обеднение Na, Si, Al, Be, K, Ti, Th, Ba. Сравнение данных по средневзвешенным значениям содержаний элементов в донных отложениях и почвах водосборов озер Сибири для разных природных зон показало, что они значимо не отличаются. Зафиксированы более высокие концентрации Ca, Mg, U в осадках озер всех ландшафтных зон и Sr в ландшафтах с дефицитом влаги, а Cd, Sb, наоборот - в ландшафтах с повышенной обводненностью. Повышенными значениями содержаний микроэлементов в донных отложениях озер относительно почв в целом отличается тундровый ландшафт. Практически во всех регионах донные отложения резко обеднены Na относительно почв. Автор работы связывает это с наличием довольно высоких концентраций Mg в водах сибирских озер, присутствие которого затрудняет садку натриевых минералов. На формирование геохимического состава донных отложений одного и того же минерального типа оказывают значительное влияние ландшафтные условия. Отличия в распределении микроэлементов с преобладанием терригенной составляющей донных отложений минимальны. Для всех типов донных

отложений наибольшая близость к содержаниям в верхней континентальной коре установлена для Co, Ni, Cu, Zn, V, Cr, Mn, Al, Si, Ti, Mg, Pb, что свидетельствует о преобладании механической формы переноса с площадей водосбора в озера минеральной компоненты [Страховенко, 2011].

Приведенные данные по накоплению Ca, Sr, Cd, Sb, Cr и значительному обеднению Na, Si, Al, Be, K, Ti, Th, Ba в донных отложениях хорошо коррелируют с данными по элементному составу вод озер, приведенными в табл. 4.3. Воды озер также обогащены элементами Ca, Sr, Cd, Sb, и только Cr является исключением из этого ряда, что связано, скорее всего, с его низкой миграционной способностью. Низкое содержание Na в донных отложениях связано с его высокой миграционной способностью, поэтому воды озер обогащены им, а для всех остальных элементов (Si, Al, Be, K, Ti, Th, Ba) для вод озер также имеет место пониженное содержание их в минеральном остатке.

Сравнение содержаний микроэлементов в донных отложениях озер и почвах по административным регионам Сибири показывает, что самые низкие значения характерны для севера Западной Сибири, за исключением Cd и Hg. Максимальные их содержания выявлены для озерных систем северных территорий [Страховенко, 2011], что может быть обусловлено техногенной нагрузкой от нефтегазового комплекса.

Специфической чертой Западной Сибири во взаимодействии в системе «горная порода-почва-природные воды» является широкое распространение торфов. Торф – субстрат, имеющий колоссальные сорбционные свойства. Торф способен поглощать ионы металлов, находящиеся в водных растворах, снижая тем самым их активность и распространенность в водах озер. Во многих случаях берега озер сложены торфяными залежами мощностью 5 и более метров. Торфяная прослойка сужает площадь контакта вод озер и рек с минеральными грунтами, еще более уменьшая тем самым количество поступающих в воду микроэлементов, способных к водной миграции.

Для выявления сопряженного поступления элементов в водные системы был проведен корреляционный анализ в пределах совокупности всех исследуемых элементов в водах суши, который позволил выявить наиболее общие закономерности миграции элементов (табл. 2.14). Результаты корреляционного анализа показали значимые связи между отдельными группами элементов в зависимости от их электронного строения, геохимической распространенности в природе и источников поступления.

Группа щелочных и щелочноземельных металлов. Для этих элементов корреляционный анализ показал как значимые связи между собой, за счет близости физико-химических свойств двух групп, так и с основными параметрами водных объектов (щелочность, pH, УЭП) и некоторыми неорганическими анионами, которые входят в состав минеральных отложений.

Группа лантаноидов (цериевые металлы + иттриевые металлы) проявила достоверную корреляцию ($r > 0.9$, $p = 0.005$) с теми элементами, которые вместе с ними входят в состав железосодержащих, алюминийсодержащих силикатных, фосфатных минералов и глин – Fe, Si, Be, Al, а также Cr, V, Ti.

Таблица парных корреляций компонентов природных вод малых озер Западной Сибири.

	Mg	Mo	Ce	Yb	U	Rb	W	Ca	Na	K	Sb	Re	Sn	Bi	Ag	Sr	Al	Fe
Mg	1.00	0.02	-0.01	-0.05	0.59	0.82	-0.03	0.80	0.85	0.78	0.06	0.36	-0.11	-0.16	-0.10	0.72	0.00	0.02
Mo	0.02	1.00	0.46	0.42	-0.01	0.08	0.11	-0.04	0.13	0.02	0.19	-0.02	0.22	0.10	-0.05	-0.04	0.45	0.30
Ce	-0.01	0.46	1.00	0.97	0.01	0.10	-0.02	-0.02	0.17	0.06	-0.08	0.00	-0.02	0.00	-0.01	-0.02	0.99	0.76
Yb	-0.05	0.42	0.97	1.00	-0.02	0.04	-0.04	-0.07	0.13	0.02	-0.08	-0.04	0.00	0.04	0.02	-0.06	0.95	0.75
U	0.59	-0.01	0.01	-0.02	1.00	0.47	-0.01	0.59	0.52	0.50	0.22	0.92	-0.09	-0.12	-0.07	0.87	0.01	0.04
Rb	0.82	0.08	0.10	0.04	0.47	1.00	-0.02	0.66	0.75	0.73	0.07	0.35	-0.07	-0.16	-0.12	0.67	0.11	0.06
W	-0.03	0.11	-0.02	-0.04	-0.01	-0.02	1.00	-0.04	-0.03	-0.01	0.13	0.00	0.41	-0.02	0.13	-0.03	-0.02	-0.03
Ca	0.80	-0.04	-0.02	-0.07	0.59	0.66	-0.04	1.00	0.59	0.51	-0.09	0.37	-0.15	-0.18	-0.12	0.73	-0.03	0.25
Na	0.85	0.13	0.17	0.13	0.52	0.75	-0.03	0.59	1.00	0.89	0.13	0.29	-0.13	-0.19	-0.10	0.65	0.19	0.10
K	0.78	0.02	0.06	0.02	0.50	0.73	-0.01	0.51	0.89	1.00	0.13	0.28	-0.13	-0.18	-0.09	0.68	0.08	-0.02
Sb	0.06	0.19	-0.08	-0.08	0.22	0.07	0.13	-0.09	0.13	0.13	1.00	0.26	0.26	0.35	-0.03	0.12	-0.05	-0.18
Re	0.36	-0.02	0.00	-0.04	0.92	0.35	0.00	0.37	0.29	0.28	0.26	1.00	-0.08	-0.12	-0.08	0.74	0.00	-0.04
Sn	-0.11	0.22	-0.02	0.00	-0.09	-0.07	0.41	-0.15	-0.13	-0.13	0.26	-0.08	1.00	0.35	0.06	-0.13	-0.03	-0.07
Bi	-0.16	0.10	0.00	0.04	-0.12	-0.16	-0.02	-0.18	-0.19	-0.18	0.35	-0.12	0.35	1.00	0.04	-0.18	-0.02	-0.05
Ag	-0.10	-0.05	-0.01	0.02	-0.07	-0.12	0.13	-0.12	-0.10	-0.09	-0.03	-0.08	0.06	0.04	1.00	-0.11	-0.01	-0.02
Sr	0.72	-0.04	-0.02	-0.06	0.87	0.67	-0.03	0.73	0.65	0.68	0.12	0.74	-0.13	-0.18	-0.11	1.00	-0.01	0.06
Al	0.00	0.45	0.99	0.95	0.01	0.11	-0.02	-0.03	0.19	0.08	-0.05	0.00	-0.03	-0.02	-0.01	-0.01	1.00	0.75
Fe_	0.02	0.30	0.76	0.75	0.04	0.06	-0.03	0.25	0.10	-0.02	-0.18	-0.04	-0.07	-0.05	-0.02	0.06	0.75	1.00
Ba	0.82	-0.03	0.03	-0.02	0.72	0.78	-0.04	0.89	0.71	0.71	0.00	0.54	-0.16	-0.21	-0.13	0.92	0.03	0.19
Cd	0.44	0.27	0.13	0.10	0.36	0.48	-0.05	0.43	0.42	0.37	0.56	0.28	0.04	-0.01	-0.08	0.43	0.13	0.15
Mn	0.33	-0.01	0.01	-0.03	0.38	0.27	-0.02	0.75	0.18	0.14	-0.15	0.21	-0.08	-0.11	-0.07	0.48	0.00	0.43
Be	-0.05	0.46	0.98	0.96	0.00	0.07	-0.03	-0.05	0.14	0.02	-0.08	0.01	-0.04	-0.04	0.00	-0.04	0.98	0.76

Таблица 2.14. Продолжение

	Mg	Mo	Ce	Yb	U	Rb	W	Ca	Na	K	Sb	Re	Sn	Bi	Ag	Sr	Al	Fe
Zn	0.30	0.21	0.15	0.13	0.22	0.37	-0.03	0.26	0.32	0.27	0.25	0.14	0.25	0.05	-0.07	0.26	0.17	0.15
Cu_	0.38	0.37	0.27	0.28	0.23	0.41	0.04	0.21	0.44	0.34	0.38	0.14	0.32	0.33	-0.04	0.24	0.27	0.10
Ni	-0.16	0.26	0.29	0.34	-0.13	-0.08	-0.02	-0.20	-0.10	-0.15	0.35	-0.10	0.26	0.36	0.02	-0.17	0.29	0.17
Ti	-0.07	0.36	0.70	0.73	-0.06	0.03	-0.03	-0.09	0.10	-0.03	0.03	-0.04	0.02	0.17	0.04	-0.07	0.74	0.63
Pb	-0.04	0.45	0.63	0.63	-0.03	0.10	-0.04	-0.08	0.16	0.02	0.15	-0.02	0.26	0.09	-0.05	-0.04	0.62	0.44
V	0.24	0.44	0.92	0.86	0.28	0.27	-0.01	0.14	0.42	0.34	0.07	0.23	-0.06	-0.04	-0.03	0.23	0.93	0.67
As	0.67	0.07	0.11	0.07	0.73	0.68	-0.03	0.64	0.48	0.49	0.14	0.66	-0.10	-0.09	-0.06	0.77	0.11	0.22
Si	0.58	-0.08	-0.01	-0.05	0.48	0.63	-0.04	0.73	0.42	0.50	-0.06	0.38	-0.16	-0.16	-0.07	0.57	-0.02	0.13
Цвет	-0.07	0.06	0.55	0.56	0.05	-0.03	-0.05	0.08	0.04	-0.07	-0.07	0.04	-0.13	-0.16	-0.03	0.01	0.58	0.72
TOC	0.64	-0.08	-0.02	-0.01	0.58	0.63	-0.06	0.56	0.60	0.57	0.24	0.47	-0.13	-0.15	-0.02	0.67	0.01	0.14
pH	0.67	0.19	0.10	0.04	0.45	0.64	-0.04	0.65	0.54	0.54	-0.11	0.31	-0.09	-0.12	-0.14	0.57	0.06	0.14
NO3	0.17	0.01	0.00	-0.03	0.11	0.17	-0.05	0.54	0.05	0.05	-0.09	-0.03	-0.09	-0.04	0.11	0.24	-0.03	0.34
SO4	0.15	0.00	0.05	0.03	0.87	0.08	0.00	0.21	0.14	0.14	0.26	0.93	-0.06	-0.07	-0.04	0.62	0.04	0.01
Cl	0.51	0.03	0.09	0.07	0.46	0.47	-0.02	0.35	0.70	0.71	0.11	0.31	-0.10	-0.13	-0.07	0.72	0.11	0.02
ALK	0.86	-0.01	0.00	-0.05	0.71	0.80	-0.03	0.79	0.72	0.75	0.04	0.53	-0.12	-0.17	-0.12	0.90	0.00	0.09

Таблица 2.14. Продолжение

	Ba	Cd	Mn	Be	Zn	Cu	Ni	Ti	Pb	V	As	Si	Цвет	ТОС	pH	NO3	SO4	Cl	ALK
Mg	0.82	0.44	0.33	-0.05	0.30	0.38	-0.16	-0.07	-0.04	0.24	0.67	0.58	-0.07	0.64	0.67	0.17	0.15	0.51	0.86
Mo	-0.03	0.27	-0.01	0.46	0.21	0.37	0.26	0.36	0.45	0.44	0.07	-0.08	0.06	-0.08	0.19	0.01	0.00	0.03	-0.01
Ce	0.03	0.13	0.01	0.98	0.15	0.27	0.29	0.70	0.63	0.92	0.11	-0.01	0.55	-0.02	0.10	0.00	0.05	0.09	0.00
Yb	-0.02	0.10	-0.03	0.96	0.13	0.28	0.34	0.73	0.63	0.86	0.07	-0.05	0.56	-0.01	0.04	-0.03	0.03	0.07	-0.05
U	0.72	0.36	0.38	0.00	0.22	0.23	-0.13	-0.06	-0.03	0.28	0.73	0.48	0.05	0.58	0.45	0.11	0.87	0.46	0.71
Rb	0.78	0.48	0.27	0.07	0.37	0.41	-0.08	0.03	0.10	0.27	0.68	0.63	-0.03	0.63	0.64	0.17	0.08	0.47	0.80
W	-0.04	-0.05	-0.02	-0.03	-0.03	0.04	-0.02	-0.03	-0.04	-0.01	-0.03	-0.04	-0.05	-0.06	-0.04	-0.05	0.00	-0.02	-0.03
Ca	0.89	0.43	0.75	-0.05	0.26	0.21	-0.20	-0.09	-0.08	0.14	0.64	0.73	0.08	0.56	0.65	0.54	0.21	0.35	0.79
Na	0.71	0.42	0.18	0.14	0.32	0.44	-0.10	0.10	0.16	0.42	0.48	0.42	0.04	0.60	0.54	0.05	0.14	0.70	0.72
K	0.71	0.37	0.14	0.02	0.27	0.34	-0.15	-0.03	0.02	0.34	0.49	0.50	-0.07	0.57	0.54	0.05	0.14	0.71	0.75
Sb	0.00	0.56	-0.15	-0.08	0.25	0.38	0.35	0.03	0.15	0.07	0.14	-0.06	-0.07	0.24	-0.11	-0.09	0.26	0.11	0.04
Re	0.54	0.28	0.21	0.01	0.14	0.14	-0.10	-0.04	-0.02	0.23	0.66	0.38	0.04	0.47	0.31	-0.03	0.93	0.31	0.53
Sn	-0.16	0.04	-0.08	-0.04	0.25	0.32	0.26	0.02	0.26	-0.06	-0.10	-0.16	-0.13	-0.13	-0.09	-0.09	-0.06	-0.10	-0.12
Bi	-0.21	-0.01	-0.11	-0.04	0.05	0.33	0.36	0.17	0.09	-0.04	-0.09	-0.16	-0.16	-0.15	-0.12	-0.04	-0.07	-0.13	-0.17
Ag	-0.13	-0.08	-0.07	0.00	-0.07	-0.04	0.02	0.04	-0.05	-0.03	-0.06	-0.07	-0.03	-0.02	-0.14	0.11	-0.04	-0.07	-0.12
Sr	0.92	0.43	0.48	-0.04	0.26	0.24	-0.17	-0.07	-0.04	0.23	0.77	0.57	0.01	0.67	0.57	0.24	0.62	0.72	0.90
Al	0.03	0.13	0.00	0.98	0.17	0.27	0.29	0.74	0.62	0.93	0.11	-0.02	0.58	0.01	0.06	-0.03	0.04	0.11	0.00
Fe_	0.19	0.15	0.43	0.76	0.15	0.10	0.17	0.63	0.44	0.67	0.22	0.13	0.72	0.14	0.14	0.34	0.01	0.02	0.09
Ba	1.00	0.49	0.61	0.00	0.32	0.28	-0.19	-0.04	-0.02	0.24	0.75	0.74	0.06	0.67	0.69	0.40	0.36	0.64	0.93
Cd	0.49	1.00	0.24	0.13	0.47	0.46	0.17	0.10	0.26	0.25	0.41	0.43	0.09	0.45	0.45	0.33	0.17	0.27	0.45
Mn	0.61	0.24	1.00	0.00	0.15	-0.01	-0.11	-0.04	-0.05	0.05	0.45	0.43	0.25	0.30	0.30	0.79	0.17	0.13	0.48
Be	0.00	0.13	0.00	1.00	0.14	0.26	0.31	0.71	0.64	0.90	0.10	-0.04	0.59	-0.01	0.06	-0.02	0.07	0.06	-0.04
Zn	0.32	0.47	0.15	0.14	1.00	0.47	0.11	0.13	0.36	0.24	0.26	0.23	0.15	0.32	0.21	0.11	0.07	0.18	0.28
Cu_	0.28	0.46	-0.01	0.26	0.47	1.00	0.43	0.22	0.68	0.38	0.26	0.17	-0.04	0.23	0.38	0.02	0.07	0.27	0.29

Таблица 2.14. Окончание

	Ba	Cd	Mn	Be	Zn	Cu	Ni	Ti	Pb	V	As	Si	Цвет	ТОС	pH	NO3	SO4	Cl	ALK
Ni	-0.19	0.17	-0.11	0.31	0.11	0.43	1.00	0.33	0.44	0.23	-0.08	-0.19	0.08	-0.12	-0.07	0.00	-0.05	-0.09	-0.18
Ti	-0.04	0.10	-0.04	0.71	0.13	0.22	0.33	1.00	0.48	0.66	0.10	-0.08	0.53	0.10	-0.02	-0.03	0.00	0.04	-0.09
Pb	-0.02	0.26	-0.05	0.64	0.36	0.68	0.44	0.48	1.00	0.59	0.04	-0.11	0.28	-0.01	0.10	-0.01	0.01	0.09	-0.05
V	0.24	0.25	0.05	0.90	0.24	0.38	0.23	0.66	0.59	1.00	0.34	0.13	0.50	0.18	0.25	-0.01	0.25	0.25	0.23
As	0.75	0.41	0.45	0.10	0.26	0.26	-0.08	0.10	0.04	0.34	1.00	0.51	0.15	0.64	0.54	0.33	0.52	0.30	0.79
Si	0.74	0.43	0.43	-0.04	0.23	0.17	-0.19	-0.08	-0.11	0.13	0.51	1.00	0.00	0.45	0.62	0.38	0.19	0.18	0.60
Цвет	0.06	0.09	0.25	0.59	0.15	-0.04	0.08	0.53	0.28	0.50	0.15	0.00	1.00	0.41	-0.17	0.14	0.08	0.02	0.01
ТОС	0.67	0.45	0.30	-0.01	0.32	0.23	-0.12	0.10	-0.01	0.18	0.64	0.45	0.41	1.00	0.28	0.20	0.30	0.52	0.71
pH	0.69	0.45	0.30	0.06	0.21	0.38	-0.07	-0.02	0.10	0.25	0.54	0.62	-0.17	0.28	1.00	0.22	0.18	0.35	0.68
NO3	0.40	0.33	0.79	-0.02	0.11	0.02	0.00	-0.03	-0.01	-0.01	0.33	0.38	0.14	0.20	0.22	1.00	-0.05	-0.02	0.28
SO4	0.36	0.17	0.17	0.07	0.07	0.07	-0.05	0.00	0.01	0.25	0.52	0.19	0.08	0.30	0.18	-0.05	1.00	0.24	0.35
Cl	0.64	0.27	0.13	0.06	0.18	0.27	-0.09	0.04	0.09	0.25	0.30	0.18	0.02	0.52	0.35	-0.02	0.24	1.00	0.65
ALK	0.93	0.45	0.48	-0.04	0.28	0.29	-0.18	-0.09	-0.05	0.23	0.79	0.60	0.01	0.71	0.68	0.28	0.35	0.65	1.00

Группа актиноидов (Th + трансураниевые металлы) показали значимые связи ($r > 0.9$, $p = 0.005$) со щелочноземельными и щелочными металлами, сульфатами, фосфатами. Эти элементы присутствуют совместно с указанными компонентами в природных соединениях - молибденит MoS_2 , галенит PbS , кварц SiO_2 , кальцит CaCO_3 . Кроме того, проявляется достоверная корреляция ($r > 0.85$, $p = 0.005$) с редкоземельными металлами, что, возможно, связано с распространенностью металлов группы актиноидов в виде сопутствующих элементов в природных минералах; а также возможностью диагонального сходства химических особенностей некоторых актиноидов с элементами других групп, например U и Re.

Элементы указанных групп - лантаноиды и актиноиды также обладают значимыми связями ($r > 0.95$, $p = 0.005$) друг с другом, что обусловлено как совместным содержанием в различных природных образованиях, так и общими источниками антропогенного поступления, за счет схожести химических свойств и, как следствие, одинакового миграционного поведения под воздействием физико-химических условий среды. Среднюю корреляцию проявляют указанные элементы с цветностью воды и содержанием органического вещества. Исключение составляет уран, для которого свойственно миграция как катионного, так и анионного типа.

Подгруппа хрома. Cr, Mo обладают схожими корреляционными связями ($r > 0.95$, $p = 0.005$), как было указано выше, с элементами групп лантаноидов и актиноидов, а также с Fe, V, Ti. Достоверная связь проявляется у элементов подгруппы с такими компонентами, как Pb и некоторыми другими, что, возможно, объясняется сопутствованием в природе и в процессе производства.

Алюминий и железо. Данные элементы, хотя и не входят в одну химическую группу (подгруппу) или в общее геохимическое семейство элементов, но обладают схожими физико-химическими особенностями (гидролизуемость, комплексообразование, адсорбционные свойства,

осадкообразование и т.д.) и совместно входят в состав многих природных образований. Помимо прочных корреляционных связей друг с другом, элементы проявляют достоверную корреляцию ($r > 0.75$, $p = 0.005$) с параметрами водной среды (цветность), указанными выше сопутствующими элементами (лантаноиды, актиноиды, элементы группы хрома), а также Si, из-за распространения силикатных образований алюминия и железа. Связь с Zr и Ir может быть обусловлена антропогенным фактором, т.к. эти элементы являются сопутствующими при определенных стадиях производства.

Для свинца выявлены достоверные связи с элементами, которые содержатся в общих с ним рудных месторождениях – Sb, Cd, Zn, Cu, Al и многие из которых обладают схожим поведением в процессах выветривания, выщелачивания из почв и минеральных образований.

Мышьяк As характеризуется достоверными связями с такими параметрами водной среды как общая щелочность, pH, содержание органического вещества и сульфатов, что связано с его способностью образовывать соединения с органическими компонентами вод и антропогенным поступлением в водные системы.

Висмут не проявляет значимых связей ни с одним из элементов. Однако присутствует слабая корреляция его содержания с содержанием меди, олова и никеля (коэффициент корреляции 0.33-0.36). Отсутствие корреляций с другими микроэлементами может быть обусловлено различиями в механизмах их поступления в воды.

Таким образом, распространение тех или иных пород и почв в регионах предопределяет условия миграции элементов на водосборах и в самих озерах. Например, от дренируемости территории зависит ее степень заболоченности, от твердости пород и степени их насыщенности сильными основаниями зависит кислотность вод и т.д. Поэтому, обогащение вод озер в процессе выщелачивания горных пород не происходит пропорционально содержанию элементов в них, что подтверждается сопоставлением процентных содержаний

элементов в породах и водах озер. Выщелачивание элементов зависит от комплекса условий, при которых протекает этот процесс: для одних элементов эти условия будут благоприятными, для других - нет.

2.5.2 Интенсивность водной миграции микроэлементов

Значимую роль в обогащении или рассеивании микроэлементов в водах суши играет антропогенная деятельность, которая может оказывать влияние не только на непосредственное их поступление (как водным так и воздушном путем), но и на условия миграции: путем воздействия на химический состав вод (подкисление, изменение ионного состава), или путем преобразования ландшафтов водосборов (распашка, вырубка лесов и т.д.).

А.И. Перельманом (1982) предложена оценка водной миграции химических элементов по коэффициенту, который определяется как отношение содержания элемента в минеральном остатке воды к его содержанию в горных породах или почвах (или к кларку литосферы). Этот коэффициент отражает интенсивность водной миграции, определяемую свойствами самого элемента, а также степень их концентрации или рассеяния в поверхностных водах суши. Он был определен А.И. Перельманом (1982) для океанических вод и подземных вод зоны гипергенеза. В табл. 2.15 представлены рассчитанные значения коэффициентов миграции химических элементов для озер различных природно-климатических зон ЗС. Расчет коэффициентов водной миграции элементов осуществлялся по отношению к их кларкам тех пород, к которым приурочены озера, что позволило получить более точные региональные характеристики, а также выделить универсальные закономерности.

Значения коэффициента водной миграции зависят от: степени распространенности элемента в литосфере (породах), его участия в биогеохимических процессах на водосборе и в водоеме, антропогенного поступления. Следует отметить и высокую меж- и внутрizonальную дифференциацию природных условий формирования вод, а также уровня

антропогенной нагрузки, которая определяет и различия коэффициентов миграции элементов для исследованных регионов и вод ЗС.

В целом для вод озер Западной Сибири (вне зависимости от типа подстилающих пород, условий выщелачивания и миграции, зональной специфики) наблюдается значительное обогащение вод озер по всей территории такими элементами: Re, B, As, Mo, Sb, Cd, Ag W, Bi, Sr, Cu. Многие из этих элементов вовлечены человеческой деятельностью в геохимический круговорот, что находит отражение в их концентрировании в поверхностных водах суши в глобальном масштабе.

Наиболее распространены в земной коре такие элементы как Fe, Al, Mn и Ti, но они не накапливаются в конечных водоемах стока и в миграционном отношении наиболее инертны. Однако подвижность Fe несколько возрастает в тундрово-таежных и лесных регионах вследствие распространения там наибольших площадей заболоченных территорий, а Mn – в таежном регионе за счет усиления его биогенной миграции. Далее по распространенности в горных породах следуют Ba, Sr, Rb и Zr, первые три из которых являются активными водными мигрантами.

Интенсивность водной миграции (концентрации и рассеяния) элементов в водах озер ЗС, в подземных и океанских водах (жирным шрифтом выделены редкие элементы, высокий коэффициент концентрации которых в поверхностных водах суши обусловлен преимущественно антропогенными нагрузками в глобальном масштабе, прочерк – отсутствие элементов с данным коэффициентом миграции).

Интенсивность водной миграции	Коэффициент водной миграции	Воды озер Западной Сибири				
		Тундра	Северная тайга	Средняя тайга	Южная тайга	Лесостепь
Очень сильная	> 100	Bi, Cl	Bi	Cl, Bi	-	Cl
Сильная	1 - 100	B, S, Mo, Ag, Sb, As, Re	Cl, B, S, Mo, Ag, Sb, Re, As	S, B, Re, Ag, Mo, Sb, As	Cl, Bi, Br, B, Re, S, As, Ca	Br, Bi, S
Средняя	0.05 - 1	Ca, Cd , Na, Cu, Mg, Zn, K, P, Li, Pb , Sr, U, Yb, Ni, Ba	Na, Cd , Ca, Zn, Cu, P, Mg, Pb , Li, U, Yb, Ni , K, Sr	Na, Ca, Cd , K, Zn , Mg, Cu, Li, P, Pb, U	Mo , Mg, Na, Sr, Cd , Li, Sb, Ag , Zn, K, Ba, U, Mn, Cu, P	B, Na, Re, As , Mg, Sr, Ca, Mo, Cd , K, Li, Ag, Sb, U
Слабая	0.001 – 0.05	Mn, Sn, Tm, Cr, Rb, W, Eu, Dy, Gd, Er, Pr, La, Y, Fe, V, Sm, Nd, Ce, Ho, Lu, Be, Si, Tb, Cs, Al, Th	Ba, Sn, Mn, Rb, Cr, W, Tm, Fe, Gd, Eu, Pr, La, Dy, V, Nd, Be, Sm, Ce, Er, Lu, Y, Ho, Al	Sr, Yb, Ba, Ni, Mn, Rb, Sn, Cr, W, Fe, La, V, Tm, Dy, Eu, Eu, Gd, Pr, Er, Nd, Ce, Y, Be, Cs, Sm, Ho, Lu, Al, Th, Tb	Pb, Rb, Si, Yb, W, Sn, Cr, Fe, Ni, Cs, Be, Pr, La, V	Zn, Ba, Cu, Mn, Pb, P, Rb, Yb, V, W, Si
Очень слабая	< 0.001	Ti, Zr, Br	Cs, Si, Tb, Th, Zr, Ti, Br	Si, Zr, Ti, Br	Tm, Gd, Dy, Sm, Nd, Ce, Er, Lu, Eu, Y, Ho, Al, Tb, Ti, Th, Zr	Cs, Cr, Tm, Sn, Y, La, Gd, Sm, Nb, Pr, Ni, Ce, Dy, Er, Al, Ho, Lu, Fe, Tb, Eu, Be, Ti, Zr, Th

Среди редких элементов вариации их коэффициентов миграции также значительны. Миграционные свойства Cl, Br и J увеличиваются за счет их воздушной миграции с морскими аэрозолями, однако миграция Br не выражена в тундре, северной и средней тайге. Li и Sc в миграционном отношении достаточно активны, несмотря на слабое вовлечение данных элементов в хозяйственную деятельность, но Sc в водах озер ЗС не обнаружен. Такие элементы как Be, Ga, Nb, Y и редкоземельные в поверхностных водах рассеиваются. В Западной Сибири у большинства элементов коэффициенты водной миграции несколько ниже, чем на Европейской территории России, что, возможно, объясняется меньшей вовлеченностью в техногенные потоки [Moiseenko, et al., 2013]. Общей закономерностью является повышенная миграция таких элементов, как Bi, Mo, As, U, Sb, Cd, Ag, Se, Re, которые в табл. 2.15 выделены жирным шрифтом. Высокий коэффициент концентрации этих элементов в поверхностных водах суши обусловлен, преимущественно, антропогенными потоками в глобальном масштабе.

В целом по разделу можно сделать следующие выводы: установлены фоновые концентрации микроэлементов в поверхностных водах суши Западной Сибири. Наиболее важными с точки зрения природоохранной деятельности являются следующие факты: фоновая концентрация ионов меди выше значения ПДК_{рбх} (1 мкг/дм³) во всех природных зонах. Для зон тундры, лесотундры, северной и средней тайги медианное значение составило 2.5 мкг/дм³, для южной тайги – 2.8, для лесостепи – 5.0 мкг/дм³. Содержание алюминия и железа выше ПДК_{рбх} (0.04 и 0.1 мг/дм³, соответственно) в средней и северной тайге, марганца – в зоне южной тайги и лесостепи (ПДК_{рбх} по марганцу – 0.01 мг/дм³), цинка – в лесостепной зоне. Для остальных микроэлементов превышения ПДК по медианным значениям нет.

На основании сравнительного анализа данных по элементному составу вод и составу соответствующих горных пород установлено, что воды ЗС обогащены и обеднены, в основном, теми же элементами, что и донные осадки

малых континентальных озер ЗС. Обогащение имеет место для элементов Са, Sr, Cd, Sb, обеднение – для Si, Al, Be, К, Ti, Th, Ва.

По результатам корреляционного анализа установлены группы микроэлементов, проявляющие сходство в распространенности их в водах малых озер. Установлена тесная взаимосвязь между типоморфными элементами (железо и алюминий), проявляющими сходство за счет особенностей своего химического связывания в водах озер. Определены коэффициенты миграции микроэлементов и их варьирование для поверхностных вод различных природных зон Западной Сибири.

Глава 3. Процессы закисления природных вод и оценка буферной емкости как критерия устойчивости (уязвимости) водоемов

3.1. Факторы закисления природных вод

Глобальное загрязнение атмосферы кислотообразующими веществами в течение прошлого столетия, главным образом от сгорания топлива, каменного угля и выплавки металлических руд, привело к формированию кислотных осадков. Практически одновременно с закислением осадков был отмечен феномен закисления вод озер. Впервые это явление в широких масштабах было обнаружено в Швеции и Норвегии, а затем и в США и Канаде. Причиной закисления вод озер является поступление на площадь водосбора озера кислотообразующих веществ, как с осадками, так и в результате сухого поглощения [Израэль, 1989; Моисеенко, 2003; Комов, 1994; Комов, Лазарева, 1997; Лозовик, 2006].

В литературе приводятся следующие основные причины снижения рН природных водоемов: а) воздушное поступление кислотообразующих веществ (оксиды серы, углерода, азота и пр.); б) природное подкисление болотными и высокогумусными водами и в) ионообменные процессы, приводящие к вытеснению протонов из почв водосбора и донных отложений. Повышение кислотности водоемов имеет крайне негативные последствия: способствует выщелачиванию тяжелых металлов, изменяет ионный состав вод, снижает буферную способность природных водоемов [Kernan et al., 2010; Kowalik, 2007; Lacoul et. al., 2011, Johnson, Angeler, 2010].

Для Западной Сибири эффект закисления водоемов мало изучен, но имеются данные по проявлению этого эффекта на северных территориях [Смоляков, 2000; Лозовик, Потапова, 2006; Лозовик, 2006б], в то время как в западной литературе вопросам устойчивости природных водоемов к

закислению уделяется большое внимание [Canadian ..., 1997; Brakke, 1987; Campbell, 1996; Evans et al., 2011 и др.].

Особого внимания заслуживает проблема сжигания попутного газа. Факелы на нефтяных месторождениях являются источником хронического многолетнего загрязнения атмосферы на обширных территориях. При эксплуатации факельных установок в атмосферу поступают различные продукты горения и загрязняющие вещества. Значительный масштаб загрязнений оксидами азота (NO_x) в процессе сжигания топлива обусловлен тем, что эти оксиды образуются не только при взаимодействии O_2 воздуха с азотом, содержащимся в топливе, но и при взаимодействии O_2 воздуха с азотом, содержащимся в воздухе. Соответственно, можно ожидать, что для Западной Сибири, особенно на севере, где сосредоточено наибольшее количество факельных площадок, возможно выпадение кислотных осадков [Паничева и др., 2012].

Источником поступления веществ кислотного характера в водоемы являются болотные воды, содержащие значительные количества гумусовых кислот, имеющие низкие значения рН. Роль гумусовых кислот в процессах закисления неоднозначна: с одной стороны их наличие обуславливает понижение рН природных вод, с другой стороны – анионы гумусовых кислот способны связывать поступающие извне протоны и способствовать увеличению буферной способности [Oliver et al, 1983]. Более подробно строение и поведение гумусовых кислот будет рассмотрено ниже.

Еще одной причиной появления в водоемах дополнительных протонов является так называемый «эффект морской соли», описанный в работах [Evans et al., 2008; Evans et al. 2011; Моисеенко, Гашкина, 2010]. Суть этого эффекта заключается в протекании ионообменных процессов на водосборе и в самом водоеме при дополнительном или долгосрочном поступлении солей (морских аэрозолей, хлоридов). При этом катионы соли вытесняют из почв и донных

отложенных протоны и ионы алюминия, способствуя подкислению. Для северных климатических зон Западной Сибири близость Карского моря обуславливает поступление морских солей в озера тундровой и лесотундровой зоны.

3.1.1 Гумусовые кислоты природных вод

Любые гуминовые вещества содержат большой набор функциональных групп, являются полифункциональными. Количество функциональных групп, во-первых, велико; во-вторых, они распределены неравномерно по молекулам различного размера. Кислотные свойства, способность образовывать органо-минеральные соединения обусловлены наличием этих функциональных групп. Согласно данным [Мартынова, 2009] ароматические и гетероциклические компоненты ГК составляют 50–60 %, углеводные – 25–30 %, функциональные группы – 10–25 %.

Гумусовые кислоты почв представляют собой гетерополиконденсаты со свойствами окси- и аминокислот, содержащие при ядрах и в боковых алифатических цепях различные функциональные группы. Они имеют неодинаковый размер молекул и различную степень их уплотненности [Sheffer, 1960; Орлов, 1974; Александрова, 1980; Попов 2004]. В основе гумусовых кислот лежат ароматические структуры различной степени конденсации, связанные между собой кислородными мостиками, метиленовыми группами, гетероциклами и углеродными связями [Драгунов, 1980]. Важным обстоятельством для описания поведения гумусовых кислот в водоеме, является наличие в их структуре большого количества разных кислотно-основных функциональных групп. Гумусовые кислоты природных вод могут отличаться от гумусовых кислот почв количеством функциональных групп, т.к. от этого зависит растворимость в воде, но в целом их структура подобна.

Для описания структуры гумусовых кислот почв предложено много различных схем. Среди них блок-схема, которую предложили польские ученые

В. Мистерски и В. Логинов в 1959 г. [Мартынова, 2009, Орлов, 1985], схема строения структурного элемента карбонизованных веществ В.И. Касаточкина, молекула гуминовой кислоты С.С. Драгунова, схема блока гуминовой кислоты М. Шнитцера, фрагмент молекулы гуминовой кислоты И.Д. Комисарова (рис. приведен ниже) и гипотетическая схема строения структурной ячейки гуминовой кислоты, отражающая данные о составе и свойствах гуминовых кислот Д.С. Орлова.

На рис. 3.1 приведена схема фрагмента молекулы гуминовой кислоты по И.Д. Комиссарову (1971), которая отражает наличие в молекуле кислотно-основных групп разной природы.

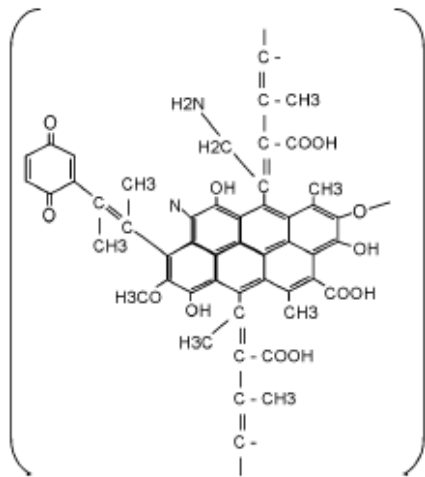


Рис. 3. 1. Схема фрагмента молекулы гуминовой кислоты по И.Д. Комиссарову (1971), цит. по [Мартынова, 2009]

Логично сравнивать силу гумусовых кислот с угольной, т.к. именно карбонаты и гидрокарбонаты играют определяющую роль в обеспечении буферных свойств природных вод. Угольная кислота, будучи двухосновной, имеет две константы кислотности, значительно различающиеся между собой $K_1 = 4.3 \cdot 10^{-7}$ ($pK_1 = 6.35$) и $K_2 = 4.7 \cdot 10^{-11}$ ($pK_2 = 10.3$) [Лурье, 1971, с. 249]. В составе гумусовых кислот можно выделить функциональные группы, проявляющие свойства очень слабых кислот, близкие к кислотности угольной кислоты по второй ступени (pK_a около 10) и функциональные группы, проявляющие

свойства значительно более сильных кислот, чем угольная по первой ступени (pK_a около 2.5- 4.5). К первым относятся фенольные и другие гидроксильные группы углеводородной части гумусовых кислот, ко вторым – карбоксильные группы, связанные с ароматическими и алифатическими радикалами (рис. 3.1). Помимо кислотных групп, гумусовые кислоты содержат аминогруппы, атомы серы, другие гетероатомы и поэтому способны проявлять свойства амфолитов. В ходе процессов гумификации и минерализации гуминовых веществ в водоеме состав и количество функциональных групп в образующихся гумусовых кислотах может меняться. Классическая конденсационная гипотеза гумификации изложена в трудах В. Фляйга [Flaig, 1964], Кононовой [Кононова, 1963]. Она основана на представлениях о конденсации хитонов или полифенолов с аминокислотами [Мартынова, 2009]. Меланоидиновая гипотеза, предполагающая конденсацию аминокислот и моносахаров, изложена в работе Л. Майлларда [Maillard, 1913].

В работе [Мартынова, 2009] приведены обобщённые данные по содержанию функциональных групп в гумусовых кислотах. Содержание функциональных групп, выраженное в $\text{мМ} \cdot \text{кг}^{-1}$ по М. Шнитцеру, колеблется в гумусовых кислотах в следующих пределах: карбоксильные $-\text{COOH}$ – 1500–5700, кислые $-\text{OH}$ – 2100–5700, слабокислые и спиртовые $-\text{OH}$ – 200–4900, хиноидные $-\text{C}=\text{O}$ – 100–5600, кетонные $-\text{C}=\text{O}$ – около 1700, метоксильные $-\text{OCH}_3$ – 300–800. Кроме того, большую роль играют аминогруппы $-\text{NH}_2$, фенольные $-\text{OH}$, хинонные $=\text{C}=\text{O}$, карбонильные $-\text{C}=\text{O}$, амидные $-\text{NH}$, полифенольные и др. [Орлов, 1974, 1985, 1990, 2005; Попов, 2004]. Разнообразие кислых функциональных групп столь велико, что Л. И. Глебко [Glebko, 1970] предложила их не идентифицировать, а лишь разделить в соответствии с кажущимися константами диссоциации, $pK = -\lg K$, где K – константа диссоциации. Возможны и алифатические (метильные) мостики ($-\text{CH}_2-$), а также прямые соединения ядер (связи $-\text{C}-\text{C}-$). Наличие

алифатических ($-\text{CH}_2-$) и ароматических групп ($-\text{C}=\text{C}-$) установлено с использованием метода инфракрасной спектроскопии. Таким образом, гуминовые вещества по своему строению – полиэлектролиты, точнее полиамфолиты (азотсодержащие оксикарбоновые кислоты).

Наличие большого количества функциональных групп определяет различные свойства гуминовых кислот, в том числе и амфотерные (рис. 3.2) (цит. по Мартынова, 2009).

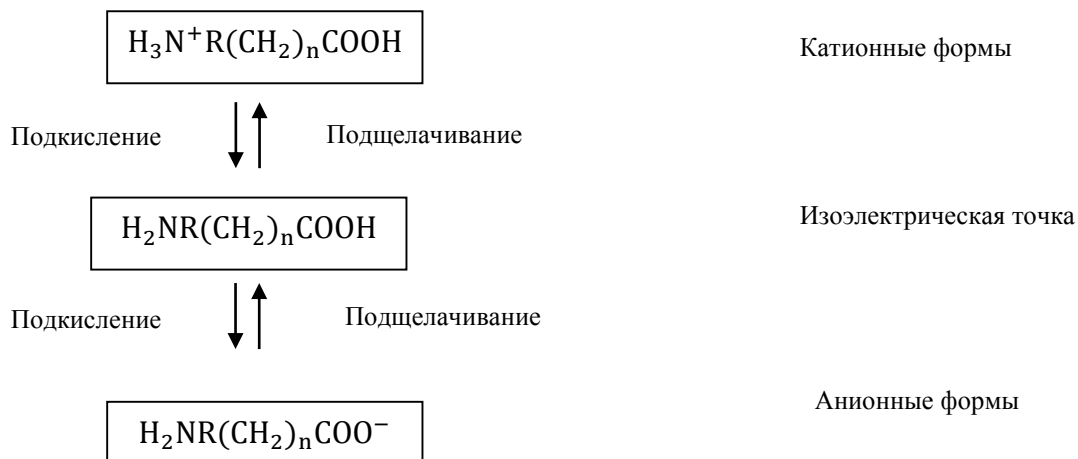


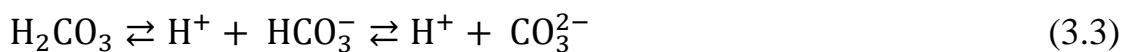
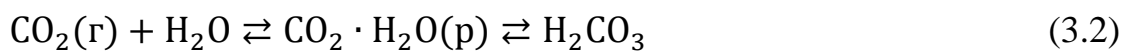
Рис. 3. 2. Амфотерные свойства гуминовых кислот
[Попов, 2004, цит. по Мартынова, 2009].

Кислотно-основные свойства гумусовых кислот определяются способностью к диссоциации имеющихся в молекуле кислотных функциональных групп. В работе [Рахеус, Wedborg, 1985] приведены данные по значениям констант диссоциации для фульво- и гумусовых кислот по пяти ступеням. Значение pK меняется в интервале 2.7 – 9.8. Для вод Карелии интервал значений $\text{pK}_{\text{гум}}$ – от 2 до 5 и среднее значение $\text{pK}_{\text{гум}}=4.02$ приведены в работе [Лозовик, 2006а].

3.1.2 Карбонатная система природных вод

Карбонаты и гидрокарбонаты являются основными кислотно-основными компонентами природных вод и играют главную роль в процессах сопротивления водных систем к поступлению кислот. Утилизация поступающего из атмосферы или других источников углекислого газа в водных системах происходит путем фиксации CO_2 в процессах фотосинтеза зеленых растений и хемосинтеза с участием микробов. В водных экосистемах главными производителями первичного органического вещества являются водоросли. Возврат углерода в атмосферу в виде CO_2 или в литосферу в виде карбонатных соединений возможен двумя путями. Более простой путь реализуется в процессах дыхания организмов и окисления отмершей биоты атмосферным или растворенным кислородом до CO_2 и H_2O (минерализация). Более сложный путь основан на промежуточном депонировании углерода в составе гуминовых веществ (гумификация) и последующем более медленном их окислении с образованием CO_2 .

В поверхностных водах суши образуется карбонатная система, основные равновесия в которой можно описать следующим образом [Хорн, 1972; Никаноров, 1989]:



Образование CO_2 за счет разложения органического вещества (ОВ) можно представить в виде:



Все компоненты системы находятся в равновесии, поэтому избыточное поступление органического углерода (заболачивание водоемов, поступление нефтяных углеводородов и др.) может приводить к нарушению экологической устойчивости водоемов, обусловленному вторичными эффектами.

Растворимость CO_2 в воде при равновесии с атмосферным CO_2 ($p\text{CO}_2 = 0.2$ мм рт. ст.) при 25°C составляет 8.95 мкмоль/л [Никаноров, 1989]. При значительных содержаниях органического вещества раствор является пересыщенным по отношению к атмосферному CO_2 . Эмпирический порог по содержанию ОВ , выше которого озеро является пересыщенным по диоксиду углерода по сравнению с атмосферой, равен 5–6 мг/л [Prairie, 2008].

Согласно литературным данным большинство озер являются пересыщенными по отношению к атмосферному CO_2 . В частности, для Западной Сибири концентрации CO_2 в озерах района г. Ноябрьска Западной Сибири (30–100 мкмоль/л) [Покровский и др., 2012] сравнимы с величинами, полученными в районах Ханты-Мансийска и Нового Уренгоя (от 22 до 160 мкмоль/л) [Ripo et al., 2007] и многочисленными литературными данными по другим бореальным озерам (25–200 мкмоль/л) [Sobek et al., 2003].

Пересыщение природных вод по CO_2 будет возрастать по мере увеличения содержания органического вещества, что в свою очередь будет приводить к увеличению его эмиссии в атмосферу (увеличению вклада CO_2 в общую эмиссию парниковых газов с поверхности суши); образованию карбонатных систем с очень низкими значениями pH ; эвтрофированию водоемов. Соответственно, ряд природных (склонность к заболачиванию) и антропогенных (загрязнение нефтепродуктами и другими органическими загрязнителями) факторов могут приводить к нарушению экологической устойчивости водоемов, обусловленному вторичными эффектами.

Содержание органических форм углерода в водах озер Западной Сибири значительно меняется в широтном градиенте с севера на юг. Увеличение концентрации органического углерода закономерно повышается в более теплом климате. В зоне северной и средней тайги (60–66 град. северной широты) высокое содержание органического вещества характерно для заболоченных водоемов. На рис. 3.3 приведено распределение содержания органического углерода ($C_{\text{орг}}$) в озерах Западной Сибири в широтном градиенте.

Для пересчета содержания органического вещества на углерод обычно используется коэффициент 0.5 [Орлов, 2005]. Тогда, используя данные по величине порогового содержания ОВ, выше которого озеро является пересыщенным по диоксиду углерода равное 5–6 мг/л, [Prairie, 2008] можно считать пороговой концентрацию $C_{\text{орг}}$ около 2.5 мг/дм³ (приведена на рис. 3.3 пунктирной линией).

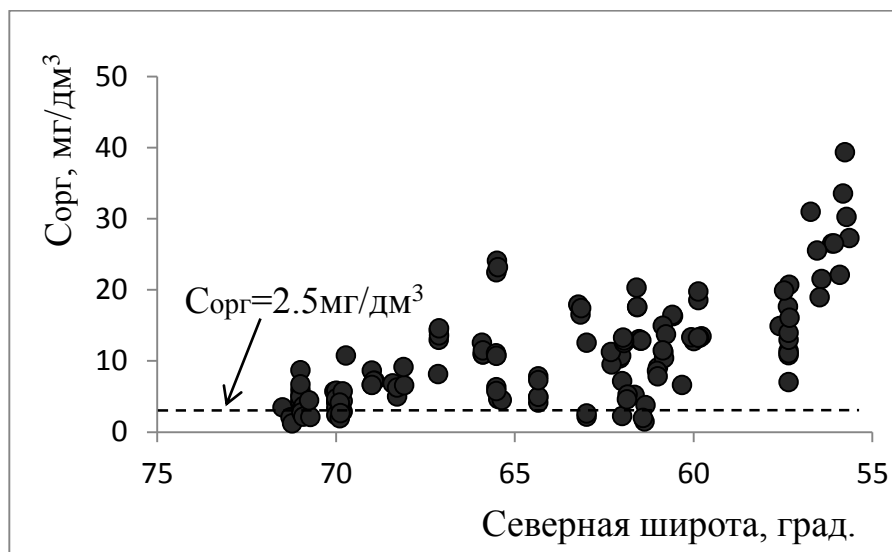


Рис. 3.3. Содержание органического углерода в широтном градиенте

Согласно данным, приведенным на рис. 3.3, большинство озер Западной Сибири являются пересыщенными по CO_2 . В озерах с $C_{\text{орг}}$ (ТОС) больше 2.5–3 мг/л содержание $\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{p})$ будет определяться условием квазистационарного равновесия с учетом скоростей процессов образования, эмиссии в атмосферу и взаимодействия с карбонатными породами. Содержание гидрата окиси углерода оказывает значительное влияние на буферную способность природных вод, т.к. это один из главных компонентов карбонатной буферной системы. Повышение содержания $\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{p})$ будет приводить к снижению буферной емкости природных вод.

Образование CO_2 в водных системах обусловлено процессами окисления органического углерода и пропорционально содержанию $C_{\text{орг}}$ и кислорода.

Эмиссия пропорциональна содержанию $\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{p})$. Кроме этого, возможно связывание $\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{p})$ при взаимодействии с карбонатными породами:



При этом в воде моногидрат диоксида углерода находится в состоянии химического равновесия с другими карбонатными формами, а содержание различных карбонатных форм определяет рН водной фазы [Никаноров, 1989]. Основные уравнения химических равновесий можно представить следующим образом.

Гидрат диоксида углерода находится в равновесии с угольной кислотой:



Константа равновесия процесса трансформации:

$$K_T = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]} \quad (3.8)$$

При 25°C $K_T = 1,70 \cdot 10^{-3}$, скорость прямой реакции $0,039 \text{ c}^{-1}$, обратной – 23 c^{-1} [Лидин и др., 2007; 2006]

Угольная кислота подвергается обратимому гидролизу, создавая при этом кислую среду:



Константа кислотности:

$$K_{a1}^* = \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \quad (3.10)$$

При 25°C $K_{a1}^* = 2,5 \cdot 10^{-4}$ [Лидин и др., 2007; 2006].

Отдельно определить содержание диоксида углерода и угольной кислоты в воде трудно, поэтому для практических расчётов суммарную концентрацию этих компонентов часто принимают за концентрацию свободной угольной кислоты. Так как только около 1 % растворенного диоксида углерода образует угольную кислоту, расчет содержания свободной угольной кислоты ведется на гидрат диоксида углерода ($\text{CO}_{2\text{своб.}}$). Соответственно, для константы

кислотности свободной угольной кислоты можно записать следующее выражение:

$$K_{a1} = \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_{3\text{своб}}]} = K_{a1}^* \cdot K_T = \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]} \quad (3.11)$$

При 25°C $K_{a1} = 4,27 \cdot 10^{-7}$ [Лидин и др., 2007; 2006].

Гидрокарбонат-ион подвергается дальнейшему гидролизу по реакции:



$$K_{a2} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad (3.13)$$

При 25°C $K_{a2} = 4,68 \cdot 10^{-11}$ [Лидин и др., 2007; 2006].

В поверхностных водах необходимо также учитывать равновесие:



Содержание минерального углерода ($[C_{\text{мин}}]$, моль/л) в поверхностных водах зависит от состава карбонатной системы и равно сумме равновесных концентраций (моль/л) всех компонентов карбонатной системы:

$$[C_{\text{мин}}] = [\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]. \quad (3.15)$$

С учетом ур.3.8, 3.10, 3.11, 3.13 получим:

$$[C_{\text{мин}}] = [\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot \left(1 + K_T + \frac{K_{a1}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{K_{a1}K_{a2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} \right). \quad (3.16)$$

Тогда $[\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ можно рассчитать по формуле:

$$[\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] = \frac{[C_{\text{мин}}]}{1 + K_T + \frac{K_{a1}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{K_{a1}K_{a2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}}, \quad (3.17)$$

На рис. 3.4 приведено распределение значения рассчитанной концентрации гидрата диоксида углерода для озер Западной Сибири по широте.

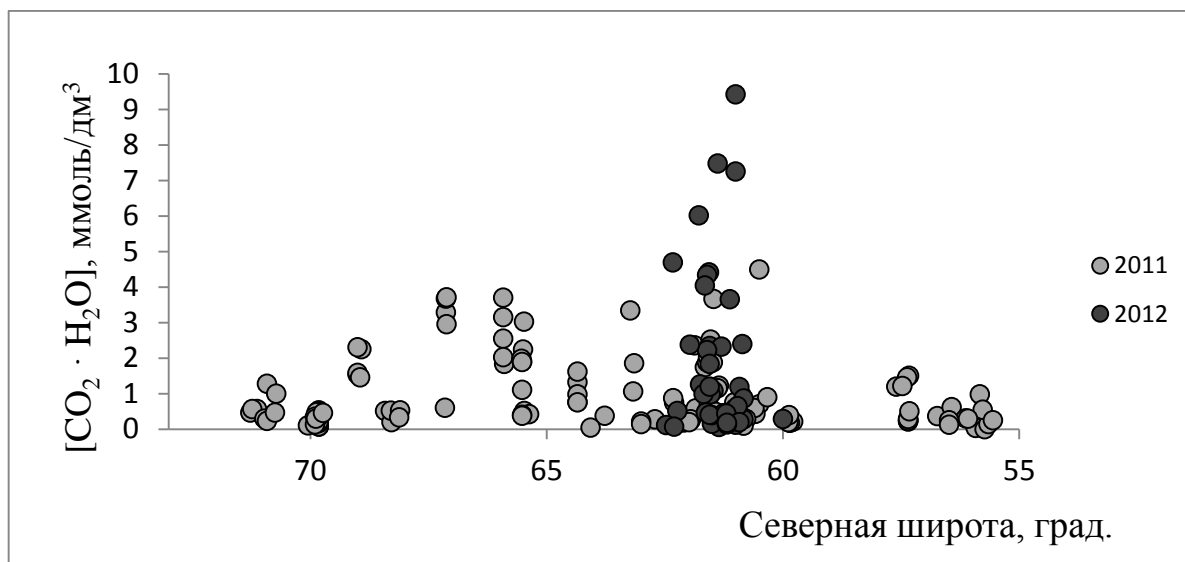


Рис. 3. 4. Содержание гидрата диоксида углерода в озерах Западной Сибири в широтном градиенте.

Самое высокое содержание гидрата диоксида углерода – в озерах северной и средней тайги, где в озера поступает значительное количество нефтяных углеводородов, а также возможно поступление высокогумусных болотных вод. Как будет показано далее, высокое содержание гидрата окиси углерода приводит к снижению буферных свойств природных вод.

3.2. Способы оценки устойчивости водоемов в отношении процессов закисления

Для оценки устойчивости (уязвимости) водоемов в отношении процессов закисления используется несколько критериев [Моисеенко, 2003]. Изменение концентрации анионов в сторону превалирующего положения анионов сильных кислот в анионной композиции – симптом закисления вод. Для оценки развития закисления был рассмотрен *показатель соотношения молярной концентрации анионов*: $[\text{HCO}_3^-]/([\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-])$, отражающий, с одной стороны, увеличение нагрузки сульфатов и нитратов, а с другой – снижение буферной емкости вод [Моисеенко, Гашкина, 2010].

Для оценки роли относительной значимости вклада сульфатов и нитратов в процессы закисления вод предложен *показатель* KNS, который определяется как соотношение [Stoddard et al., 2001]:

$$\text{KNS} = [\text{NO}_3^-]/([\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-]) \quad (3.18)$$

В регионах, где определяющим фактором закисления являются сульфаты, значения KNS близки к нулю и возрастают по мере увеличения доли нитратов в анионном составе вод.

В мировой практике показатель кислотонейтрализующей способности ANC – общепринятый критерий закисления вод. Показатель кислотонейтрализующей способности вод находят двумя методами:

$$\text{ANC}_1 = [\text{Ca}^{2+}]^* + [\text{Mg}^{2+}]^* + [\text{Na}^+]^* + [\text{K}^+]^* - [\text{SO}_4^{2-}]^* - [\text{NO}_3^-], \quad (3.19),$$

где для расчета используются концентрации главных ионов минерализации, откорректированные на содержание морских аэрозолей [Henriksen et al., 1995; 1998; Nenonen, 1991; Brakke, Landers, 1988; Моисеенко, Гашкина, 2010]. Принимается, что в природных водах, где преобладает атмосферное питание, хлориды имеют только морское происхождение, а кальций, магний и сульфаты приносятся в пропорциях, соответствующих таковым в морских водах. Это позволяет выделить концентрации катионов, которые поступают в водные системы вследствие их химического выветривания с водосбора и обеспечивают нейтрализацию сильных кислот, а также выделить концентрации сульфатов, выпадающих на водосбор из загрязненной атмосферы, которые приводят к закислению вод. Концентрации основных ионов с коррекцией на морские аэрозоли рассчитываются следующим образом [Моисеенко, Гашкина, 2010]:

$$[\text{Ca}^{2+}]^* = [\text{Ca}^{2+}] - 0.037[\text{Cl}^-]$$

$$[\text{Mg}^{2+}]^* = [\text{Mg}^{2+}] - 0.198[\text{Cl}^-]$$

$$[\text{Na}^+]^* = [\text{Na}^+] - 0.858[\text{Cl}^-]$$

$$[\text{K}^+]^* = [\text{K}^+] - 0.018[\text{Cl}^-]$$

$$[\text{SO}_4^{2-}]^* = [\text{SO}_4^{2-}] - 0.103[\text{Cl}^-]$$

Второй способ расчета ANC учитывает содержание гидрокарбонатов, анионов органических кислот, протонов и ионов алюминия:

$$\text{ANC}_2 = [\text{HCO}_3^-] + [\text{A}^-] - [\text{H}^+] - [\text{Al}^{3+}] \quad (3.20)$$

где A^- – концентрация органического аниона, которую можно рассчитать по значению $\text{C}_{\text{орг}}$ (ТОС, общий органический углерод) [Oliver et al., 1983]. При достоверном химическом определении всех составляющих компонентов химического состава вод и хорошем показателе баланса ионов значения ANC_1 и ANC_2 должны быть близки.

Показатель кислотонейтрализующей способности фактически характеризует разницу между суммой катионов (с коррекцией на морскую соль) и анионами сильных кислот, т.е. отражает запас или дефицит гидрокарбонатов, а в случае с водами, обогащенными гумусовыми кислотами – их сумму, т.е. буферную способность системы [Henriksen et al., 1998; Моисеенко, Гашкина, 2010]. Американские [Brekke, Landers, 1988] и финские [Nenonen, 1991] исследователи считают, что критическое значение $\text{ANC}_{\text{limit}}$ не должно быть менее 50 мкэкв/дм³. В работе [Моисеенко, 2003; Моисеенко, Гашкина, 2010] для озер Кольского севера показано, что снижение кислотонейтрализующей способности вод менее 50 мкэкв/дм³ является критическим для водной фауны.

Помимо этих критериев для оценки устойчивости природных вод к закислению можно использовать буферную емкость. В работе [Потапова, Лозовик, 2006] для расчета буферной емкости было использовано уравнение Ван-Слайка: [Бейтс, 1968]:

$$\beta = \ln 10 \left\{ \frac{k \cdot C_{\text{общ}} \cdot [\text{H}^+]}{(k + [\text{H}^+])^2} + [\text{H}^+] + [\text{OH}^-] \right\},$$

где $[\text{H}^+]$, $[\text{OH}^-]$ – концентрация ионов H^+ и OH^- в исходном буферном растворе (моль-экв/дм³); $C_{\text{общ}}$ – суммарная концентрация соли и слабой кислоты в растворе (моль-экв/дм³); k – константа диссоциации слабой кислоты.

Для расчета буферной емкости авторами работы разработан экспериментальный метод, в результате которого получено уравнение, представляющее собой линейную зависимость в координатах $\frac{[H^+]}{m}$ от $[H^+]$: $\frac{[H^+]}{m} = \frac{k}{C_{\text{общ}}} + \frac{[H^+]}{C_{\text{общ}}}$, где m – содержание слабых кислот (CO_2 и гумусовых) $m = \text{Acid}_{\text{исх}} + b - [H^+]$, b – количество добавленной сильной кислоты, $[H^+]$ – равновесная концентрация ионов водорода после добавления кислоты, k – константа диссоциации. Анализируя графические зависимости можно определить параметры уравнения $C_{\text{общ}}$ и k , зная их, рассчитать буферную емкость по уравнению Ван-Слайка. Предложенный метод требует обязательного проведения потенциометрического титрования природных вод для определения параметров уравнения Ван-Слайка.

3.3. Расчет буферной емкости с учетом кислотно-основного равновесия в природных водах

В качестве альтернативного способа расчета буферной емкости в настоящей работе предложен метод, основанный на расчете мольных долей компонентов природных буферных систем с учетом рН и содержания гидрокарбонатов и гумусовых кислот. В целом, буферная способность природных вод обусловлена наличием в них любых анионов слабых кислот, способных связывать поступающие в водоем протоны. Главными компонентами природных буферных систем являются карбонаты и гидрокарбонаты, а также анионы гумусовых кислот. При этом в системе имеют место следующие равновесия:



Смещение равновесия в этих системах происходит при изменении кислотности среды под действием различных внутренних и внешних факторов. Угольная кислота двухосновна и имеет значения констант кислотности $K_1=4.3 \cdot 10^{-7}$ ($pK_1=6.35$) и $K_2=4.7 \cdot 10^{-11}$ ($pK_2=10.3$) [Лурье, 1971, с. 249]. Значение константы кислотности гумусовых кислот может меняться в зависимости от их природы, но в любом случае это более сильные кислоты, чем угольная. Согласно данным, приведенным в работах [Потапова, Лозовик, 2006; Лозовик, 2006а], pK_{HNum} для вод гумидной зоны варьирует в интервале 2-4.

Равновесия в растворах кислот для разных значений pH принято описывать с помощью распределительных диаграмм, которые строят в координатах мольная доля различных форм кислоты – pH. На рис. 3.5. представлены распределительные диаграммы для бензойной кислоты HA ($pK_a=4$), как аналога гумусовых кислот, и угольной кислоты (H_2CO_3).

Согласно этим диаграммам при значении pH 4.5 – 7.0 в водной среде присутствуют следующие формы компонентов буферных смесей: $HNum$, Num^- , гидрат окиси углерода, $H_2O \cdot CO_2$ (в дальнейшем для упрощения будет записан как H_2CO_3) и HCO_3^- . Содержанием карбонатов при таких значениях pH можно пренебречь и учитывать равновесие в растворе угольной кислоты только по первой ступени.

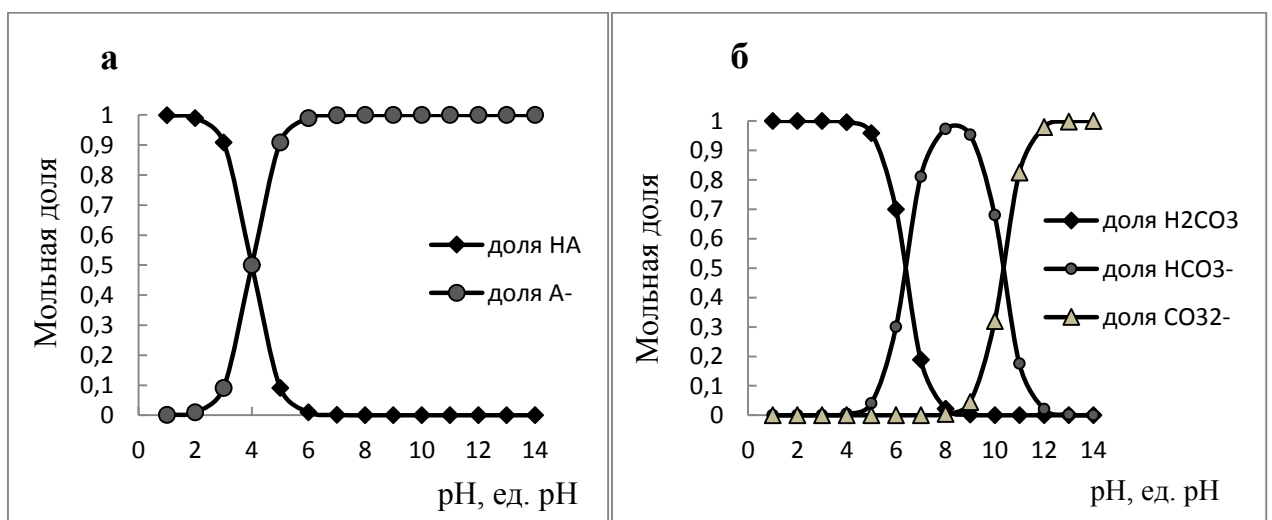


Рис. 3.5. Соотношение между pH и различными формами кислот:

а) бензойная кислота; б) угольная кислота.

Как известно, способность буферного раствора поддерживать постоянное значение рН определяется его буферной емкостью. Она характеризуется количеством вещества (моль) сильной кислоты или сильного основания, которое требуется ввести в 1 л буферного раствора, чтобы изменить его рН на единицу [Основы ..., 1996]:

$$\pi = -\frac{dC_{\text{кисл}}}{d\text{pH}} \text{ и } \pi = \frac{dC_{\text{осн}}}{d\text{pH}},$$

где dC – прирост концентрации сильной кислоты или сильного основания, вызвавший изменение на $d\text{pH}$ (знак минус указывает на уменьшение рН при добавлении сильной кислоты HA). Суммарная концентрация компонентов буферной смеси $C_{\text{буф}}$ при этом не меняется:

$$C_{\text{буф}} = [\text{HA}] + [\text{A}^-] \text{ (уравнение материального баланса).}$$

Учитывая, что $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$, получаем:

$$\pi = \frac{dC}{d\text{pH}} = \frac{dC}{d(-\lg[\text{H}^+])} = -2,3[\text{H}^+] \frac{dC}{d\ln[\text{H}^+]}$$

Буферная емкость зависит от концентрации компонентов буферной смеси. Из выражения для константы диссоциации кислоты HA

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}.$$

Из уравнения материального баланса $[\text{HA}] = C_{\text{буф}} - [\text{A}^-]$, следовательно,

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{C_{\text{буф}} - [\text{A}^-]}{[\text{A}^-]} = K_a \left(\frac{C_{\text{буф}}}{[\text{A}^-]} - 1 \right).$$

Дифференцируя по $[\text{A}^-]$, получаем

$$\frac{d[\text{H}^+]}{d[\text{A}^-]} = -K_a \frac{C_{\text{буф}}}{[\text{A}^-]^2}.$$

Подставляя полученные выражения в уравнение для π , получаем

$$\begin{aligned} \pi &= -2,3 [\text{H}^+] \frac{d[\text{A}^-]}{d[\text{H}^+]} = -2,3 K_a \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} - \frac{[\text{A}^-]^2}{K_a C_{\text{буф}}} = 2,3 \frac{[\text{HA}][\text{A}^-]}{C_{\text{буф}}} \\ &= 2,3 \frac{[\text{HA}][\text{A}^-]}{[\text{HA}] + [\text{A}^-]}. \end{aligned}$$

Таким образом, буферную емкость (π , моль/дм³) можно рассчитать по формуле:

$$\pi = 2.3 \cdot \frac{C_{\text{HA}} \cdot C_{\text{A}^-}}{C_{\text{HA}} + C_{\text{A}^-}} \quad (3.24),$$

где: C_{HA} – концентрация сопряженной кислоты НА, моль/дм³;

C_{A^-} – концентрация сопряженного основания А⁻, моль/дм³ [Основы ..., 1996].

Буферная емкость зависит от природы компонентов буферной смеси, их концентраций и рН. Буферная емкость максимальна при значении рН равном значению рК_а кислоты, при условии равенства концентраций кислоты и сопряженного основания и уменьшается при смещении равновесия как в кислую, так и в щелочную область. Зависимость буферной емкости от рН для 0.1 М буферной смеси угольная кислота – гидрокарбонат-ион приведена на рис. 3.6.

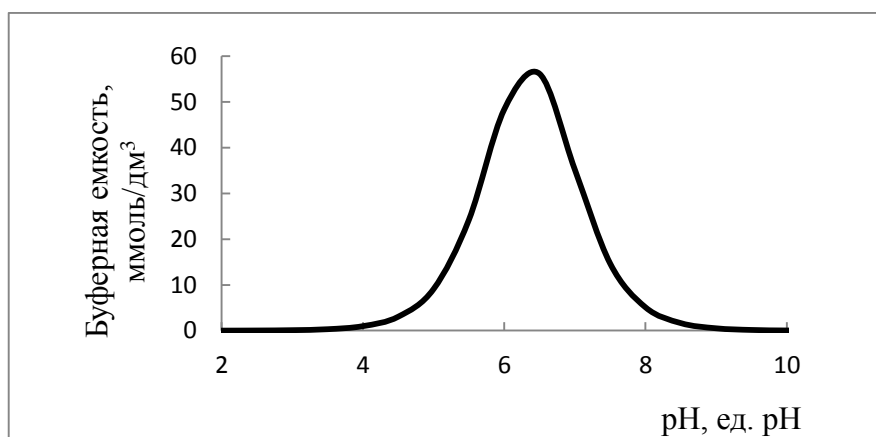


Рис. 3. 6. Буферная емкость 0.1 М буферной смеси угольная кислота – гидрокарбонат-ион в зависимости от рН.

Рассмотрим основные показатели, отвечающие за содержание гумусовых кислот и карбонатов (гидрокарбонатов) в природных водах. К ним относятся: щелочность (Alk, ммоль/дм³), содержание органического углерода ($C_{\text{орг}}$, мг/дм³), содержание неорганических (минеральных) форм углерода ($C_{\text{мин}}$, мг/дм³). Косвенными характеристиками содержания органического вещества являются цветность и перманганатная окисляемость.

Щелочность определяют потенциометрическим титрованием природной воды до заданного значения рН (4.5), при этом титруются все компоненты, способные вступать в реакцию с сильной кислотой. Значение щелочности, в основном, характеризует содержание карбонатов и гидрокарбонатов. Вклад неорганических слабых кислот (кремниевой, борной, сероводородной, фосфорной и др.) незначителен. Однако, гумусовые кислоты в силу наличия функциональных групп разной природы (карбоксильные, гидроксильные и др.) могут участвовать в реакции с сильной кислотой за счет некоторых гидроксильных групп, проявляющих свойства слабых кислот. Согласно данным, приведенным в работе [Evans et al., 2008], увеличение щелочности за счет слабых органических кислот может составить 2-5%. Эти значения приведены для озер Европы и Северной Америки. В болотных, высокогумусных водах Западной Сибири вполне возможно более высокое содержание этих компонентов и щелочность может иметь завышенное значение по сравнению с содержанием гидрокарбонатов. С другой стороны, при высокой кислотности вод значение рН природной воды может быть близким или равным 4.5, что обуславливает нулевую щелочность при содержании неорганического углерода ($C_{\text{мин}}$) отличном от нуля.

Величины $C_{\text{орг}}$ и $C_{\text{мин}}$ определяют методом элементного анализа (в англоязычной аббревиатуре ТОС и ТИС). По значению $C_{\text{мин}}$ можно определить содержание гидрокарбонатов в воде, по значению $C_{\text{орг}}$ – рассчитать содержание органического аниона, т.е. гумусовых кислот. Если содержание минеральных форм углерода ($C_{\text{мин}}$) выражено в мг/дм³, то молярную концентрацию минеральных форм углерода можно рассчитать, поделив его на атомную массу углерода: $C(\text{H}_2\text{CO}_3, \text{HCO}_3^-) = C_{\text{мин}}/12.01$, ммоль/дм³. Полученная концентрация, в отличие от щелочности, определяется только содержанием угольной кислоты, гидрокарбонатов и карбонатов в растворе, на нее не оказывает влияния присутствие других слабых кислот, и она отлична от нуля при нулевой щелочности, в водах с рН около 4.5.

По значению $C_{\text{орг}}$, согласно уравнению, приведенному в [Oliver et al. 1983], можно рассчитать концентрацию органического аниона A^- , мкэкв/дм³:

$$A^- = C_{\text{орг}} \cdot (4.7 - 6.87 \cdot \exp(-0.332 C_{\text{орг}})) \quad (3.25),$$

где $C_{\text{орг}}$ – содержание органического углерода, мг/дм³.

Для оценки буферной емкости необходимо знать равновесные концентрации сопряженных форм компонентов буферных систем. Если известны общие концентрации гидрокарбонатов, гумусовых кислот (A^- и есть Hum^-) и значение рН природных вод, то равновесные концентрации можно рассчитать через мольные доли соответствующих форм. Угольную кислоту при этом допустимо рассматривать как одноосновную, т.к. при значениях рН до 7 (см. рис. 3.3) участием карбонат-ионов в кислотно-основном равновесии можно пренебречь. Тогда формулы для расчета равновесных концентраций $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ и $[\text{HCO}_3^-]$ можно представить следующим образом:

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = \alpha_{\text{H}_2\text{CO}_3} \cdot C(\text{H}_2\text{CO}_3, \text{HCO}_3^-), \quad (3.26)$$

$$[\text{HCO}_3^-] = \alpha_{\text{HCO}_3^-} \cdot C(\text{H}_2\text{CO}_3, \text{HCO}_3^-), \quad (3.27)$$

где: α – мольная доля сопряженной кислоты или основания;

$C(\text{H}_2\text{CO}_3, \text{HCO}_3^-)$ – общая концентрация минеральных форм углерода, моль-экв/дм³.

Мольные доли $\alpha_{\text{H}_2\text{CO}_3}$ и $\alpha_{\text{HCO}_3^-}$ рассчитываются по формулам [Васильев, 2002]:

$$\alpha_{\text{H}_2\text{CO}_3} = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_a} = \frac{10^{-\text{pH}}}{10^{-\text{pH}} + 4,3 \cdot 10^{-7}}, \quad (3.28),$$

$$\alpha_{\text{HCO}_3^-} = \frac{K_a}{[\text{H}^+] + K_a} = \frac{4,3 \cdot 10^{-7}}{10^{-\text{pH}} + 4,3 \cdot 10^{-7}}, \quad (3.29)$$

где $[\text{H}^+]$ – равновесная концентрация ионов водорода,

K_a – константа кислотности угольной кислоты по первой ступени.

$$\text{Или } \alpha_{\text{HCO}_3^-} = (1 - \alpha_{\text{H}_2\text{CO}_3}).$$

Тогда, подставив в уравнение (3.24) выражения (3.28) и (3.29), гидрокарбонатную буферную емкость кислотно-основной системы можно

рассчитать с учетом равновесных концентраций кислоты и сопряженного основания:

$$\pi_{\text{HCO}_3^-} = 2,3 \cdot \frac{\alpha_{\text{H}_2\text{CO}_3} \cdot \alpha_{\text{HCO}_3^-} \cdot C(\text{H}_2\text{CO}_3, \text{HCO}_3^-)}{(\alpha_{\text{H}_2\text{CO}_3} + \alpha_{\text{HCO}_3^-})} \quad (3.30)$$

Значение $C(\text{H}_2\text{CO}_3, \text{HCO}_3^-)$ рассчитывается по значению $C_{\text{мин}}$.

Зная значение константы K_a для гумусовых кислот ($10^{-2} - 10^{-4}$) аналогично можно рассчитать мольные доли и буферную емкость и для гумусовых компонентов природных вод.

$$\pi_{\text{Hum}^-} = 2,3 \cdot \frac{\alpha_{\text{HHum}} \cdot \alpha_{\text{Hum}^-} \cdot C(\text{Hum}^-)}{(\alpha_{\text{HHum}} + \alpha_{\text{Hum}^-})} \quad (3.31)$$

Сложением двух величин (3.13) и (3.14) получим общую буферную емкость системы.

$$\pi_{\text{общ}} = \pi_{\text{HCO}_3^-} + \pi_{\text{Hum}^-} \quad (3.32)$$

Таким образом, определив экспериментально три основных параметра (рН, $C_{\text{орг}}$ и $C_{\text{мин}}$), характеризующих содержание в природной воде гидрокарбонатов, гумусовых кислот и кислотность среды можно определить буферную емкость и, соответственно, устойчивость (уязвимость) вод к поступлению кислотообразующих веществ. Значение буферной емкости можно использовать для дальнейшего моделирования изменения кислотности вод под действием внешних факторов и применить для расчета допустимых критических нагрузок на водоем.

3.4. Оценка кислотонейтрализующей способности и буферной емкости

Соотношение молярных концентраций анионов $[\text{HCO}_3^-] / ([\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-])$ позволяет косвенно оценить буферную способность вод. Чем больше эта величина, тем выше способность водоема противостоять кислотным выпадениям. Другой важный показатель протекания процессов закисления, KNS, отражает долю нитратов от суммы нитратов и сульфатов. В таблице 3.1 приведены значения этих критериев для обследованных озер (2011 и 2012гг). Устойчивость к закислению большинства фоновых озер достаточно высока, и

это подтверждают данные таблицы 3.1. Однако, для некоторых фоновых озер коэффициент KNS близок к нулю (в таблице выделен жирным шрифтом). При низких значениях pH, высоком содержании органического аниона (A^-) и высокой цветности это может свидетельствовать о заболоченности водоема и его естественном закислении.

Для озер, обследованных в 2012 г, находящихся в зоне техногенного воздействия есть озера, в которых соотношение концентраций $[HCO_3^-]/([SO_4^{2-}] + [NO_3^-])$ меньше единицы, т.е. в ионной композиции доминируют анионы сильных кислот. Коэффициент KNS намного ниже, чем для озер 2011г, отличается на один-два порядка, что указывает на возможное антропогенное закисление этих водоемов.

Оценка кислотонейтрализующей способности (ANC) озер севера Западной Сибири. Значения ANC для различных природных зон рассчитывали в специализированной базе данных, позволяющей пересчитывать массовые концентрации главных ионов в эквивалентные и учитывать влияние морских аэрозолей. Для расчета кислотонейтрализующей способности использовали уравнение (3.2):

$$ANC_1 = [Ca^{2+}]^* + [Mg^{2+}]^* + [Na^+]^* + [K^+]^* - [SO_4^{2-}]^* - [NO_3^-],$$

где концентрации главных ионов откорректированы на содержание морских аэрозолей [Henriksen et al., 1995; 1998; Nenonen, 1991; Brakke, Landers, 1988; Моисеенко, Гашкина, 2010].

Таблица 3.1

Значения основных критериев химического состава вод, по которым оценивается их закисление (числитель – медиана, знаменатель – пределы варьирования) для малых озер Западной Сибири.

Параметры, мкэкв/л		Alk	H ⁺	Σкат	[HCO ₃]/ ([SO ₄ ²⁻] + [NO ₃ ⁻])	KNS=[NO ₃ ⁻]/ ([SO ₄ ²⁻] + [NO ₃ ⁻])	ANC	A ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Кол-во (доля, %) озер
pH и цветность	1										
Озера, неподверженные техногенному воздействию (2011г)											
<i>Тундра, лесотундра</i>											
<6.0	<10	120	1.32	159	6.88	0.34	76.3	8.23	9.88	6.38	3 (6.5)
		116-127	2.3-1.38	120-193	3.25-10.24	0.30-0.72	60.2-80.7	3.75-12.4	8.2-12.2	3.5-25.9	
	10-100	145	2.84	330	3.38	0.71	171	27.5	10.6	28.4	8 (17.4)
		128-186	1.1-5.0	285-421	1.66-4.46	0.26-0.86	155-228	2.76-37.2	7.70-44	15.7-66	
	>100	81.3	12.6	310	4.21	0.09	118	64.6	16.2	1.5	4 (8.7)
70-89	8.9-15.5	248-318	3.36-6.52	0.06-0.11	106-143	59.7-67.7	12.5-23	1.2-2.3			
6.0-8.0	<10	425	0.14	496	11.1	0.45	438	13.2	19.8	14.9	9 (19.6)
		178-619	0.04-0.5	253-570	1.13-20.2	0.10-0.91	206-511	5.89-37.4	9.0-36.8	4.0-144	
	10-100	248	0.42	439	7.06	0.47	279	13.3	13.9	14.2	22 (47.8)
151-585	0.1-0.95	240-1760	3.96-32.4	0.02-0.81	126-591	0.14-48.4	4.58-130	0.08-44			
<i>Северная и средняя тайга</i>											
<6.0	<10	113	2.71	155	4.90	0.31	91	8.12	22.4	5.48	4 (6.5)
		95-128	1.32-4.9	145-168	2.43-7.63	0.02-0.63	70-125	0.75-14.7	6.4-39.5	0.78-11	
	10-100	96.8	3.63	269	2.29	0.27	140	41.8	26.3	12.9	27 (43.5)
		0-585	1.10-28.8	185-3490	0-15.5	0.01-0.86	76-273	10.3-69.6	5.38-97.3	0.31-76.5	
	>100	87.1	11.0	333	1.86	0.19	161	82.3	23.5	10.8	13 (21.0)
		0-108	2.51-15.5	248-530	0-6.52	0.06-0.77	120-216	59.7-113	11.2-49.7	1.16-37.8	

Таблица 3.1. Окончание

Таблица 3.1. Окончание											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
6.0-8.0	<10	145	0.34	183	99.7	0.53	111	3.51	10	1.0	2 (3.2)
		143-147	0.13-0.6	168-197	6.8-192	0.06-1.00	102-120	3.26-3.77	0-20	0.74-1.3	
	10-100	171	0.41	2183	2.70	0.27	280	48.2	57.2	9.02	11 (17.7)
		139-1310	0.05-0.79	314-2334	1.27-32.3	0.05-0.79	174-1505	24.1-60.6	7.12-67.7	2.99-110	
	>100	306	0.40	610	14.8	0.60	302	61.3	15.6	14.6	5 (8.1)
		186-1311	0.04-0.89	318-1652	4.31-33.1	0.09-0.71	285-1525	21.1-76.9	6.10-39.3	3.82-24.3	
<i>Южная тайга</i>											
6-8	10-100	1098	0.18	614	6.16	0.69	445	80.9	33.0	82.0	4 (36)
		217-2830	0.02-0.32	580-3690	1.76-49.3	0.01-0.86	-69-3130	50.5-93.4	19.7-73.8	0.27-183	
	>100	4746	0.06	1655	19.7	0.69	1550	69.3	16.2	26.8	7 (64)
		474-5210	0.03-0.20	773-6120	12.2-173	0.46-0.96	690-5400	61.0-97.3	12.0-27.4	12.5-277	
Озера, находящиеся в зоне техногенного воздействия (2012г)											
<i>Северная и средняя тайга</i>											
<6.0	<10	45	9.3	1797	0.86	0.002	160	19.3	33	0.09	7 (14.6)
		8-65	2.2-15.5	370-2400	0.24-1.9	0.002-0.11	71-271	10.8-42.7	30-60	0.05-3.7	
	10-100	50	8.9	404	2.28	0.021	178	75.6	29	0.52	17 (35.4)
2-235	1.8-31.8	239-2880	0.05-16.2	0.002-0.125	29-2790	5.7-187	12-333	0.06-48			
>100	74	7.4	635	1.90	0.020	155	104	28	0.74	5 (10.4)	
	44-116	1.7-9.5	474-5900	1.1-4.8	0.006-0.18	108-308	86-117	22-52	0.13-7.1		
6-8	10-100	351	0.2	1290	18.0	0.019	618	75.8	21	0.81	18 (37.5)
		118-1350	0.0-1.0	600-19500	0.21-88.8	0.003-0.65	223-8020	46.6-140	3-1341	0.16-30.2	
	>100	231	0.6	3780	6.85	0.19	455	146	27	6.51	1 (2.1)

По результатам расчетов построены диаграммы (рис. 3.7, а, б, в) для различных природных зон Западной Сибири (для тундры и лесотундры с учетом, для тайги – без учета влияния морских аэрозолей).

Для природных зон южной тайги лесостепи значения рН водоемов соответствуют нейтральной и слабощелочной среде, для них показатели закисления значительно выше критических, они устойчивы к процессам закисления, поэтому на рис. 3.5 для них данные не приведены.

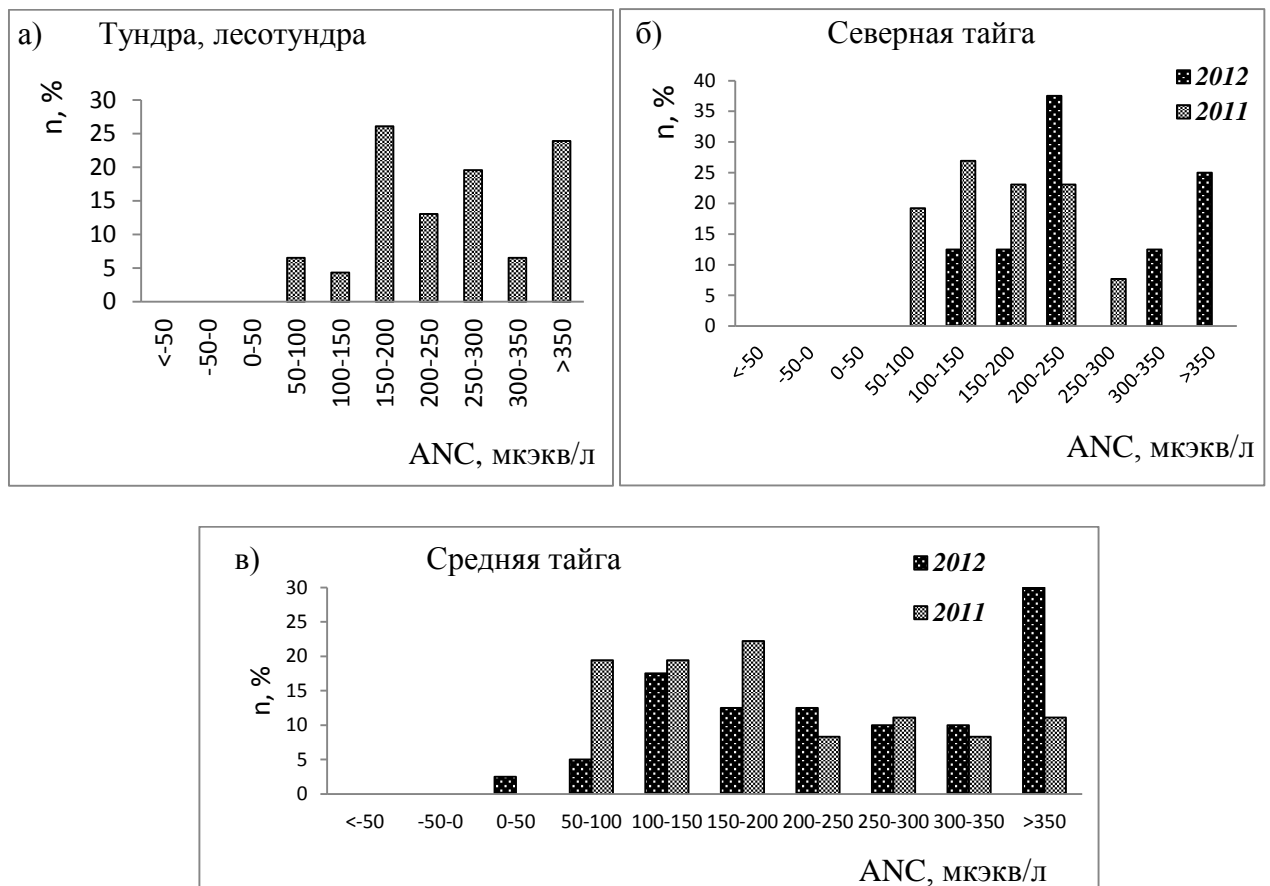


Рис. 3. 7. Распределение озер (%) в природно-климатических зонах по значениям кислотонейтрализующей способности вод (ANC, мкэкв/л): а) тундра, лесотундра, б) северная тайга, в) средняя тайга.

По результатам расчета кислотонейтрализующей способности водоемов северных природных зон Западной Сибири около 20% условно чистых озер имеют значение ANC 50-100, что свидетельствует об их потенциальной

уязвимости в отношении кислотных выпадений. В зоне средней тайги, где сосредоточена значительная часть предприятий нефтедобычи имеются озера со значением ANC 0-50, что является критическим для природных водоемов. Однако большинство озер сохраняет значительную буферную способность, имеет запас гидрокарбонатов и это относится и к условно чистым и подверженным техногенному воздействию водоемам северных зон Западной Сибири.

Результаты определения буферной емкости озер. Для 155 озер Западной Сибири, расположенных в тундре, северной и средней тайге рассчитаны значения общей буферной емкости, обусловленной наличием карбонатов и гумусовых кислот (по формулам (3.10) и (3.11)). В таблице 3.2 приведены данные по результатам расчета кислотнейтрализующей способности озер различных природных зон и буферной емкости, обусловленной наличием гидрокарбонатов, анионов гумусовых кислот и суммарной (общей).

Таблица 3.2

Значения ANC, гидрокарбонатной, гумусовой и общей буферной емкости (медиана, среднее значение, минимум и максимум) для озер различных природных зон (2011-2012 гг)

Показатель	ANC	$\pi_{\text{HCO}_3^-}$	π_{Hum^-}	$\pi_{\text{общ}}$
	мкэкв/дм ³			
Тундра (46 озер)				
медиана	228	97.8	0.17	97.8
среднее	259	101	1.64	103
минимум	60	3.83	менее 0.01	18.7
максимум	591	291	18.1	291
Северная тайга (34 озера)				
медиана	164	24.6	3.82	28.3
среднее	178	30.9	6.36	37.3
минимум	78	1.47	0.01	15.5
максимум	378	134	33.0	134
Средняя тайга (75 озер)				
медиана	206	18.3	2.09	27.7
среднее	334	65.2	6.18	71.4
минимум	29	0.97	0.03	3.11
максимум	1524	388	39.8	389

Согласно приведенным в таблице данным самые низкие значения для всех показателей устойчивости природных вод к закислению имеют озера северной и средней тайги, что коррелирует со всеми рассчитанными ранее критериями, т.е. предлагаемый в работе расчет буферной емкости согласуется с общепринятыми критериями.

На величину буферной емкости природных вод влияют следующие факторы: 1) смещение кислотно-основного равновесия, т.е. значение pH; 2) содержание основных компонентов буферных систем (Alk , $C_{мин}$, $C_{орг}$, их соотношение, косвенно - цветность); содержание солей (хлоридов, натрия), как источника дополнительного вытеснения протонов из почв и донных отложений.

Рассмотрим подробно влияние каждого из этих факторов.

Влияние pH и природы гумусовых кислот ($pK_{гум}$).

На рис. 3.8 приведены данные по результатам расчета суммарной (а) и гумусовой (б) буферной емкости озер всех природных зон, включая южную тайгу и лесостепь. Максимальные значения суммарной буферной емкости соответствуют pH 7 – 7.5, принадлежат озерам южной тайги и лесостепи. Гумусовая буферная емкость (рис. 3.8, б), во-первых, намного меньше гидрокарбонатной, во-вторых, максимум приходится на значения pH в кислой области (буферная емкость рассчитана для $pK_{HNum} = 4$).

Значения буферной емкости озер северных природных зон не превышают 300 мкэкв/дм³, что значительно ниже максимальных показателей (более 1000 мкэкв/дм³), соответствующих более южным широтам. Буферную емкость менее 50 мкэкв/дм³ имеют 12 озер тундры, 30 озер северной тайги и 47 озер средней тайги.

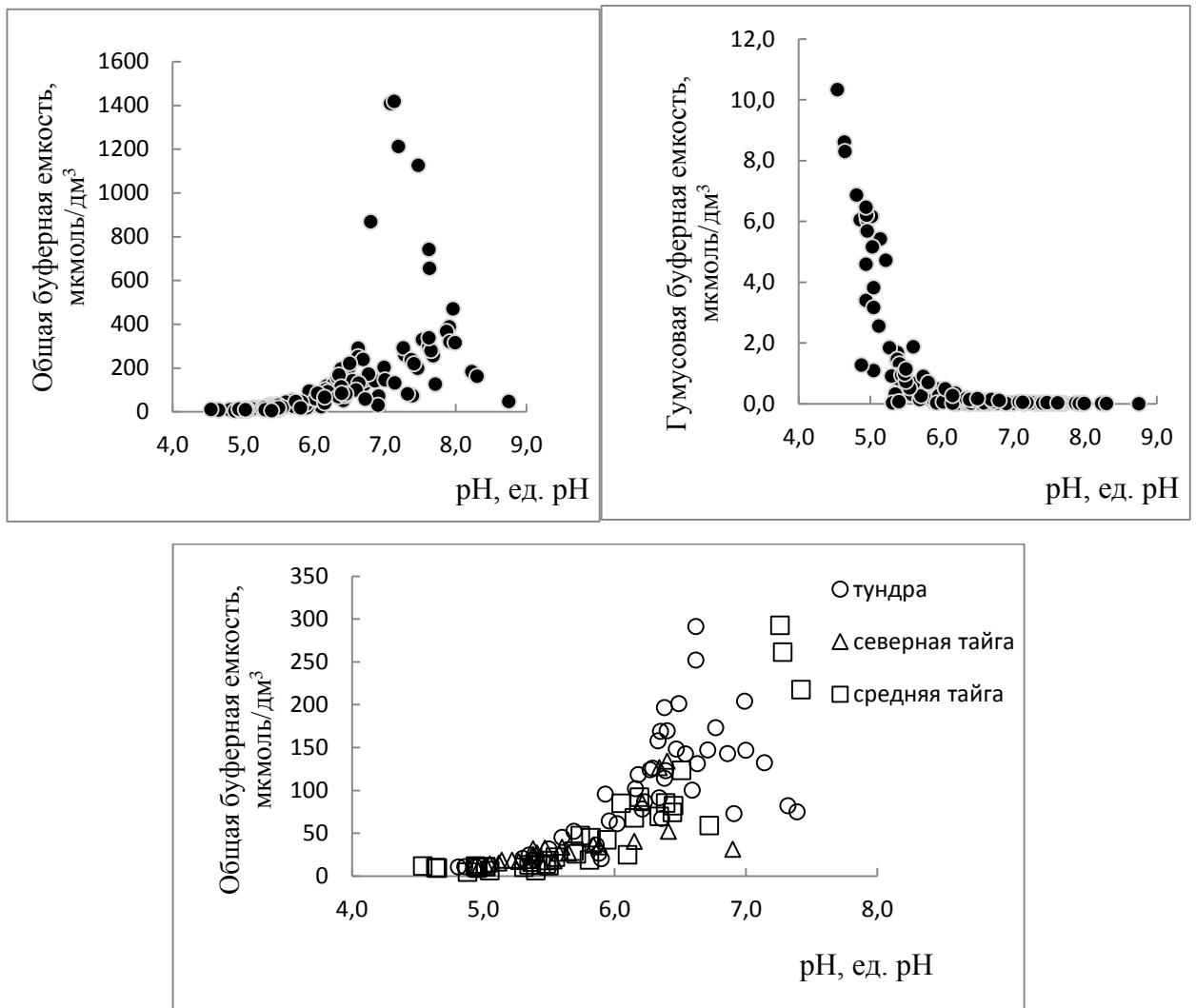


Рис. 3. 8. Зависимость буферной емкости от рН: а) общая буферная емкость озер всех природных зон; б) гумусовая буферная емкость озер всех природных зон; в) общая буферная емкость озер северных природных зон

На рис. 3.9 представлена зависимость доли карбонатной и гумусовой буферной емкости от величины суммарной буферной емкости. Гумусовая буферная емкость рассчитана для $pK_{\text{Hnum}}=4$. Согласно полученным данным, вклад гумусовой буферной емкости в общую становится значимым (30-40 и более %) только в области низких значений общей буферной емкости. Если использовать для расчета гумусовой буферной емкости меньшее значение pK_{Hnum} , то этот вклад станет еще меньше.

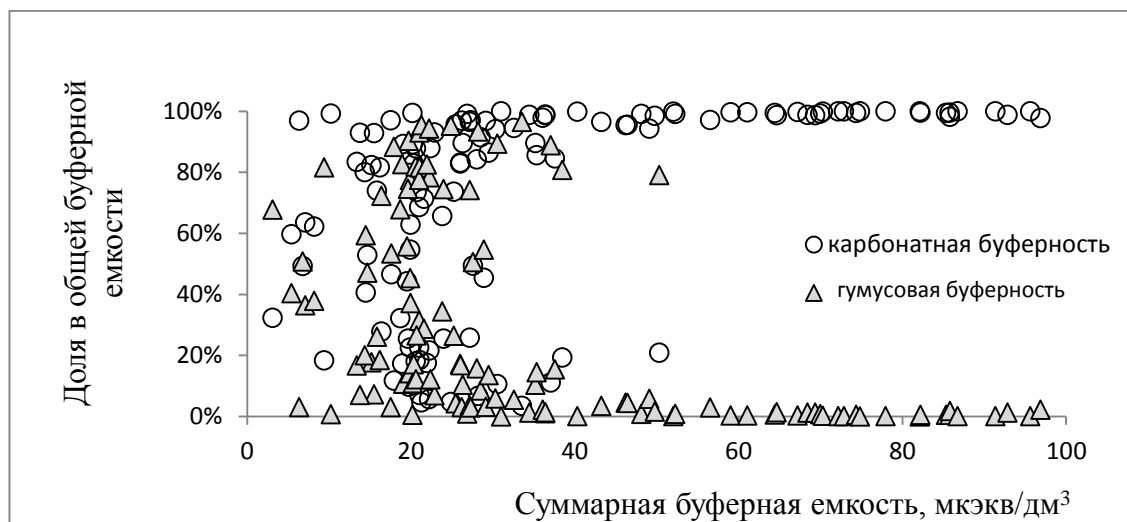


Рис. 3. 9. Доля карбонатной и гумусовой буферной емкости в общей для значения $pK_{\text{HHum}}=4$.

При значениях буферной емкости более 30-40 мкэкв/дм³ доминирует гидрокарбонатная буферность, вклад гумусовой буферной емкости не превышает 1-2%. Вклад гумусовой буферной емкости в общую достигает 80-95% только при значениях общей буферной емкости <20 мкэкв/дм³. Гумусовая буферная емкость тем выше, чем слабее природные гумусовые кислоты. При увеличении силы кислоты, уменьшении pK гумусовых кислот, вклад гумусовой буферной емкости в общую будет снижаться.

Вид зависимости буферной емкости вод, содержащих гидрокарбонаты и гумусовые кислоты одинаковой концентрации ($C(\text{HCO}_3^-) = C(\text{Hum}^-) = 50$ мкэкв/дм³), от pH приведен на рис. 3.10. Согласно расчетным данным, минимальная буферная емкость соответствует области pH около 5-5.5. Смещение равновесия в более или менее кислую область способствует увеличению буферной емкости. Однако, и содержание и природа гумусовых кислот могут быть очень разными, поэтому значения гумусовой буферной емкости могут меняться. В этом и проявляется их двойственное влияние на буферные свойства водной среды.

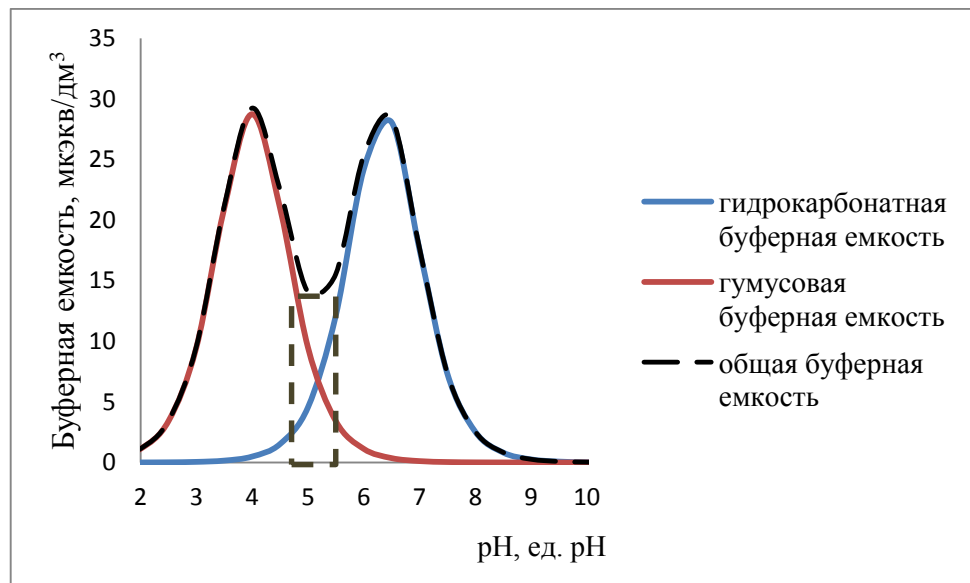


Рис. 3. 10. Расчетное значение буферной емкости системы, содержащей гидрокарбонаты и гумусовые кислоты, $C_{\text{HCO}_3^-} = C_{\text{Hum}^-} = 50$ мкэкв/дм³ ($pK_{\text{HHum}}=4$)

Связь буферной емкости со щелочностью и содержанием неорганического углерода ($C_{\text{мин}}$).

Данные по зависимости общей буферной емкости от содержания неорганического углерода ($C_{\text{мин}}$) представлены на рис. 3.11, а. Очевидно, что чем больше эта величина, тем больше и буферная емкость системы. Однако, эти величины не прямо пропорциональны друг другу при любых значениях $C_{\text{мин}}$, т.к. равновесная концентрация сопряженных форм кислоты зависит не только от суммарного содержания гидрокарбонатов, но и от кислотности среды обуславливаемой всеми кислотно-основными компонентами природной системы. Более явно эта тенденция прослеживается для зависимости общей буферной емкости от щелочности (рис. 3.11, б). Для озер средней тайги имеет место ситуация, когда при нулевой щелочности буферная емкость отлична от нуля и наоборот, когда при достаточно высокой щелочности (более 500 мкэкв/дм³) буферная емкость близка к нулевой (рис. 3.11, б).

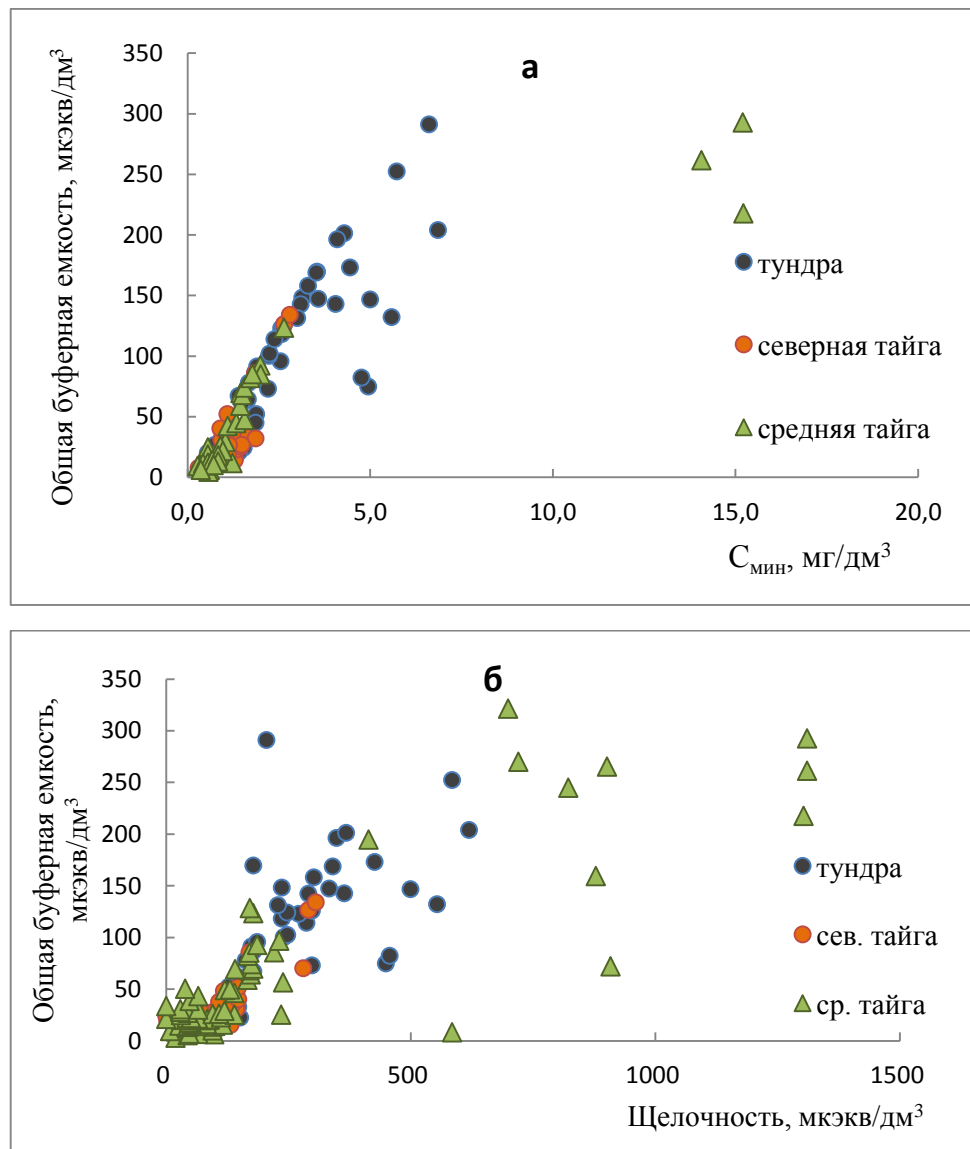


Рис. 3. 11. Зависимость общей буферной емкости от содержания минеральных форм углерода $C_{\text{мин}}$ (а) и щелочности (б) для северных природных зон ЗС

Зависимость буферной емкости от других величин ($C_{\text{орг}}$, цветность, содержание солей).

Данные по зависимости общей буферной емкости от содержания общего органического углерода ($C_{\text{орг}}$) представлены на рис. 3.12. Значение $C_{\text{орг}}$ мало влияет на общую буферную емкость системы, поскольку вклад гумусовой буферной емкости в общую незначителен. Цветность природных вод также не показывает корреляции с буферной емкостью (рис. 3.13, а, б). Анализируя данные, представленные на рис. 3.12 и 3.13, можно выявить озера с низкой

буферной емкостью и высоким содержанием органического вещества, потенциально уязвимые к закислению.

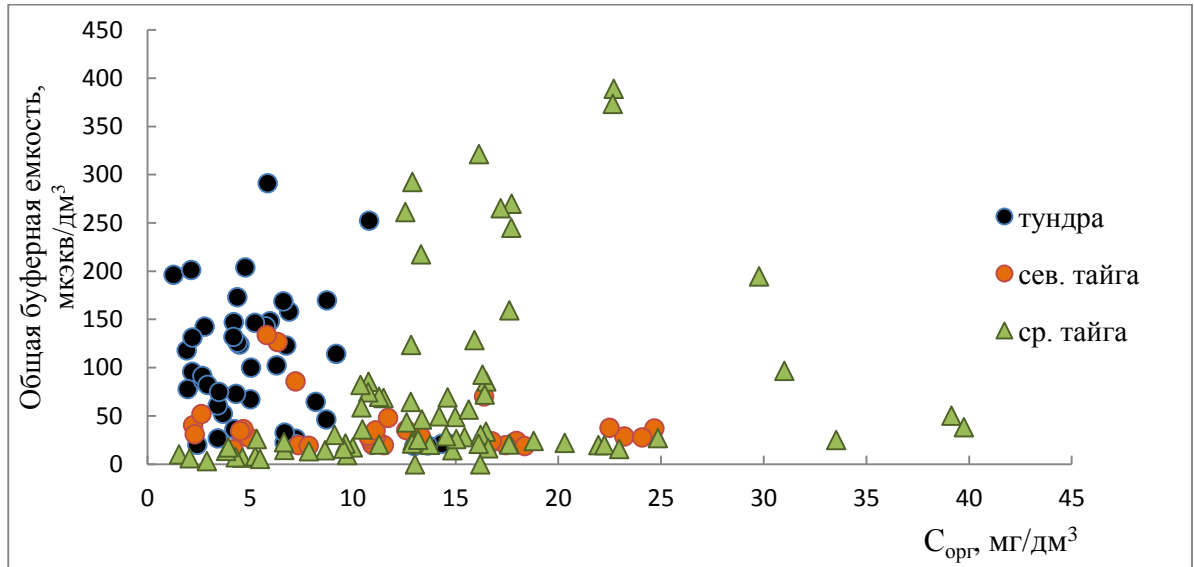


Рис. 3. 12. Зависимость общей буферной емкости от содержания органического углерода ($C_{\text{орг}}$).

Следует отметить тот факт, что в озерах с самым высоким содержанием $C_{\text{орг}}$ и самой высокой цветностью буферная емкость невысока, что указывает на возможное отсутствие устойчивости у некоторых высокоцветных болотных озер к закислению и их высокую уязвимость.

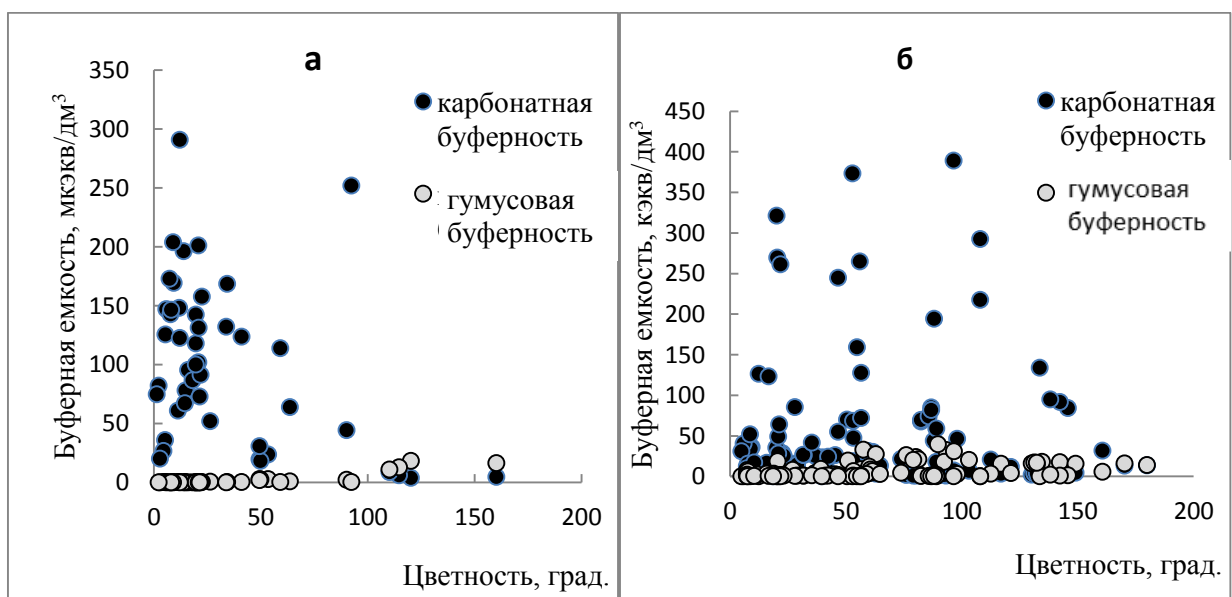


Рис. 3. 13. Связь между карбонатной и гумусовой буферной емкостью и цветностью: а – тундра, б – северная и средняя тайга.

Данные по зависимости общей буферной емкости от содержания хлоридов и натрия представлены на рис. 3.14.

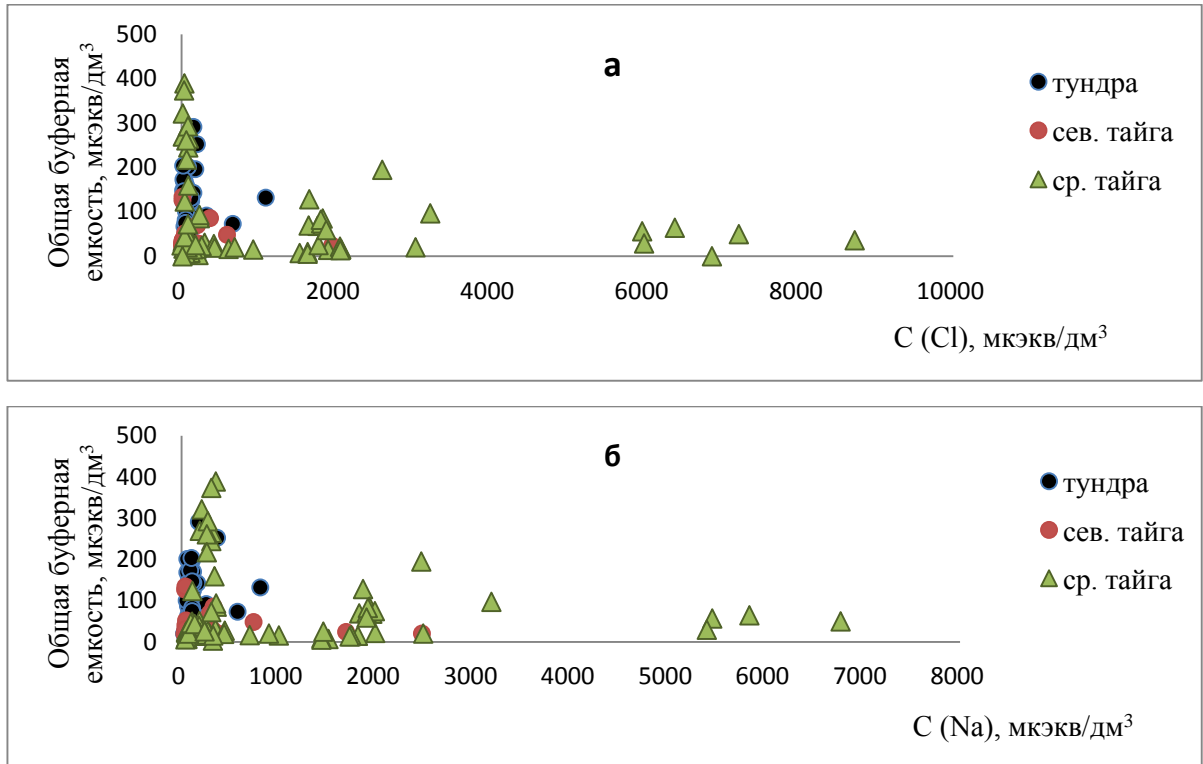


Рис. 3. 14. Зависимость общей буферной емкости от содержания хлоридов (а) и натрия (б)

Приведенные на рис. 3.14 зависимости не позволяют сделать однозначный вывод о влиянии солей на буферную емкость озер ЗС. Очевидно, что максимальная буферная емкость характерна для озер гидрокарбонатного, а не хлоридного класса, поэтому в озерах хлоридного типа буферная емкость невысока. Однако однозначной отрицательной корреляции между содержанием солей и буферной емкостью не наблюдается. Хотя есть озера (6 точек по хлоридам) с высоким содержанием хлоридов и низкой буферной емкостью.

Практический интерес представляет сравнение данных по озерам удаленным от объектов нефтегазозаботки и находящихся вблизи от них, т.е. для озер 2011 и 2012 гг. Данные по зависимости общей буферной емкости от содержания хлоридов для озер средней тайги 2011 и 2012 г представлены на рис. 3.15. Большая часть фоновых озер (2011г) имеет низкое содержание

хлоридов более высокую буферную емкость по сравнению с озерами 2012 г. На рисунке представлены данные только для озер с низкой буферной емкостью (до 25 мкэкв/дм³).

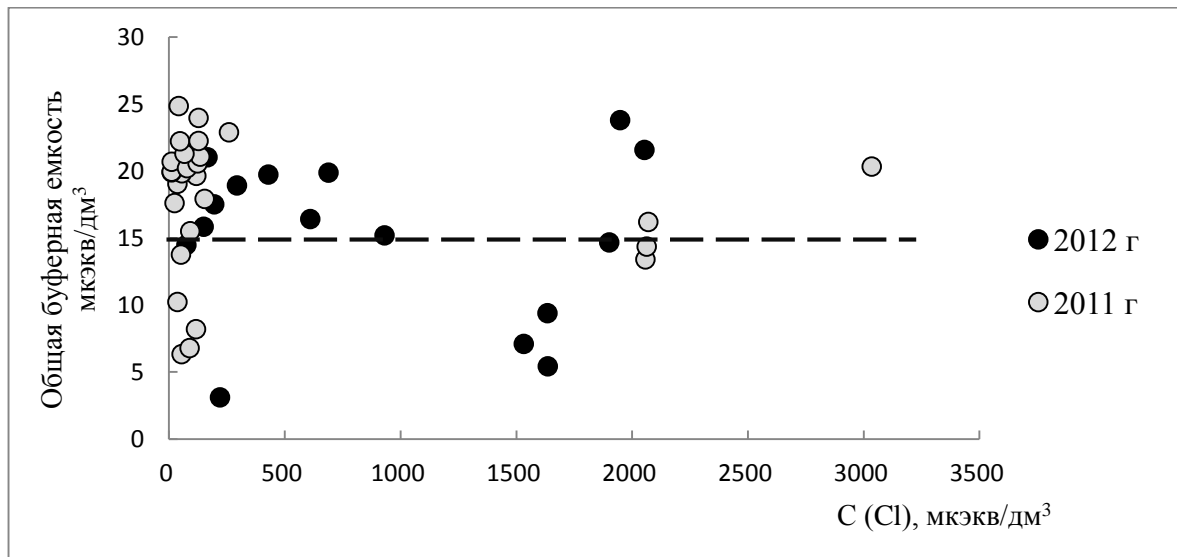


Рис. 3. 15. Зависимость общей буферной емкости от содержания хлоридов для озер 2011 и 2012гг.

Однако, согласно данным, приведенным на рис. 3.15, низкая буферная емкость (менее 10-15 мкэкв/дм³) имеет место в озерах как фоновых, так и расположенным вблизи техногенных объектов. На рисунке эта граница приведена пунктирной линией.

3.5. Буферная емкость как критерий устойчивости (уязвимости) озер

С точки зрения оценки устойчивости (уязвимости) водных систем к закислению важным является вопрос о численном значении буферной емкости, которое можно считать критерием, точкой отсчета. Для выяснения этого необходимо сравнение известных критериев с буферной емкостью. Поскольку общепринятым критерием устойчивости является значение кислотонейтрализующей способности (ANC), рассмотрим более подробно связь этих двух величин – буферной емкости и ANC. На рис. 3.16 приведены корреляции между общей буферной емкостью и ANC для северных природных

зон Западной Сибири. Для пересчета одного критерия в другой можно использовать уравнения линейной регрессии, при условии наличия корреляции между ними. Умножив критическое значение ANC (50 мкэкв/дм³) на коэффициент в уравнении (0.3 и 0.2 для тундры и тайги, соответственно) можно считать критическим значением буферной емкости величину 10-15 мкэкв/дм³.

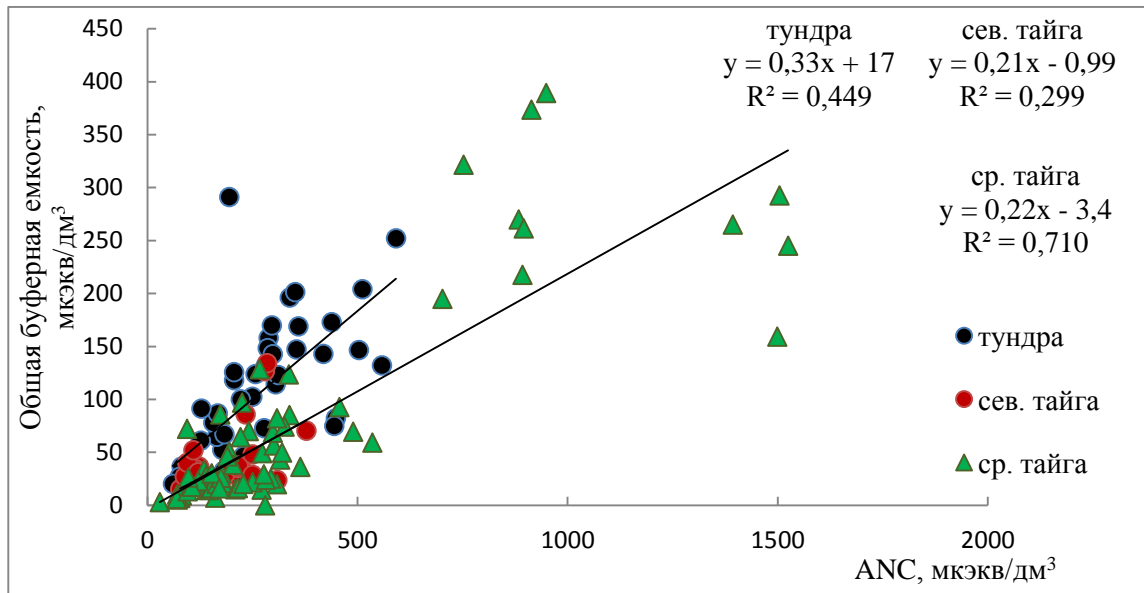


Рис. 3. 16. Корреляция между буферной емкостью и кислотонейтрализующей способностью (ANC) для северных природных зон ЗС.

Обоснованием этого критерия является и величина рассчитанной буферной емкости для концентрации гидрокарбонатов 50 мкэкв/дм³. Зависимость буферной емкости от рН для $C(\text{HCO}_3^-) = 50$ мкэкв/дм³ приведена ранее в тексте на рис. 3.10.

Пунктирной линией на рисунке 3.10 отмечена область значений около рН 5.5, соответствующая слабокислым водам, потенциально уязвимым к закислению. Интервал значений рассчитанной буферной емкости составляет 10 – 15 мкэкв/дм³, что согласуется с приведенным выше критерием. Присутствие гумусовых кислот способствует увеличению буферной емкости природных вод в области рН около 4.5 – 5.0.

Рассмотрим более подробно связь между буферной емкостью и ANC для озер с низкой буферной емкостью, данные по озерам Западной Сибири приведены на рис. 3.17.

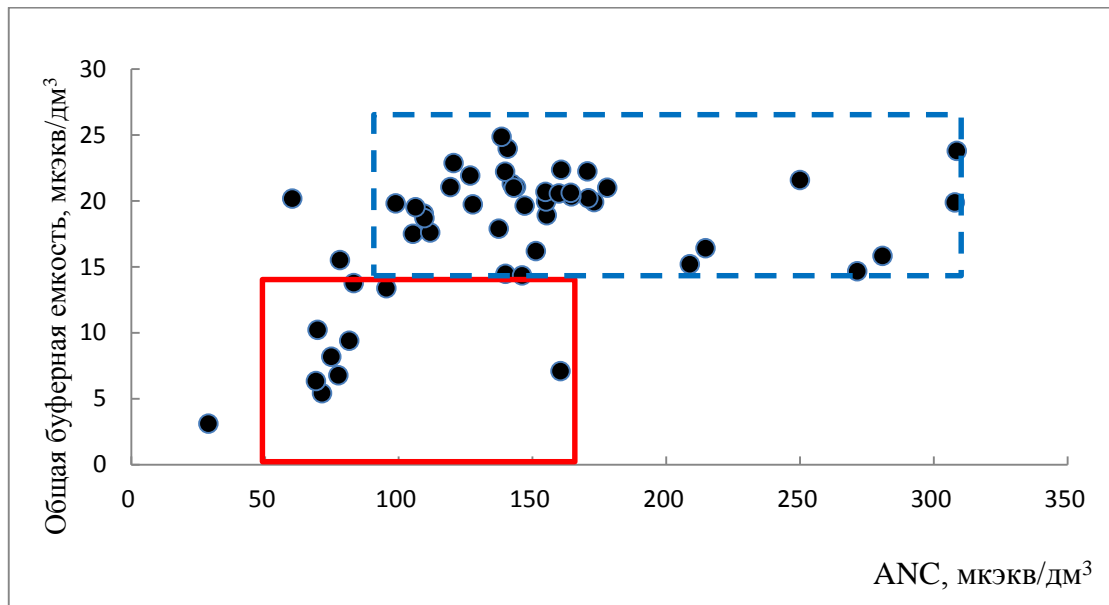


Рис. 3. 17. Корреляция между буферной емкостью и кислотонейтрализующей способностью для озер северных природных зон (с буферной емкостью до 25 мгэкв/дм³).

Важной особенностью распределения буферной емкости в зависимости от ANC, является то, что значениям кислотонейтрализующей способности больше 50 и даже 100 соответствуют критические значения по буферной емкости (меньше 10), т.е. озера на самом деле являются высокоуязвимыми, несмотря на достаточно высокие значения ANC (на рис. 3.17 выделены красной рамкой). Синей пунктирной рамкой на рис. 3.17 выделены близкие значения буферной емкости (от 15 до 25), которым соответствуют значения ANC, отличающиеся в 3 раза (100-300).

Таким образом, на основании приведенных данных в качестве критерия устойчивости (уязвимости) природных вод к закислению предложена величина буферной емкости. Для расчета этой величины необходимо определение содержания органических и неорганических форм углерода и pH. На основании

представлений о равновесии в кислотно-основных буферных системах, состоящих из гидрокарбонатов и анионов гумусовых кислот, производится расчет мольных долей основных компонентов буферных систем, их концентрации и буферной емкости. Критическим значением буферной емкости является величина 10 – 15 мкэкв/дм³, примерно соответствующая общепринятому критерию кислотонейтрализующей способности природных вод ANC 50 мкэкв/дм³. Основным достоинством буферной емкости как критерия устойчивости к закислению является связь этой величины с равновесными концентрациями основных компонентов природных буферных систем, что фактически позволяет учитывать самые разнообразные природные процессы, способствующие изменению кислотности водоемов. Предложенная величина буферной емкости может быть использована для дальнейших расчетов критических нагрузок.

Глава 4. Комплексообразующая способность вод как фактор устойчивости к загрязнению тяжелыми металлами

Важной особенностью, отличающей тяжелые металлы (ТМ) от других загрязняющих веществ, является то, что после попадания в окружающую среду, их потенциальная токсичность в значительной степени определяется физико-химической формой нахождения элемента [Жулидов, 1988; Линник, Набиванец, 1986; Florence, 1982; 1977; Forstner, Wittmann, 1979]. Металлы в природных водах могут находиться во взвешенной, коллоидной и растворенной формах. Растворенные металлы представлены соединениями, находящимися в ионной форме, в виде гидроксокомплексов и комплексов с растворенными неорганическими и органическими веществами природных вод.

Обычно считают, что хелатные комплексные соединения тяжелых металлов с органическими макромолекулярными лигандами природного и синтетического происхождения менее доступны водным организмам, т.е. менее токсичны. Менее устойчивые неорганические комплексные соединения и свободные ионы металлов обладают более высокой проникающей способностью и более опасны для биоты [Campbell, 1995; McGeer et al., 2002; Линник, Набиванец, 1986; Варшал и др., 1979]. Однако есть исключения: в пресных водах металлоорганические соединения некоторых металлов, например, метил-ртуть, обладают высокой липофильностью и в этой форме имеют большую проникающую способность [Heath, 2002].

Многими исследователями отмечается, что в пресноводных системах основным комплексообразователем ТМ выступает растворенное органическое вещество (РОВ) [Смоляков и др., 1999; Журавлева, Линник, 1989; Campanella et al., 1987; Линник, Набиванец, 1983; Варшал и др., 1979; Singer, 1997, Папина, 2001]. Влияние растворенных органических комплексообразователей, по мнению П. Сингера [Singer, 1997], заключается:

- 1) в увеличении растворимости металлов благодаря связыванию их в комплекс;

- 2) изменении распределения между окисленными и восстановленными формами;
- 3) “смягчений” токсичности вследствие уменьшения доступности металлов для живых организмов;
- 4) влиянии на способность металлов сорбироваться взвешенными веществами и донными отложениями;
- 5) влиянии на прочность металлсодержащих коллоидов.

В незагрязненных слабоминерализованных природных водах наиболее часто встречающимися растворенными формами тяжелых металлов являются: Me^{n+} aq.; MeL (где лигандом L является POB); гидроксокомплексы типа $Me(OH)^{n-1}$, $Me(OH)_2^{n-2}$, $Me(OH)_3^{n-3}$; карбонаты $MeCO_3^{n-2}$ и гидрокарбонаты $Me(HCO_3)^{n-1}$. При этом на количественное соотношение этих форм металлов в реке решающее значение оказывает рН воды и концентрация POB [Папина, 2001]. Основными компонентами природных вод способствующими миграции тяжелых металлов являются растворенные и нерастворенные органические вещества гумусовой природы – фульво- и гуминовые кислоты, а также коллоидные частицы ила, гидроксиды железа (III) и алюмосиликаты [Варшал и др., 1979; Варшал и др., 1993, Кошечева и др., 2012].

Таким образом, для характеристики природных вод в отношении тяжелых металлов в водных экосистемах необходимо не только иметь данные о содержании, но и представление о сосуществующих формах их нахождения, а также о механизмах образования этих форм.

4.1. Комплексообразующая способность вод и механизмы связывания тяжелых металлов органическим веществом

4.1.1. Органическое вещество в природных водах

Наиболее значимый вклад в снижение токсичности тяжелых металлов вносит гумусовое вещество (ГВ) природных вод, состоящее преимущественно из гуминовых (ГК) и фульвокислот (ФК). Их концентрация в поверхностных водах находится в интервале 1-100 мг/л [Варшал и др. 1979; Лапин, Красюков,

1986а; 1986б], т.е. колеблется в очень широких пределах. В значительно меньших концентрациях могут присутствовать экзометаболиты водной биоты (полифенолы, белки, углеводы, полипептиды, аминокислоты и другие специфические органические вещества) [Mc Knight, Morel, 1980].

Наличие в воде окисляемых веществ органического и неорганического происхождения характеризует показатель химического потребления кислорода (ХПК) – бихроматная окисляемость. Сходным показателем является перманганатная окисляемость (ПО), определяемая обычно для незагрязненных водоемов. Еще одним показателем, характеризующим содержание растворенных органических веществ, является содержание органического углерода ($C_{\text{орг}}$, total organic carbon ТОС, мг/дм³), определяемое методом элементного анализа. Одной из основных причин высокой окисляемости поверхностных вод являются региональные ландшафтно-геохимические условия (высокая заболоченность).

На севере Тюменской области по данным мониторинга территорий месторождений Ханты-Мансийского автономного округа (ХМАО) в поверхностных водах содержится значительное количество органических веществ. По результатам обработки 284 проб в 2004 г. средние значения ПО составили 12.5 мгО/дм³ [Бабушкин и др. 2007], что очень близко к медианным значениям по средней и северной тайге для фоновых озер ЗС, полученным в нашей работе (табл. 5.1). Определенные С.Л. Дорожуковой [Дорожукова, 2004] средние показатели ПО для поверхностных вод средней тайги Тюменской области на уровне 35.1 мгО/дм³ (2004г) возможно являются завышенными. Значения перманганатной окисляемости (мгО/дм³) для озер Западной Сибири по нашим данным приведены в табл. 4.1.

Оценка содержания органических веществ в поверхностных водах по показателю перманганатной окисляемости в большинстве случаев является качественной, поэтому на примере озер Кольского Севера были проведены количественные определения растворенного органического вещества (РОВ) в

36 водных пробах с различными показателями окисляемости в Норвежском Институте исследования вод (NIVA) [Моисеенко, Гашкина, 2010]. Для определения концентрации РОВ измеряли содержание органического углерода (Total Organic Carbon, ТОС) методом элементного анализа. Получены достаточно хорошие калибровочные зависимости, позволяющие рассчитать содержание РОВ на основе эмпирических зависимостей содержания общего органического углерода от показателя перманганатной окисляемости:

$$\text{ТОС} = 0.76 \text{ ПО} + 1.6, \quad n=36, \quad (4.1)$$

В настоящей работе по результатам определения перманганатной окисляемости и общего органического углерода в 120 пробах получена сходная зависимость:

$$\text{ТОС} = 0.71 \cdot \text{ПО} + 2.6, \quad R^2 = 0.70 \quad (4.2)$$

Результаты определения перманганатной окисляемости и органического углерода для озер Западной Сибири представлены в табл. 4.1. Эти уравнения позволяют пересчитывать значения перманганатной окисляемости на содержание органического углерода и наоборот.

Таблица 4.1

Данные по перманганатной окисляемости вод озер и содержанию органического углерода для различных природных зон ЗС (числитель – медиана, знаменатель – пределы содержания).

	Перманганатная окисляемость, мгО/дм ³	С _{орг} , мг/дм ³
Тундра	$\frac{3.36}{0.73-50.6}$	$\frac{4.88}{1.25-14.6}$
Северная тайга	$\frac{13.0}{1.11-28.1}$	$\frac{10.7}{2.21-24.1}$
Средняя тайга	$\frac{12.9}{1.85-27.9}$	$\frac{11.4}{1.52-20.3}$
Южная тайга	$\frac{15.1}{6.79-49.6}$	$\frac{16.1}{11.3-20.7}$
Лесостепь	$\frac{17.6}{9.92-49.4}$	$\frac{26.5}{19.0-39.4}$

Содержание органического вещества закономерно повышается от северных зон к южным и максимально в озерах лесостепной зоны. В северных природных зонах высокое содержание растворенного органического вещества характерно для высокоцветных болотных вод. Согласно данным, приведенным в разделе 2.2.2 (Биогенные элементы), в северных природных зонах доминирует аллохтонное, в более южных – автохтонное органическое вещество.

4.1.2. Комплексообразование в природных водах

Комплексообразующая способность вод (КСВ) является важным фактором, определяющим буферную емкость водных экосистем по отношению к токсичным металлам. Под КСВ подразумевается интегральный показатель, характеризующий способность поверхностных вод связывать ионы металлов. Значение комплексообразующей способности зависит от химического состава вод и суммарного содержания органических и неорганических лигандов, а также коллоидов различной природы, способных образовывать с ТМ устойчивые комплексные соединения [Лапин, Красюков, 1986б; Родюшкин, 1995]. Этот показатель может использоваться для оценки способности водных объектов, испытывающих возрастающую антропогенную нагрузку, к инактивации тяжелых металлов.

Химико-аналитические методы определения КСВ, за редким исключением, строятся по следующей схеме. К профильтрованным пробам воды (для исключения возможности взаимодействия металла с взвешенным и крупными коллоидными частицами) добавляют известные количества ионов известного металла, выдерживают до достижения равновесия и определяют концентрацию свободных и связанных форм. В качестве модельного ТМ чаще всего используют Cu (II) . Величина КСВ численно равна количеству добавленного металла, при котором в растворе начинает возрастать концентрация свободных форм или количество связанных форм достигает постоянной величины [Родюшкин, 1995; Figura, McDuffie, 1980; Florence, 1986].

Для измерения КСВ используются химико-аналитические и биологические методы [Едигарова и др.,1989]. К химико-аналитическим методам определения КСВ относятся методы титрования (потенциометрия с ионоселективными электродами, инверсионная вольтамперометрия), комбинированные методы (определение растворимости, ионного обмена с применением ультрафильтрации, гель-хроматографии) и спектральные методы (спектры флюоресценции). Биологический метод определения КСВ основан на высокой чувствительности отдельных видов водных организмов к содержанию токсичных форм ТМ в водной среде. Естественно, что каждый метод имеет свои особенности, обусловленные определением свободных и/или связанных форм металла.

С учетом наличия в водоемах различных по природе металлов, определение КСВ по модельному ТМ имеет ряд допущений. Более точно комплексообразующая способность вод может быть рассчитана как *сумма всех металлов*, находящихся в связанной с органическими лигандами формах, при условии наличия свободных ионов металлов в воде [Родюшкин, 1995].

4.1.3. Механизмы связывания металлов растворенным органическим веществом природных вод

Несмотря на то, что способ оценки КСВ был предложен более 30 лет назад, до настоящего времени возникают существенные проблемы при теоретической интерпретации экспериментальных результатов. В первую очередь, это обусловлено тем, что в состав органического вещества могут входить как низкомолекулярные органические анионы, так и высокомолекулярные полианионы. Следует отметить, что предложенный способ оценки КСВ возможен только в тех случаях, когда зависимость содержания связанных форм металла от концентрации добавленных катионов имеет вид, характерный для изотерм адсорбции Ленгмюра.

Использование интегрального показателя КСВ теоретически оправдано для поверхностных вод, содержащих преимущественно низкомолекулярные

органические лиганды. В этом случае применима модель ступенчатого комплексообразования с использованием ступенчатых констант равновесия и суммарной константой устойчивости комплексного соединения [Кукушкин, 1985]. Вся система в целом и отдельные ее ступени находятся в химическом равновесии и, соответственно с увеличением концентрации свободных катионов металла линейно увеличивается концентрация комплексных форм, т.е. эффект насыщения не наблюдается.

Интегральная оценка КСВ возможна для поверхностных вод, содержащих преимущественно органические макромолекулы, образующие полианионы, например гуминовые и фульвокислоты. В химическом отношении гуминовые вещества – нерегулярные полимеры с разветвленными трехмерными губчатого строения макромолекулами, построенными в основном из арилгликопротеидных олигомеров [Попов, 2004] с разной молекулярной массой, которые соединены между собой поливалентными ионами, водородными, углерод-углеродными и простыми эфирными связями. Трехмерная пространственная структура гуминовых веществ обуславливает их коллоидные свойства. Описание ионных реакций отдельных функциональных групп макромолекул с использованием констант равновесия в таких системах затруднительно, что обусловлено кооперативным характером взаимодействия противоионов с полиионом.

Характерным свойством полиэлектролитов (также как и сильно заряженных поверхностей) является конденсационное поведение противоионов (контрионов), т.е. противоионы электростатически связываются с поверхностью полииона до той степени, пока плотность эффективного заряда не достигнет критической величины. Специфической особенностью конденсационной модели является то, что около 70% (степень связывания) противоионов по данным термодинамических и кинетических методов исследования определяются как прочно связанные, тогда как оставшаяся часть противоионов образует диффузную часть двойного электрического слоя и

является относительно свободной. Благодаря взаимодействию полиионов с противоионами, поликислоты являются более слабыми полиэлектролитами по сравнению с низкомолекулярными аналогами [Семчиков, 2003].

Микрогетерогенность растворов природных полиэлектролитов (ПЭ), как и большинства растворов высокомолекулярных соединений, обусловлена большими размерами молекул. Методом малоуглового рассеяния нейтронов показано, что максимальные размеры молекул ГК, способных существовать в растворе (10°C, pH=5, 0.1M NaCl), порядка 110 нм [Österberg et al., 1993]. Методом фотонной корреляционной спектроскопии (динамическим рассеянием света) обнаружено наличие в растворах гуминовых кислот частиц размером 50-200 нм [Cасеси, Moulin, 1991].

Таким образом, для связывания катионов металлов растворенными ПЭ с определенными допущениями могут быть использованы адсорбционные модели, разработанные для гетерогенных систем, что значительно упрощает описание процесса. Целесообразность использования адсорбционной модели Ленгмюра обусловлена тем, что она принимает в рассмотрение эффект адсорбционного насыщения, применима для описания как электростатической сорбции, так и хемосорбции. Уравнение Ленгмюра обычно записывают так:

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{\infty} K_L C}{1 + K_L C}, \quad (4.3)$$

где K_L – константа равновесия Ленгмюра.

В ряде случаев для описания изотерм адсорбции применяют модифицированное уравнение Ленгмюра, учитывающее концентрацию ионов водорода [Hizal, Aрак, 2006а; 2006б]:

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{\infty} K'_L C}{C_H + K'_L C} \quad (4.4)$$

или

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{\infty}}{1 + \frac{1}{K'_L} \frac{C_H}{C}} \quad (4.5)$$

Применительно к поверхностным водам будем считать, что Γ и Γ_{∞} – равновесное и максимальное содержание связанных форм металла в воде (мкэкв/дм³), отнесенное к содержанию органического вещества (мг/дм³), C и C_H – концентрации гидратированных катионов металла и ионов водорода в равновесном растворе (мкэкв/дм³), соответственно.

Методом линеаризации изотерм адсорбции Ленгмюра возможен расчет Γ_{∞} и K_L .

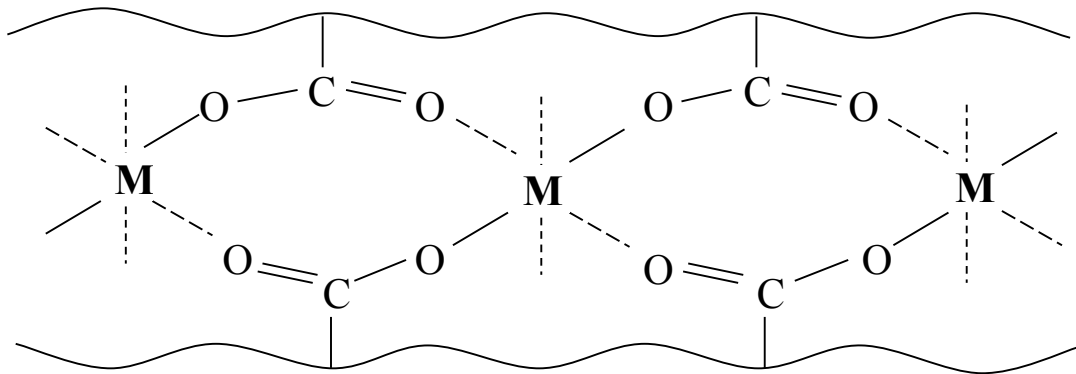
Таким образом, модель локализованной адсорбции Ленгмюра позволяет получить теоретическое обоснование способа оценки комплексообразующей способности вод, описанного выше. Однако уравнения (4.3-4.5) не учитывают наличие различных по природе связывающих центров природного органического вещества и различие между механизмами, вносящими свой вклад в полную сорбцию.

Рассмотрим связывание катионов металлов с органическим веществом в поверхностных водах на примере взаимодействия с гуминовыми кислотами. Содержание кислорода в ГК составляет от 30 до 40%, азота и серы на порядок ниже [Мартынова, 2011]. Поэтому основой их реакционной способности по отношению к тяжелым металлам являются кислородсодержащие функциональные группы, в особенности – карбоксильные и фенольные [Данченко, 1997]. В кислой области в процессе участвуют только карбоксильные группы, а при $pH > 7$ карбоксильные и фенольные группы.

Благодаря наличию конденсационного слоя противоионов на поверхности полианиона приобретает физический смысл процесс ионного обмена. Таким образом, одним из механизмов связывания катионов металлов растворенным органическим веществом является их электростатическое взаимодействие с заряженной поверхностью полианионов, иными словами с многозарядным полиионом в целом, а не с отдельными заряженными функциональными группами (дискретными зарядами) на его поверхности. За счет конформационной подвижности макромолекулы полиэлектролитов

сворачиваются в клубки [Семчиков, 2003]. Применимость модели статистического клубка для описания размеров макромолекул гуминовых кислот была обоснована в [Cameron et al., 1972] по результатам изучения процессов седиментации и диффузии.

Свернутая конформация способствует сближению функциональных групп с образованием координационных центров. Хемосорбция катионов металла на таких центрах, включающих ограниченное число функциональных групп, будет приводить к образованию устойчивых хелатных структур, например:



Наличие двух механизмов сорбции, электростатической сорбции и хемосорбции, предопределяет наличие адсорбционных центров двух видов. Для описания адсорбции в этом случае уравнение Ленгмюра можно записать в следующем виде:

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{\infty,1} K_{L,1} C}{1 + K_{L,1} C} + \frac{\Gamma_{\infty,2} K_{L,2} C}{1 + K_{L,2} C}, \quad (4.6)$$

или с учётом протонов:

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{\infty,1}}{1 + \frac{1}{K'_{L,1}} \frac{C_H}{C}} + \frac{\Gamma_{\infty,2}}{1 + \frac{1}{K'_{L,2}} \frac{C_H}{C}} \quad (4.7)$$

Здесь индексы 1 и 2 соответствуют адсорбционным центрам разного вида. При этом общая предельная адсорбционная ёмкость складывается из адсорбционных ёмкостей каждого вида сорбции:

$$\Gamma_{\infty} = \Gamma_{\infty,1} + \Gamma_{\infty,2} \quad (4.8)$$

Соотношение индивидуальных емкостей выразим в долях:

$$\Gamma_{\infty,1} = \alpha \Gamma_{\infty} \text{ и } \Gamma_{\infty,2} = (1-\alpha) \Gamma_{\infty}, \quad (4.9)$$

где α будет зависеть от конформации макромолекул.

В разбавленных растворах полиэлектролитов за счет увеличения степени ионизации проявляется эффект полиэлектролитного набухания, который обусловлен электростатическим отталкиванием одноименно заряженных участков цепи. Вытянутая конформация макромолекул при одновременном увеличении плотности заряда на поверхности будет приводить к увеличению доли электростатической адсорбции – α и снижению доли хемосорбции – $(1-\alpha)$. При повышении концентрации полиэлектролита степень ионизации уменьшается, эффект полиэлектролитного набухания подавляется, макромолекулы сворачиваются с образованием статистических клубков и более компактных структур. Свернутая конформация становится более благоприятной для образования хелатообразующих координационных центров. Это будет приводить к существенному увеличению доли хемосорбции – $(1-\alpha)$ и снижению доли электростатической сорбции – α .

Конформация молекул растворённых гуминовых веществ зависит от их концентрации, pH, ионной силы и валентности катионов электролита [Engebretson, von Wandruszka, 1994; Tsutsuki, Kuwatsuka, 1984]. Наиболее свернутая конформация молекул гуминовых веществ наблюдается в растворах с высокой ионной силой и низким pH. Таким образом, с увеличением концентрации гуминовых кислот в поверхностных водах и понижением pH можно ожидать увеличения вклада хемосорбции в общую предельную сорбционную ёмкость.

Формально, прочное связывание катионов по механизму электростатической сорбции также можно рассматривать как образование комплекса, т.е. сложной структуры, между полианионом и катионами металла.

В этом смысле термин КСВ вполне правомерен, а величина КСВ зависит от $\Gamma_{\infty} = \Gamma_{\infty,1} + \Gamma_{\infty,2}$ (ур. 4.8) и общего содержания органического вещества.

В работе [Моисеенко. Гашкина, 2010] по результатам исследования 64 водных проб из различных озер была получена зависимость между общей концентрацией связанных в комплексы металлов (ΣM , мкэкв/дм³) и содержанием органического вещества (РОВ, мг/дм³) (рис. 4.1).

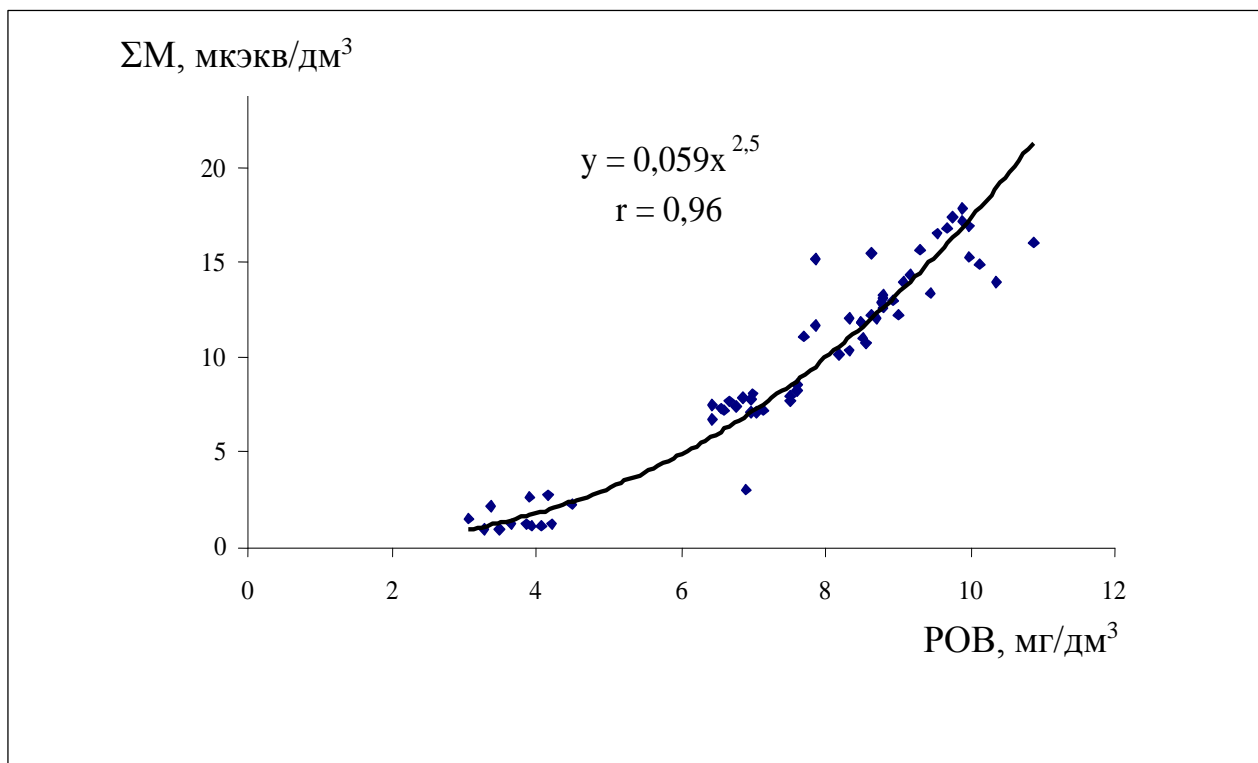


Рис. 4.1. Зависимость общей концентрации связанных в комплексы металлов (ΣM , мкэкв/дм³) от содержания растворенного органического вещества (РОВ, мг/дм³) [Моисеенко, Гашкина, 2010].

Полученная зависимость хорошо аппроксимируется степенным уравнением: $\Sigma M = 0.059 \text{ РОВ}^{2,5}$, $n=64$, $r = 0.96$. Зависимость нелинейная и, следовательно, величина Γ_{∞} не является постоянной величиной, а возрастает с увеличением концентрации РОВ. Наиболее вероятно, что увеличение Γ_{∞} связано с увеличением доли хемосорбции – $(1-\alpha)$.

Как показано выше, это может быть обусловлено уменьшением эффекта полиэлектролитного набухания по мере увеличения содержания РОВ, т.е.

повышением концентрации сегментов в исключенном объеме макромолекулы и, соответственно, увеличением числа хелатообразующих координационных центров в расчете на единицу массы органического вещества.

Однако не исключено, что отклонение от линейности (рис. 4.1) в значительной степени может быть обусловлено закономерным изменением качественного химического состава органического вещества – например, увеличением доли аллохтонного вещества – в зависимости от его общего содержания в поверхностных водах.

Для озер Западной Сибири связь между содержанием органического вещества и суммой основных металлов (Fe, Al, Mn, Cu, Ni, Zn, Sr, Ba, Pb, мкэкв/дм³) приведена на рис. 4.2. В качестве содержания растворенного органического вещества на графике указана концентрация органического углерода (C_{орг}, мг/дм³).

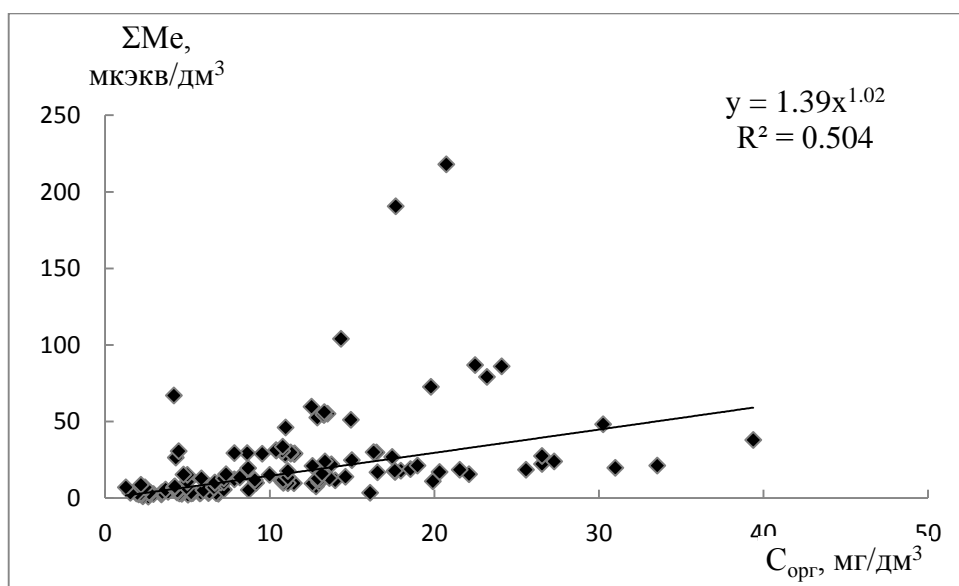


Рис. 4.2. Корреляция между суммой металлов (ΣMe , мкэкв/дм³) и органическим веществом (ТОС, мг/дм³) в водах озер ЗС (137 точек)

Эта зависимость принципиально отличается от приведенной на рисунке 4.1. тем, что в данном случае не отделены связанные и свободные формы металлов, поэтому она не отражает характера взаимосвязи между комплексованными формами и содержанием растворенного органического вещества. Из приведенной зависимости видно, что в целом содержание

металлов в воде пропорционально содержанию $C_{\text{орг}}$, но в широком интервале концентраций металлов и растворенного органического вещества, когда содержание суммы металлов может превышать комплексообразующую способность вод, однозначной связи между этими величинами нет. Поскольку в литературе имеются данные, что 1 мг органического вещества связывает примерно 1 мкэкв металла [Mantoura et al., 1978], то можно предположить, что корреляция между ΣMe и $C_{\text{орг}}$ лучше всего должна проявляться при недостатке металлов, т.е. когда соотношение $\Sigma\text{Me}/C_{\text{орг}} < 1$. В этом случае органическое вещество присутствует в избытке, металлы – в недостатке, и их содержание в воде должно хорошо коррелировать с концентрацией комплексообразователя ($C_{\text{орг}}$, мг/дм³). На рис. 4.3 приведена связь между ΣMe и содержанием $C_{\text{орг}}$ для озер, в которых соотношение $\Sigma\text{Me}/C_{\text{орг}} < 1$ (а) и больше 1 (б).

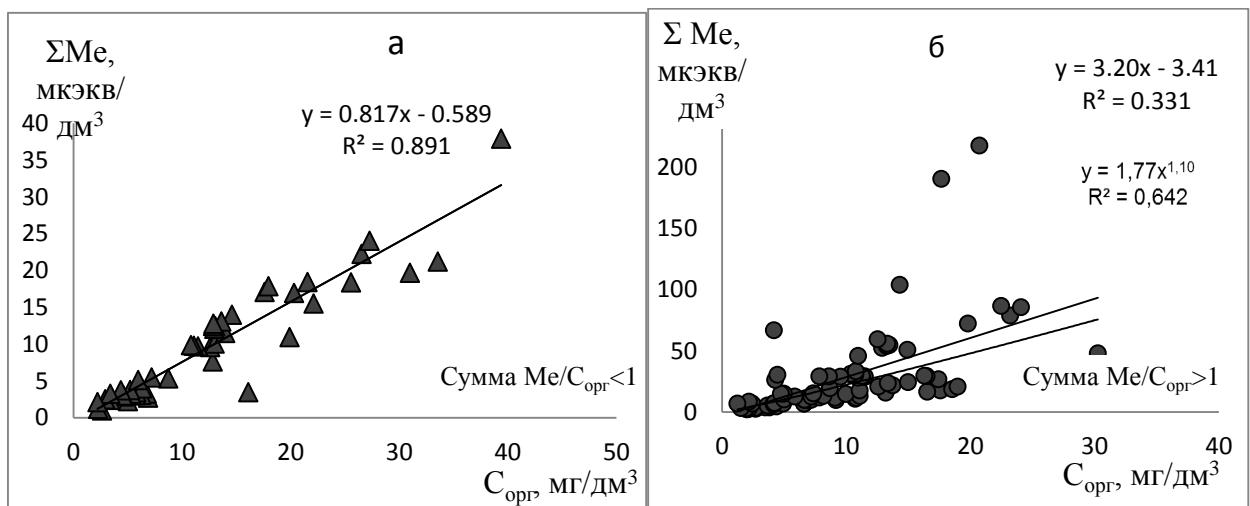


Рис. 4.3. Корреляция ΣMe и $C_{\text{орг}}$ для озер, в которых соотношение $\Sigma\text{Me}/C_{\text{орг}} < 1$ (а, 49 точек) и $\Sigma\text{Me}/C_{\text{орг}} > 1$ (б, 88 точек).

Действительно, для этих озер имеет место высокая корреляция между содержанием растворенного органического вещества ($R^2=0.89$) и суммой металлов, причем тангенс угла наклона прямой близок к единице (0.82), т.е. 1 мг органического вещества связывает 0.82 мкэкв металлов.

Рассмотрим более подробно закономерности поведения связанных форм металлов в природных водах. Анализ проведен только для проб, в которых

содержание растворенного органического вещества превышает или близко к суммарному содержанию металлов.

На процессы связывания ионов металлов с органическими лигандами оказывают значительное влияние *кислотность* среды и *ионная сила*. Влияние *кислотности* на связь между суммой связанных металлов и содержанием РОВ проявляется при сравнении данных по озерам с рН больше и меньше 6. Корреляция этих величин становится выше в озерах с рН меньше 6 (рис. 4.4, а). Закономерность характерна и для озер, в которых сумма металлов превышает содержание органического вещества в два раза (рис. 4.4, б). При значениях рН меньше 6 и $\Sigma\text{Me}/C_{\text{орг}} < 2$ степень связывания (тангенс угла наклона) увеличивается до 2.2, а сама зависимость лучше аппроксимируется степенной функцией. Это может быть связано с изменением механизма связывания: электростатическое связывание ионов металлов меняется на хемосорбцию.

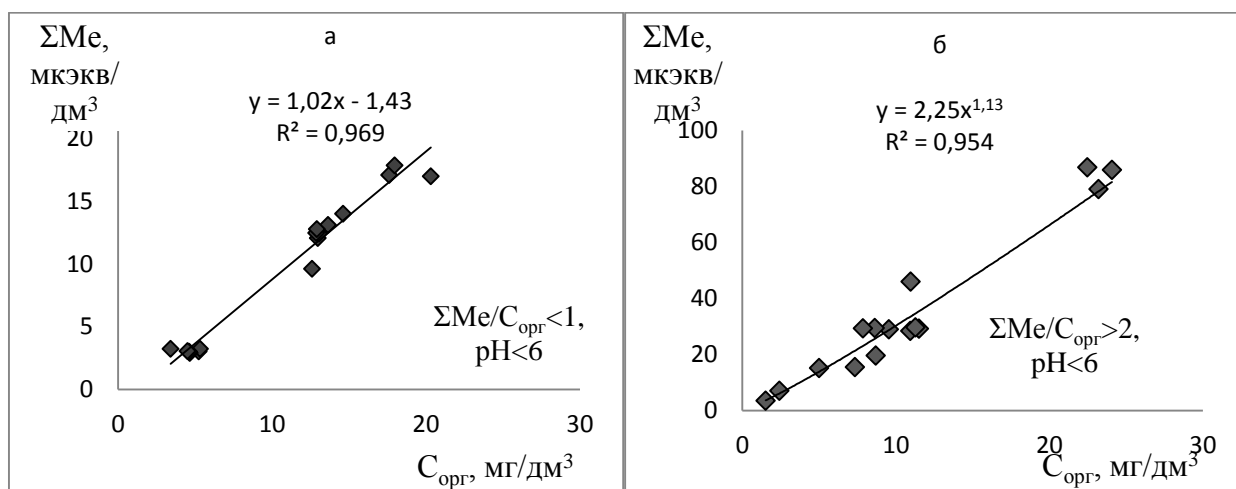


Рис. 4.4. Сравнение данных для озер со значением рН<6, в которых соотношение $\Sigma\text{Me}/C_{\text{орг}}$ меньше 1 (а), меньше 2 (б).

Ионная сила в природных водах, согласно полученным в нашей работе данным, варьирует в интервале от 0.2 ммоль-экв/дм³ для слабоминерализованных озер северной и средней тайги до 33 ммоль-экв/дм³ для озер лесостепной зоны. Медианное значение по всем озерам – 0.8 ммоль-экв/дм³. Такое изменение ионной силы не оказывает заметного влияния на

характер связи между содержанием металлов и $C_{орг}$. С ионной силой водной среды озер хорошо коррелирует только содержание щелочноземельных металлов Sr и Ba (рис. 4.5), которые в процессах комплексообразования являются весьма слабыми конкурентами тяжелым металлам.

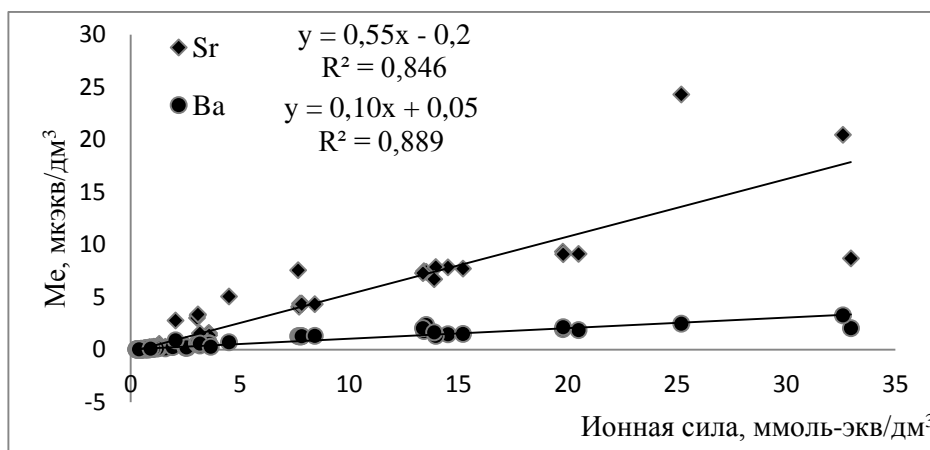


Рис. 4.5. Корреляция между содержанием Sr и Ba и ионной силой водной среды озер ЗС (137 точек)

Анализ зависимостей содержания суммы металлов и отдельных ионов ТМ от ионной силы не позволил выявить каких-либо однозначных закономерностей. По-видимому, изменение ионной силы в указанном диапазоне от 0.2 до 30 ммоль-экв/дм³ не сказывается значительно на процессах комплексообразования.

При более высоких значениях рН (больше 6) и увеличении суммарного содержания ионов металлов хорошая корреляция между ΣMe и $C_{орг}$ ($R^2=0.902$) наблюдается только при соотношении этих величин меньше 1 (рис. 4.6).

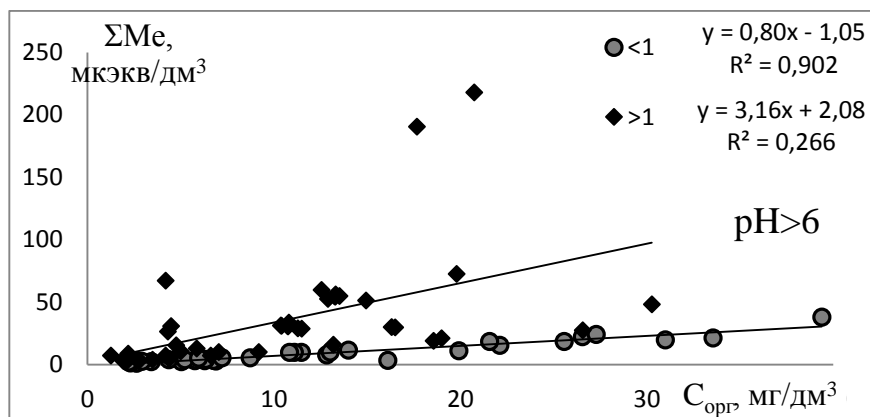


Рис. 4.6. Сравнение данных для озер со значением $\text{pH} > 6$, в которых соотношение $\Sigma\text{Me}/C_{\text{орг}} < 1$ ($R^2 = 0.902$) и соотношение $\Sigma\text{Me}/C_{\text{орг}} > 1$ ($R^2 = 0.266$).

Согласно [Mantoura et al., 1978], каждый миллиграмм органического вещества связывает приблизительно 1 микроэквивалент металла. Наши данные указывают, что близкая комплексообразующая способность вод (0.82 мкЭкв $\text{Me}/1\text{мг } C_{\text{орг}}$) типична для природных вод с концентрацией органического вещества $C_{\text{орг}}$ до $20\text{-}30$ мг/дм³, при условии, что суммарное содержание металлов не превышает содержание органических веществ более, чем в два раза. В больших озерах с преобладающим автохтонным веществом (при концентрации $\text{POB} \cong 2\text{-}5$ мг/дм³) комплексообразующая способность вод низка. Высокоцветные воды с высокой концентрацией аллохтонного вещества обладают более высокой активностью по инактивации металлов.

В озерах различных природных зон медианное содержание $C_{\text{орг}}$ варьирует в пределах от 4.9 (тундра) до 26.5 (лесостепь) мг/дм³, т.е. комплексообразующая способность вод, соответственно, составляет от 5 до 25 мкЭкв/дм³. Если органическое вещество в системе присутствует в недостатке, а металлы в избытке, то будет иметь место конкурентное связывание металлов с органическими и неорганическими лигандами. В этом случае металлы, обладающие меньшим сродством к органическому веществу, будут присутствовать в свободной, наиболее токсичной форме.

4.2. Селективность связывания металлов органическим веществом

Благодаря наличию двух основных механизмов связывания катионов металлов – электростатической адсорбции на заряженной поверхности полианиона и хемосорбции с образованием хелатных комплексных соединений – различные виды адсорбционных центров растворенного органического вещества будут обладать различной избирательностью по отношению к катионам различных металлов, при этом одни катионы будут лучше сорбироваться на одних центрах, другие – на других.

Рассмотрим конкурентную адсорбцию для двух видов центров (1 и 2) на примере двух веществ: А и В. Степень заполнения адсорбционной емкости (Θ):

$$\Theta_{1A} = \Gamma_{1A} / \Gamma_{\infty,1}; \quad \Theta_{1B} = \Gamma_{1B} / \Gamma_{\infty,1}; \quad \Theta_{2A} = \Gamma_{2A} / \Gamma_{\infty,2}; \quad \Theta_{2B} = \Gamma_{2B} / \Gamma_{\infty,2}; \quad (4.10)$$

В этом случае в соответствии с теоретическим рассмотрением конкурентной адсорбции [Еремин и др., 2005] степени заполнения можно рассчитать по формулам:

$$\Theta_{1A} = \frac{K_{1A} \cdot C_A}{1 + K_{1A} \cdot C_A + K_{1B} \cdot C_B} \quad (4.11)$$

$$\Theta_{1B} = \frac{K_{1B} \cdot C_B}{1 + K_{1A} \cdot C_A + K_{1B} \cdot C_B} \quad (4.12)$$

$$\Theta_{2A} = \frac{K_{2A} \cdot C_A}{1 + K_{2A} \cdot C_A + K_{2B} \cdot C_B} \quad (4.13)$$

$$\Theta_{2B} = \frac{K_{2B} \cdot C_B}{1 + K_{2A} \cdot C_A + K_{2B} \cdot C_B} \quad (4.14)$$

Решив системы уравнений относительно $\Theta_{1A}(\Theta_{2A})$ и $\Theta_{1B}(\Theta_{2B})$, получим:

$$\frac{\Theta_{1A}}{\Theta_{1B}} = \frac{K_{1A} \cdot C_A}{K_{1B} \cdot C_B} \quad (4.15) \quad \frac{\Theta_{2A}}{\Theta_{2B}} = \frac{K_{2A} \cdot C_A}{K_{2B} \cdot C_B} \quad (4.16).$$

Доля каждого катиона в суммарной предельной адсорбционной емкости системы, составляет:

$$\Theta_A = \frac{\Gamma_{1A} + \Gamma_{2A}}{\Gamma_{\infty}} \quad (4.17) \quad \Theta_B = \frac{\Gamma_{1B} + \Gamma_{2B}}{\Gamma_{\infty}} \quad (4.18).$$

С учетом выражений (19-20) и (10-11), получим:

$$\frac{\Theta_A}{\Theta_B} = \frac{\Theta_{1A} \cdot \alpha + \Theta_{2A} \cdot (1 - \alpha)}{\Theta_{1B} \cdot \alpha + \Theta_{2B} \cdot (1 - \alpha)} = \frac{K_A^{\text{эфф}} \cdot C_A}{K_B^{\text{эфф}} \cdot C_B} \quad (4.19).$$

На практике для оценки конкурентной адсорбционной активности металлов обычно используются их степени связывания: $\beta = C'/C^0$, где C' – содержание металла в связанной форме, а C^0 – валовое содержание.

Учитывая, что в общем случае

$C' = \Theta \cdot \Gamma_{\infty} \cdot C_{\text{POB}}$, где C_{POB} – содержание органического вещества, из уравнений (4.15) и (4.16) получим:

$$\frac{\beta_{1A}}{\beta_{1B}} = \frac{\Theta_{1A}/C_A^0}{\Theta_{1B}/C_B^0} = \frac{K_{1A}}{K_{1B}} \cdot \left(\frac{C_A \cdot C_B^0}{C_B \cdot C_A^0} \right) \quad (4.20)$$

$$\frac{\beta_{2A}}{\beta_{2B}} = \frac{\Theta_{2A}/C_A^0}{\Theta_{2B}/C_B^0} = \frac{K_{2A}}{K_{2B}} \cdot \left(\frac{C_A \cdot C_B^0}{C_B \cdot C_A^0} \right) \quad (4.21)$$

Принимая $\left(\frac{C_A \cdot C_B^0}{C_B \cdot C_A^0} \approx 1 \right)$, получим:

$$\frac{K_{1A}}{K_{1B}} = \frac{\beta_{1A}}{\beta_{1B}} \quad (4.22) \quad \text{и} \quad \frac{K_{2A}}{K_{2B}} = \frac{\beta_{2A}}{\beta_{2B}} \quad (4.23).$$

Соответственно, для соотношения эффективных констант адсорбционной активности получим:

$$\frac{K_{\text{эфф}A}}{K_{\text{эфф}B}} = \frac{\beta_A}{\beta_B} \quad (4.24).$$

$$\frac{\beta_A}{\beta_B} = \frac{\beta_{1A} \cdot \alpha + \beta_{2A} \cdot (1 - \alpha)}{\beta_{1B} \cdot \alpha + \beta_{2B} \cdot (1 - \alpha)} \quad (4.25).$$

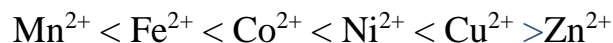
При электростатической адсорбции увеличение адсорбционной активности катионов металлов согласуется с лиотропными рядами (*рядами Гофмейстера*) [Щукин и др., 1982]. Например, лиотропный ряд для двухвалентных катионов: $Mg^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+} < Ba^{2+}$. Более высокая адсорбционная способность катионов с большим ионным радиусом связана с их большей поляризуемостью и меньшей гидратацией, что позволяет им ближе подходить к заряженной поверхности. Многовалентные катионы (Fe^{3+} , Al^{3+}) сорбируются избирательно (их сорбция значительно превосходит сорбцию

катионов меньшей валентности). Чем выше избирательность, тем сложнее извлечь катион из сорбента. Соответственно, катионы, образующие конденсированный слой на поверхности полианионов, будут проявлять инертность по отношению к катионитам.

При хемосорбции из водной фазы увеличение адсорбционной активности металлов согласуется с увеличением устойчивости образующихся комплексных соединений.

Согласно концепции Пирсона (принцип ЖМКО) жесткие кислоты предпочтительно образуют комплексные соединения с жесткими основаниями, а мягкие кислоты с мягкими основаниями. В комплексах, образуемых жесткими кислотами с жесткими основаниями, преобладающим является электростатическое взаимодействие. Напротив, в комплексах, образуемых мягкими кислотами с мягкими основаниями, преобладают ковалентные связи. [Пирсон, 1971; Гарновский и др., 1986]. Карбоксилат- и фенолят-ионы занимают промежуточное положение между жесткими и слабыми основаниями (большие размеры и делокализация электронной плотности увеличивают их поляризуемость и, следовательно, ковалентность связи с центральным ионом) и способны образовывать комплексы разной устойчивости с ионами металлов, являющимися как жесткими (Fe^{3+} , Al^{3+}), так и мягкими (Pb^{2+} , Cd^{2+}) кислотами.

Для ионов металлов, занимающих промежуточное положение между жесткими и мягкими кислотами, устойчивость комплексов с карбоксилат- и фенолят-ионами будет существенно выше и должна изменяться в следующем порядке:

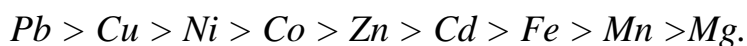


Эта последовательность центральных ионов называется рядом Ирвинга-Вильямса. Такой порядок изменения устойчивости комплексов можно объяснить с позиций теории кристаллического поля. Указанные ионы образуют, как правило, высокоспиновые комплексы октаэдрической конфигурации. Энергия стабилизации кристаллическим полем для этих ионов

равна: $Mn^{2+} (d^5) - 0$; $Fe^{2+} (d^6) - 0,4\Delta$; $Co^{2+} (d^7) - 0,8\Delta$; $Ni^{2+} (d^8) - 1,2\Delta$; $Cu^{2+} (d^9) - 0,6\Delta$; $Zn^{2+} (d^{10}) - 0\Delta$.

Таким образом, ряд Ирвинга-Вильямса практически совпадает с последовательностью изменения энергии стабилизации кристаллическим полем. Из этого ряда выпадают только комплексы Cu^{2+} . Однако для комплексов Cu^{2+} характерен эффект Яна-Теллера, вследствие чего они имеют структуру вытянутого вдоль одной из осей октаэдра. Этим обусловлена дополнительная стабилизация и комплексы Cu^{2+} оказываются более устойчивыми, чем аналогичные комплексы Ni^{2+} [Кукушкин, 1985].

По данным работ [Swanson W. Et al, 1966; Saxby, 1969; Rashid, 1974; Bunzl et al, 1976; Jonasson, 1977] степень связывания металлов с органическим веществом почв и водных систем уменьшается в ряду:



На примере субарктического озера Имандра показано, что способность различных металлов к связыванию с растворимым органическим веществом уменьшается в следующем порядке:



где в скобках указан % их связанных форм от общего содержания металла [Родюшкин, 1995; Моисеенко и др. 2006].

Ранее был получен близкий ряд [Schinitzer, Khan, 1972]:

$Fe > Al > Cu > Ni > Co > Pb > Ca > Zn > Mn > Mg$, что подтверждает корректность полученных результатов.

Наиболее вероятно, что представленные ряды являются общими для двух механизмов адсорбции и получаются в результате комбинации двух рядов (лиотропного ряда электростатической адсорбции и ряда устойчивости комплексных соединений) с учетом вклада каждого вида адсорбционных центров в общую предельную адсорбционную емкость (уравнения 4.17 и 4.18). В свою очередь вклад индивидуальных емкостей в общую предельную адсорбционную емкость зависит от

конформации макромолекул и, следовательно от природы РОВ и его концентрации, рН, ионной силы, температуры и других условий. По этим причинам в общем ряду адсорбционной активности металлов возможны локальные перестановки и инверсии. В поверхностных водах с низким содержанием РОВ, невысокой минерализацией и околонеЙтральным значением рН при связывании катионов металлов может доминировать механизм электростатической адсорбции. В поверхностных водах с высоким содержанием РОВ, высокой минерализацией и низкими значениями рН будет доминировать механизм хемосорбции (комплексообразования).

В работе [Рыжих, 2002] приведены данные по особенностям связывания меди и кадмия с молекулами гумата натрия. В работе изучено связывание Cu^{2+} , Cd^{2+} в водно-солевой системе на основе природного макромолекулярного реагента - гумата натрия, в десятикратном интервале изменения концентрации реагента ($C_{\text{гум-}}$). Обнаружен макромолекулярный эффект: увеличение констант связывания с ростом $C_{\text{гум-}}$. Найдена положительная корреляция между весовой концентрацией $C_{\text{гум-}}$ и величинами молярных концентраций Cu^{2+} , для акцепторов, связывающих протоны, зависимость $C(\text{Cu}^{2+})$ от $C_{\text{гум-}}$ близка к линейной. Увеличение констант связывания с ростом концентрации полиэлектролитного иона и блокировка (недоступность для связывания) части функциональных групп объясняются с точки зрения макромолекулярной природы реагента.

Таким образом, в условиях конкуренции адсорбция катионов и степень заполнения ими предельной суммарной адсорбционной емкости будут зависеть от их содержания в водной фазе, адсорбционной активности по отношению к адсорбционным центрам разного вида, а также от соотношения емкостей каждого вида центров для конкретного органического вещества и конкретных условий.

Если эффективная адсорбционная активность металла очень велика, например Fe, как это наблюдается в ряду адсорбционной активности для

органического вещества озера Имандра, то при значительном его содержании в поверхностных водах, практически вся адсорбционная емкость, в первую очередь электростатическая, будет заполнена этим металлом.

Например, на основе корреляционного анализа данных о содержании металлов в различных формах и содержании органического вещества (на примере субарктического озера Имандра) показано, что существует строгая отрицательная корреляционная связь между содержанием растворенного Fe и концентрациями других металлов, например Cu и Ni, в связанных формах, а также степенью связывания этих металлов. Это означает, что при одинаковых концентрациях органического вещества количество Ni и Cu, перешедшее в связанное состояние, будет ниже в присутствии растворенных форм Fe, поскольку последнее имеет большее сродство к связыванию с органическим веществом [Родюшкин, 1995; Моисеенко и др. 2006].

Рассмотрим подробно корреляции содержания различных металлов с растворенным органическим веществом в озерах (при условии, что суммарное содержание металлов не превышает концентрации РОВ, т.е. $\Sigma Me/C_{org} < 1$)

В табл. 4.2 приведены результаты корреляционного анализа содержания основных металлов (Fe, Mn, Al, Cu, Zn и Ni) с растворенным органическим веществом в целом для всей выборки данных (при выполнении условия $\Sigma Me/C_{org} < 1$) и при разных значениях pH. Жирным шрифтом в таблице 4.2. выделены коэффициенты корреляции больше 0.5. На основании приведенных данных можно судить о влиянии кислотности на связывание различных металлов органическим веществом. В кислой среде (pH<6) с органическим веществом очень хорошо коррелируют три основных микроэлемента природных вод: алюминий, железо и марганец.

Таблица 4.2

Результаты корреляционного анализа содержания основных металлов (Fe, Mn, Al, Cu, Zn и Ni) и растворенного органического вещества (n – число точек).

Металл	Значение коэффициента корреляции		
	все данные n = 57	pH<6 n = 17	pH>6 n = 40
Al ³⁺	0.61	0.93	0.81
Fe ³⁺	0.27	0.88	0.28
Mn ²⁺	0.73	0.90	0.79
Cu ²⁺	0.48	0.33	0.50
Zn ²⁺	0.66	0.34	0.71
Ni ²⁺	-0.28	0.06	-0.34

Для меди и никеля корреляции с органическим веществом слабы или отсутствуют. Эти металлы могут связываться с органическими лигандами только при избытке органического вещества, т.е. при условии отсутствия конкуренции с основными микроэлементами.

Поскольку на связывание металлов с растворенным органическим веществом оказывает влияние много факторов (природа веществ, кислотность, соотношение концентраций металлов в воде и др.), то построение однозначного ряда активности металлов для всех озер не представляется возможным. Однако, на основании проведенного анализа можно сделать вывод, что при суммарном содержании в водах озер алюминия, железа и марганца (мкэкв/дм³), равном или превышающем содержание РОВ (по величине C_{орг}, мг/дм³) остальные металлы будут находиться в основном в свободной, ионной форме или связанными с неорганическими лигандами.

Из этого следует парадоксальный на первый взгляд вывод о том, что повышение содержания растворенного Fe будет приводить к относительному увеличению токсичности других элементов, имеющих меньшее сродство к органическому веществу. Для поверхностных вод Западной Сибири эта ситуация является достаточно распространенной. По результатам наших

исследований медианные концентрации основных микроэлементов (в мкэкв/дм³) для различных природных зон приведены в табл. 4.3.

Концентрация ионов железа и алюминия в сумме для тундры, северной и средней тайги примерно соответствуют комплексообразующей способности вод этих природных зон. Отсюда очевидно, что железо и алюминий будут в первую очередь связываться с гумусовым веществом природных вод, а роль гумусового вещества даже при значительных его содержаниях в инактивации наиболее токсичных металлов будет незначительной. В зоне южной тайги и лесостепи содержание органического вещества, в основном, больше суммы металлов, и, следовательно, они будут находиться в связанном состоянии.

Таблица 4.3

Концентрация катионов тяжелых металлов* (мкэкв/дм³) и содержание органического углерода (мг/дм³) в поверхностных водах Западной Сибири (числитель – медиана, жирный шрифт, знаменатель – минимум и максимум).

Металл	Тундра	Северная тайга	Средняя тайга	Южная тайга и лесостепь
Al (III)	<u>2.18</u> 1.11-34.5	<u>6.08</u> 0.87-25.5	<u>5.93</u> 1.57-11.7	<u>2.50</u> 1.56-9.82
Fe (III)	<u>2.88</u> 0.56-79.2	<u>5.81</u> <0.3-60.9	<u>12.9</u> <0.3-53.0	<u>1.25</u> <0.3-171
Mn (II)	<u>0.038</u> 0.005-0.148	<u>0.010</u> 0.003-0.067	<u>0.021</u> 0.001-0.061	<u>0.159</u> 0.013-0.623
Zn (II)	<u>0.125</u> 0.059-0.611	<u>0.14</u> 0.04-3.07	<u>0.17</u> 0.06-0.84	<u>0.38</u> 0.14-0.94
Cu (II)	<u>0.015</u> 0.001-0.066	<u>0.006</u> 0.001-0.062	<u>0.005</u> 0.001-0.038	<u>0.007</u> 0.0003-0.020
Сумма медианных значений	<u>5.2</u>	<u>12.0</u>	<u>19.0</u>	<u>4.3</u>
C _{орг}	<u>4.9</u> 1.3-14.6	<u>10.7</u> 2.2-24.1	<u>11.4</u> 1.5-20.3	<u>19.0</u> 7.0-39.4

* массовая концентрация ионов металлов определена в отфильтрованных пробах методом ICP-MS.

Приведенный анализ показывает значимость учета специфических характеристик физико-химических показателей вод при нормировании содержания загрязняющих веществ. В России, на большой территории (от

Арктики до аридной зоны) используются одни и те же ПДК (Нормативы качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, 2010г) [Нормативы.... 2010], что приводит к серьезным искажениям восприятия экологической ситуации на многих водных объектах. Важно учитывать не только концентрации отдельных микроэлементов, но и формы нахождения металлов, а также конкурентоспособность различных металлов в отношении связывания с органическим веществом.

Основное значение для инактивации металлов в природных водах имеет величина их комплексообразующей способности. Если КСВ высокая и все элементы в ряду адсорбционной активности связаны, то они не представляют экологической опасности. В случае если содержание органического вещества низкое и возможности КСВ исчерпаны за счет инактивации первых в ряду адсорбционной активности элементов, то все последующие металлы будут преимущественно находиться в ионной форме, способной оказывать токсичное действие на гидробионты.

Глава 5. Биогеохимическая трансформация нефтяных углеводородов и устойчивость природных вод к загрязнению

Ключевой проблемой озер Западной Сибири являются значительные объемы поступления нефтяных загрязнений, обусловленные наличием более 500 нефтяных и газовых месторождений. Наряду с аварийными ситуациями (выбросы из скважин, порывы нефтепроводов, разгерметизация резервуаров и т.п.), обуславливающими, как правило, значительные масштабы нефтезагрязнения окружающей среды, утечка органических веществ за пределы промплощадок происходит за счет миграции и рассеяния и при обычной эксплуатации нефтепромысловых объектов. Кроме того возможен подток нефтяных загрязнений из нижележащих толщ [Оборин и др., 2008]. Значительные масштабы нефтяных углеводородов (НУВ), поступающих в окружающую природную среду при освоении нефтегазовых ресурсов, приводят к тому, что данный вид загрязнения является особенно актуальным для севера Западной Сибири.

Особого внимания заслуживает проблема сжигания попутного газа. Факелы на нефтяных месторождениях являются источником хронического многолетнего загрязнения атмосферы на обширных территориях. При эксплуатации факельных установок в атмосферу попадают сажа, предельные углеводороды (алканы), фенолы, бенз(а)пирен, оксид углерода, оксиды азота и серы, сероводород, тяжелые металлы (ванадий и никель) и другие вещества. Значительный масштаб загрязнений оксидами азота (NO_x) в процессе сжигания топлива обусловлен тем, что эти оксиды образуются не только при взаимодействии O_2 воздуха с азотом, содержащимся в топливе, но и при взаимодействии O_2 воздуха с азотом, содержащимся в воздухе [Васильев и др., 2004; Абросимов, 2002; Голдовская, 2007].

Выбросы оксидов азота и серы обуславливают выпадение кислотных осадков. Из всего количества кислот, выпавших с дождями в центральной Европе, в среднем $2/3$ приходится на серную кислоту и $1/3$ – на азотную.

Однако, это соотношение может изменяться в зависимости от конкретного места или региона [Голдовская, 2007]. Соответственно можно ожидать, что для Западной Сибири, особенно на севере, где сосредоточено наибольшее количество факельных площадок, вклад азотной кислоты в состав кислотных осадков будет более значительным.

Большинство загрязнений, обусловленных наличием нефтяных и газовых месторождений и их эксплуатацией, обладают токсичностью. Для оценки самоочищающей способности водоемов и фоновый уровень загрязнений, характерных для региона, значительный интерес представляет изучение химического состава вод озер Западной Сибири, достаточно удаленных от основных источников антропогенного воздействия. Определение закономерностей биогеохимической трансформации нефтяных углеводородов и особенностей ее влияния на состояние биогенных элементов, а также на образование гумусовых веществ в озерах Западной Сибири является основной задачей данного раздела.

В соответствии с принципом устойчивости Ле Шателье - Брауна, если на систему, находящуюся в устойчивом равновесии, воздействовать извне, изменяя какое-либо из условий равновесия, то в системе усиливаются процессы, направленные на компенсацию внешнего воздействия. В процессах деградации нефтяных углеводородов важно учитывать общее содержание биогенных веществ, при разложении которых используется значительное количество кислорода. Дефицит кислорода обуславливает замедленное развитие бентосных форм организмов и приводит к нарушению структуры биоценозов. [Щербаков, Свешников, 1993 Усенков, 2007]. Таким образом, поступление в экосистему избыточного количества нефтяных углеводородов должно сопровождаться интенсификацией процессов их биохимической трансформации.

5.1. Загрязнение водоемов Западной Сибири нефтяными углеводородами

Анализ литературных данных по нефтяным загрязнениям водоемов Западной Сибири показал, что большая часть обзоров посвящена состоянию больших и малых рек региона [Уварова, 1989; Уварова, 2000; Соромотин, 2011, Московченко, 1998, Бабушкин и др. 2007; Воробьев, Попков, 2005]. Особенно много внимания совершенно обоснованно уделяется состоянию Оби и ее притоков. По мнению В.И. Уваровой (2000), попадание нефти и нефтепродуктов (НП) в Обь и другие крупные реки происходит из трех источников: 1) эпизодические, разливы в результате аварий на водных переходах трубопроводов и с нефтеналивных судов; 2) сброс нефтесодержащих сточных вод промышленными предприятиями, смыв НП с производственных площадок и улиц городов региона; 3) поверхностный и подземный сток с территорий нефтепромыслов. К указанным источникам необходимо добавить еще и судоходство.

Официальные данные по Ямало-Ненецкому автономному округу свидетельствуют, что содержание НП в водах крупных рек в несколько раз превышает предельно-допустимую концентрацию (ПДК) для рыбохозяйственных водоемов (0.05 мг/дм^3). Гидрохимические анализы состояния воды в реке Обь показывают, что загрязнение НП начинается еще в ХМАО–Югре. На границе с Югрой, в районе Казым-Мыса, содержание НП в 2004 г. достигало значений 1.24 мг/дм^3 . Несмотря на процессы самоочищения, концентрация НП в обских водах значительно превышала ПДК вплоть до впадения реки в Обскую губу в районе г. Салехарда ($0.74\text{--}0.77 \text{ мг/дм}^3$). Причем содержание НП в Тазовской губе выше, чем в Обской за счет рек, протекающих по Пуровскому нефтегазодобывающему району. На отдельных участках Обской губы содержание НП в воде превышает ПДК в сотни раз. В целом по ЯНАО уровень загрязненности поверхностных вод НП в 2004 г. превышал ПДК

в 30–50 раз [О состоянии..., 2005; <http://www.klevyi.ru/library/Newman/ecologia.htm>].

Максимальные концентрации загрязняющих веществ в реке Обь по нефтепродуктам в 2005 г. составили 2.4–49.6 ПДК. В 2005 г. на участке от п. Октябрьский (граница ХМАО-Югры и ЯНАО) до г. Салехард качество воды характеризовалось как «грязная» (класс 4-й «б») и «очень грязная» (класс 4-й «г» и «в»). Величина удельного комбинаторного индекса загрязненности воды (УКИЗВ) составила 4.58–6.25 в 2004 г., 4.78–5.66 в 2005 г. Основными загрязняющими веществами были соединения железа, меди, цинка, марганца, нефтепродукты. Только в створе г. Салехард качество воды ухудшилось от «грязной» до «недопустимо грязной» в 2005 г. [О состоянии..., 2006]. Вопросам качества вод Западной Сибири уделено большое внимание в работах [Калинин, 2010; Калинин, Соромотин, 1990; О состоянии ..., 2005; Одинцова, 2010].

Изучение закономерностей распределения НП в толще воды при аварии на нефтепроводе в зимний период показало [Сафаров и др., 2005], что максимальное суммарное содержание растворенных нефтяных углеводородов в поверхностном слое воды наблюдалось на расстоянии 20 км от места аварии, а в глубинных слоях (2.2 м) – на расстоянии 8 км. В процессы миграции была вовлечена пленочная нефть, а также нефтяные частицы, образовавшиеся как в результате отрыва от нефти, зажатой между льдом и поверхностью воды, так и за счет их сорбции на взвешенных веществах (частицах грунта, отмершей растительности, микроорганизмах и других твердых включениях), присутствующих в толще воды. Дальнейшие исследования реки в этих створах показали значительное снижение массы адсорбированных и нерастворенных частиц нефтяных углеводородов в потоке воды, но и в конце периода наблюдений загрязнение оставалось больше фонового в среднем в 8–10 раз.

При порывах нефтепроводов в местах водных переходов основными формами миграции нефтяного загрязнения являются нерастворенные НП – пленочные и адсорбированные на взвешенных веществах [Сафаров и др., 2005].

Оценка средних фоновых концентраций НП в почвах и поверхностных водах (кроме реки Обь) нефтяных месторождений Нижневартовского района показала, что степень загрязнения зависит от срока эксплуатации месторождений: количество углеводородов в воде на неразрабатываемых участках и месторождениях, находящихся в начальной стадии освоения, достоверно ($P < 0.05$) в 1.7 раза меньше, чем на месторождениях, осваиваемых в течение 5–20 лет, и в 4.5 раза меньше, чем на месторождениях со сроком эксплуатации более 20 лет [Шор, Хуршудов, 2000].

Нефть представляет собой сложную смесь, состоящую из алифатических и нафтеновых углеводородов, ароматических соединений, асфальто-смолистых веществ, поведение которых в водной среде различно. Масштабы распространения и эволюция характера нефтяного загрязнения в водном объекте зависят от состава нефти, скорости течения воды, силы ветра, температуры, солнечной радиации и т. п. Нефть, попадая в воду, претерпевает физико-химические и биологические изменения: она расплывается по водной поверхности, испаряется, растворяется, эмульгирует, оседает на дно водоема и налипает на берега. Например, нефти со значениями плотности от 0,816 до 0,839 г/см³, температурой застывания от +1 до –17.5 °С, средним количеством светлых фракций до 65 объемных процентов претерпевают следующие преобразования: летучие компоненты в реке сначала активно испаряются, затем эти процессы замедляются и требуется 12–15 ч, чтобы улетучилось 25%. При температуре воды выше 15 °С почти все легкие нефтяные УВ испаряются за 10 дней [Хаустов, Редина, 2006].

В естественных условиях неполное испарение нефти с поверхности происходит вследствие ее частичного растворения в воде, захвата твердыми частицами, осаждения на дне и по берегам водоемов и наличия в нефти нелетучих компонентов. Анализ испаряемости нефти из пленок на водной поверхности, выполненный А.Б. Мамаевым с соавторами [Мамаев и др., 1991], показал, что нефти Западной Сибири сильно различаются по способности к

испарению. Условно все нефти делятся три группы: легко-, средне- и слаболетучие. Типичными примерами каждой группы являются нефти Каменного, Мамонтовского и Айяунского месторождений. Различия в испарении этих нефтей весьма существенны: за первые 5 суток пленки с начальной толщиной 1 мм, образованные каменнонской нефтью, теряют ~ 50%, мамонтовской – 20–30, а айяунской – <5% массы.

Вопросам биогеохимической оценки состояния природной среды и процессам трансформации нефтяных углеводородов, способствующим самоочищению водоемов посвящены работы [Батоян, 1981; Батоян и др., 1990; Бачурин и др., 1998; Безносиков, 2005; Одинцова, 2003].

В рамках настоящей работы рассмотрено состояние малых озер Западной Сибири как индикаторов состояния окружающей среды в отношении загрязнения нефтяными углеводородами и их способности к самовосстановлению. Для этого в различных природных зонах Западной Сибири осенью 2011 г. отобраны пробы воды и донных отложений в 127 озерах, удаленных от источников антропогенного воздействия (условно фоновые), осенью 2012 г. – в 48 озерах, испытывающих антропогенное воздействие (условно загрязненные). Пробы воды для определения содержания нефтяных углеводородов (или нефтепродуктов, согласно терминологии нормативных документов) отбирались отдельно от проб для определения других гидрохимических показателей с соблюдением всех требований, предъявляемых для отбора, транспортировки, консервации и срочности проведения анализов.

В 22 водоемах, выбранных для комплексного исследования, в точках отбора отбирались одновременно пробы воды и пробы поверхностных донных отложений (ДО).

Содержание нефтепродуктов ($X_{НП}$) в пробах воды и донных отложений определялось ИК–спектрофотометрическим методом на приборе ИК-Фурье-спектрофотометре ФСМ 1201 и флуориметрическим методом на приборе

Shimadzu RF-5301PC. Использовалась комбинированная методика, позволяющая повысить точность определения массового содержания НП с учетом изменения структурно-группового состава углеводов в процессах миграции и биохимической трансформации [Знаменщиков, 2012; Кудрявцев и др., 2011].

Пересчет содержания нефтепродуктов ($X_{\text{НП}}$) на содержание углерода в нефтепродуктах ($C_{\text{НП}}$) осуществлялось по формуле:

$C_{\text{НП}} = X_{\text{НП}} \{0,93\alpha + 0,846 (1 - \alpha)\}$, где α - массовая доля арильных фрагментов, $(1 - \alpha)$ – массовая доля алкильных фрагментов в составе молекул нефтяных углеводов.

Общий углерод ($C_{\text{общ}}$) и минеральный углерод ($C_{\text{мин}}$) в пробах воды определялись методом элементного анализа с использованием прибора vario TOC, Elementar. Органический углерод (водорастворимые формы) ($C_{\text{орг}}$) рассчитывался по разнице между общим и неорганическим углеродом. Содержание органического вещества в донных отложениях определялось по методу Тюрина.

Определение химического состава воды и донных отложений в осенний период при температуре воды 4°C, когда снижаются скорости всех процессов, определяющих поступление и биохимическую трансформацию углеводов, позволяет оценить эффективность самоочищения водоемов Западной Сибири от загрязнений нефтяными углеводородами.

Содержание нефтяных углеводов в воде. Остаточное содержание нефтяных углеводов (нефтепродуктов) определяется балансом между их поступлением и расходом в процессе окислительной деградации. Следует отметить, что нефтяные УВ, составляющие основу нефтяных загрязнений, не являются чуждыми природным экосистемам, поскольку флорой и фауной производятся значительные количества нативных (природных) углеводов. В природных водоемах есть все необходимые условия для окислительной деградации нефтепродуктов – ультрафиолетовое излучение, наличие

растворенного в воде кислорода, а природные бактериоценозы генетически адаптированы к их разрушению [Коронелли и др., 1994; Ильинский, 2000]. Определение остаточного содержания нефтепродуктов в осенний период при температуре воды 4°C, когда снижаются скорости всех процессов, определяющих поступление и биотрансформацию углеводородов, позволяет оценить способность водоемов к самоочищению от нефтепродуктов за летний период.

На рис. 5.1 и 5.2 представлены данные по остаточному содержанию нефтепродуктов в озерах ЗС в широтном градиенте: 2011г. – условно фоновые озера, 2012г. – условно загрязненные.

В общем случае (рис. 5.1) остаточное содержание нефтепродуктов зависит не только от величины исходного загрязнения (нагрузки), но и от условий, определяющих протекание процессов биохимической трансформации углеводородов.

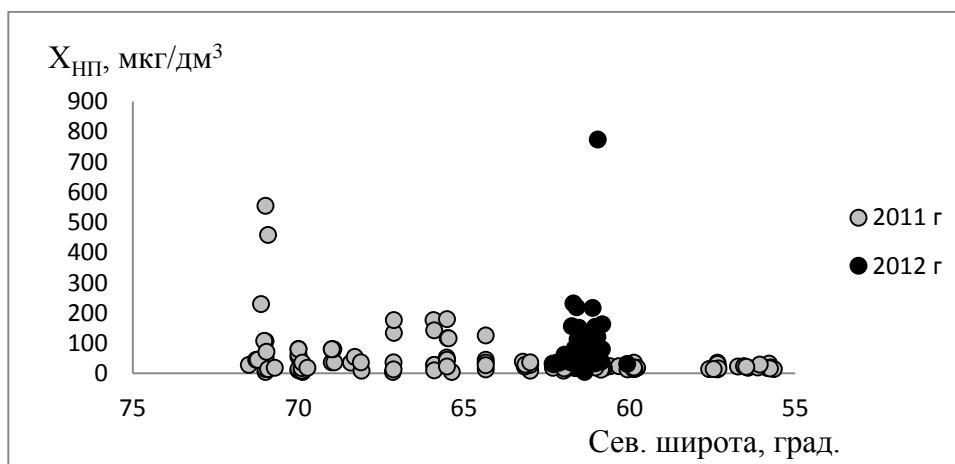


Рис. 5.1. Остаточное содержание нефтепродуктов в озерах Западной Сибири (2011-2012гг.) в широтном градиенте по годам

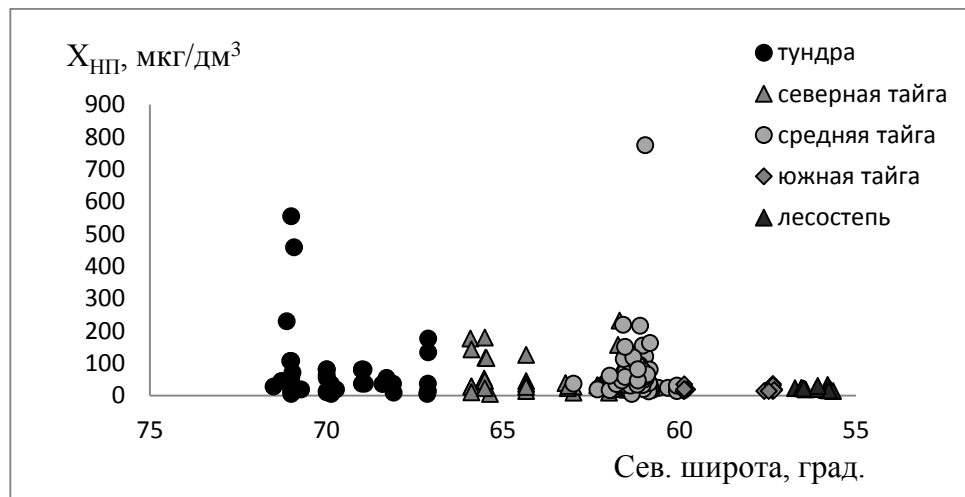


Рис. 5.2. Остаточное содержание нефтепродуктов в озерах Западной Сибири (2011-2012гг.) по природным зонам

Причиной достаточно высокого содержания НП в ряде озер средней и северной тайги может быть высокая антропогенная нагрузка, обусловленная близостью точек отбора к нефтегазовым месторождениям и транспортным магистралям. Причиной более высокого остаточного содержания нефтепродуктов в ряде озер лесотундры и тундры может быть более низкая среднегодовая температура и другие особенности природных систем ЗС, определяющие условия биохимической трансформации нефтяных загрязнений (рис. 5.1 , табл. 5.1).

Таблица 5.1

Содержание нефтепродуктов ($X_{НП}$) в воде озер ЗС (2011-2012гг.) в различных природных зонах: числитель – медиана, знаменатель – пределы содержания

Природная зона	Тундра	Северная тайга	Средняя тайга	Южная тайга	Лесостепь
n	41	34	73	11	11
$X_{НП}$, мкг/дм ³	$\frac{37}{8 \div 555}$	$\frac{36}{8 \div 392}$	$\frac{36}{12 \div 774}$	$\frac{18}{14 \div 36}$	$\frac{20}{14 \div 32}$

Согласно данным табл. 5.1, медианные значения остаточного содержания нефтепродуктов в воде озер (2011-2012гг.) для каждой природной зоны не превышают ПДК для рыбохозяйственных водоемов (менее 50 мкг/дм³) [Нормативы..., 2010].

В южных природных зонах с достаточно высокой среднегодовой температурой в осенний период для озер, значительно удаленных от источников антропогенного загрязнения, медианное значение содержания НП в воде составляет 20 мкг/дм³, что существенно ниже ПДК.

Осенью 2012г пробы отбирались в озерах, испытывающих антропогенное воздействие, расположенных преимущественно в зоне средней тайги и частично в зоне северной тайги. Для этих зон найдены медианные значения содержания нефтепродуктов отдельно для фоновых озер (2011г.) и загрязненных озер (2012г.), которые представлены в табл. 5.2.

Таблица 5.2

Содержание нефтепродуктов ($X_{НП}$) в воде фоновых (2011г.) и загрязненных (2012г.) озер зон северной и средней тайги ЗС: числитель – медиана, знаменатель – пределы содержания

Природная зона	Северная тайга		Средняя тайга	
	2011г.	2012г.	2011г.	2012г.
n	22	8	33	37
$X_{НП}$, мкг/дм ³	$\frac{36}{8 \div 392}$	$\frac{49}{30 \div 231}$	$\frac{20}{13 \div 53}$	$\frac{58}{20 \div 774}$

В зоне средней тайги медианное значение содержания НП для выборки из загрязненных озер возросло до 58 мкг/дм³ и соответственно превысило ПДК (табл. 5.2). Медиана по всему массиву данных для озер, исследованных в 2011-2012гг., равна 29 мкг/дм³, а квартиль (0,75) равна 69 мкг/дм³ (75% озер имеют значение параметра ниже 69 мкг/дм³, а 25% озер выше).

Если взять за основу шкалу ПДК, то 50% из числа исследованных 175 озер по уровню загрязнения НП являются «фоновыми» ($X_{\text{НП}} < 0.6\text{ПДК}$), 25 % - «загрязненными» ($0.6\text{ПДК} < X_{\text{НП}} \leq 1.4\text{ПДК}$) и 25% - можно считать «грязными» ($X_{\text{НП}} > 1.4\text{ПДК}$).

Одним из факторов, ограничивающих способность природных бактериоценозов к очищению водоемов от нефтепродуктов, помимо среднегодовой температуры и соответственно широты местоположения озера, возможно, является кислотность среды (рис. 5.3).

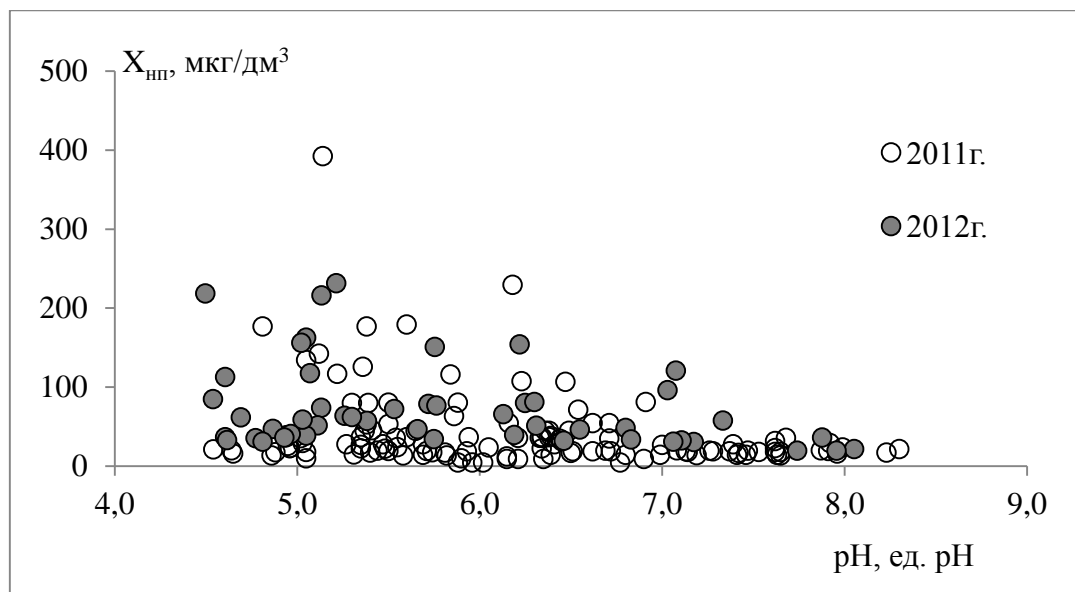


Рис. 5.3. Содержание НП в озерах ЗС в зависимости от рН среды

Однако корреляция между содержанием нефтепродуктов ($X_{\text{НП}}$) и рН наблюдается только для «грязных» озер ($X_{\text{НП}} > 1.4\text{ПДК}$) и возможно обусловлена тем, что при высоких техногенных нагрузках параллельно увеличивается закисление озер, например за счет оксидов азота, образующихся при сжигании попутного газа на факельных площадках. Это согласуется с данными о наличии озер с низкими значениями рН преимущественно в зонах северной и средней тайги (рис. 5.4).

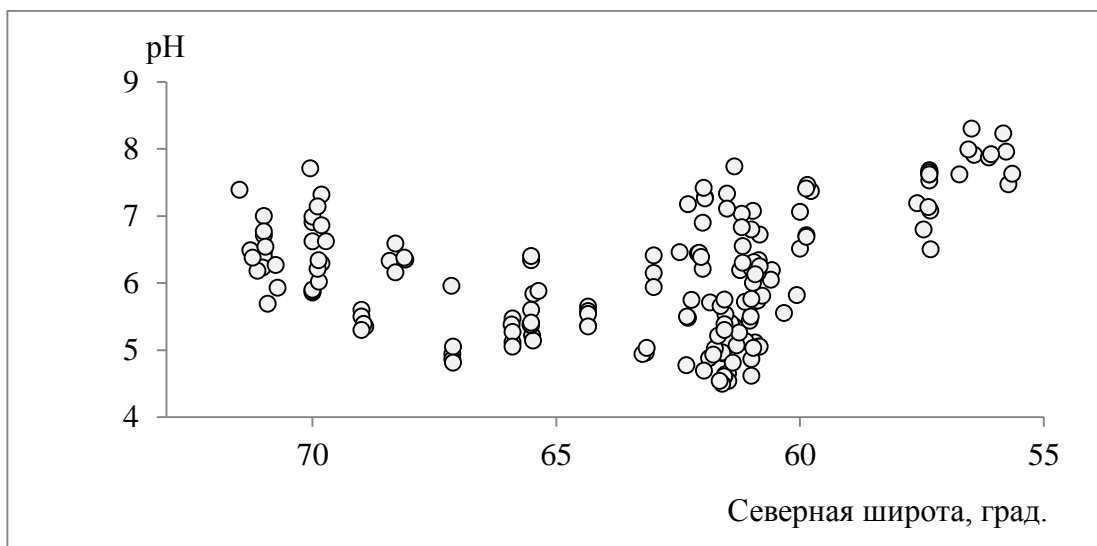


Рис. 5.4. Значения pH воды в озерах ЗС в широтном градиенте

Слабощелочные среды более благоприятны для развития микроорганизмов и в озерах с $\text{pH} > 7$ самоочищающая способность водоемов от нефтепродуктов наиболее высокая. Такие озера встречаются в зонах тундры, средней тайги и лесостепи (рис. 5.4)

Влияние солености озер на эффективность биохимической деградации однозначно не выявлено. Однако можно отметить, что наибольшая соленость воды была отмечена для озер в зонах средней тайги и в зоне лесостепи со слабощелочной реакцией среды. Для этих озер характерно самое низкое остаточное содержание нефтяных углеводородов.

В общем случае, на эффективность биохимической деградации нефтепродуктов в водной среде должны влиять все факторы, которые определяют продуктивность биогеохимического цикла углерода.

5.2. Участие азота в биогеохимическом цикле углерода

Остаточное содержание *нитратов* в природных водах определяется балансом между их поступлением и расходом в процессах денитрификации и диссимиляционной аммонификации. В работе [Орлов, Аммосова, 1994] показано, что участвующие в круговороте азота микроорганизмы под влиянием

нефтяного загрязнения в небольших дозах получают стимул к развитию вследствие внесения в почву свежего органического материала.

В результате *денитрификации нитратов* образуется либо NH_4^+ , либо N_2 , который выделяется в атмосферу. Этот процесс протекает с высвобождением NO и N_2O в качестве побочных продуктов, которые также поступают в атмосферу. Процесс сопровождается использованием нитратов и продуктов их частичного восстановления вместо кислорода для окисления веществ (как органических, так и минеральных) с выделением энергии (анаэробное дыхание) [Лысак, 2007].

Нитрат восстанавливается до нитрита с помощью молибденсодержащего фермента нитратредуктазы. Для восстановления нитритов есть два пути [Современная..., 2005]:

- NO -образующая нитритредуктаза восстанавливает нитрит до оксида азота (II). Это одна из стадий денитрификации.

- NH_3 -образующая нитритредуктаза восстанавливает нитрит до иона аммония, что является заключительной стадией диссимиляционного восстановления нитратов в аммоний или, как его называют в иностранной литературе, диссимиляционной или дыхательной аммонификации. Это дыхание конкурирует с энергетически более выгодным аэробным и подавляется кислородом.

Результаты определения содержания (медианные значения) нитрат-, нитрит-ионов и ионов аммония в водах фоновых озер для различных природных зон ЗС приведены в табл. 5.3.

Согласно данным табл. 5.3, все полученные данные по содержанию нитратов значительно меньше ПДК для рыбохозяйственных водоемов (менее 40 мг/дм^3); медианные значения для всех природных зон меньше ПДК для вод Байкала (менее 5 мг/дм^3). Для ряда озер содержание нитритов и аммония превышает ПДК для рыбохозяйственных водоемов (более 0.08 мг/дм^3 и 0.5 мг/дм^3 , соответственно). Медианные значения по содержанию нитритов и

аммония ниже ПДК, за исключением медианного содержания нитритов в зоне лесостепи.

Таблица 5.3

Содержание минеральных форм азота в озерах различных природных зон Западной Сибири: числитель – медиана, знаменатель – пределы содержания

Природная зона	Тундра	Северная тайга	Средняя тайга	Южная тайга	Лесостепь
n	41	22	33	11	11
NO ₃ , мг/дм ³	<u>0.98</u> 0.005-8.95	<u>0.91</u> 0.046-2.35	<u>0.35</u> 0.019-6.84	<u>1.90</u> 0.017-7.82	<u>0.27</u> 0.12-4.48
NO ₂ , мг/дм ³	<u>0.009</u> 0-0.75	<u>0.010</u> 0.002-1.72	<u>0.011</u> 0-0.26	<u>0.002</u> 0.001-0.22	<u>0.76</u> 0.004-1.57
NH ₄ , мг/ дм ³	<u>0.14</u> 0.010-0.41	<u>0.088</u> 0.011-1.53	<u>0.26</u> 0.011-1.23	<u>0.025</u> 0.011-0.73	<u>0.022</u> 0-1.34

Наименьшие медианные значения содержания ионов аммония наблюдаются для южных зон – южной тайги и лесостепи (табл. 5.3). Наиболее вероятно, что в этих зонах природно-климатические условия являются более благоприятными для аэробного окисления органических субстратов по сравнению с анаэробным окислением, когда в качестве акцепторов электронов используются альтернативные кислороду соединения – нитраты и нитриты. При этом в зоне южной тайги сохраняется значительное количество нитратов, а в зоне лесостепи нитраты преимущественно восстанавливаются до нитритов (табл. 5.3).

Содержание *органического вещества* в природных водах зависит от эффективности процесса гумификации углеводов и органических остатков отмершей биоты. Образующиеся при этом гумусовые вещества (ГВ) имеют полимерное строение и достаточно устойчивы к разложению и окислению. Содержание органического углерода (C_{орг}, по зарубежным источникам – ТОС, Total Organic Carbon) – один из основных показателей содержания в воде

органических веществ, в среднем численно равный 50% массы органических веществ. Не менее важным показателем является содержание органического азота ($N_{орг}$). Результаты определения содержания $C_{орг}$ и $N_{орг}$ (медианные значения) в водах озер различных природных зон ЗС, полученные в настоящей работе, приведены в табл. 5.4.

Таблица 5.4

Содержание органического углерода и органического азота в озерах различных природных зон Западной Сибири: числитель – медиана, знаменатель – пределы содержания

Природная зона	Тундра	Северная тайга	Средняя тайга	Южная тайга	Лесостепь
n	41	22	33	16	11
$C_{орг}$, мг/ дм ³	<u>5.00</u> 1.25-14.6	<u>10.7</u> 2.21-24.1	<u>11.4</u> 1.52-20.3	<u>13.7</u> 7.04-20.7	<u>26.6</u> 19.0-39.4
$N_{орг}$, мг/ дм ³	<u>0.12</u> 0.0001-0.86	<u>0.29</u> 0.004-0.70	<u>0.27</u> 0.001-0.73	<u>0.79</u> 0.002-0.99	<u>1.52</u> 1.06-2.57

Следует отметить, что содержание органического углерода и органического азота в природных зонах Западной Сибири (табл. 5.4), подверженных загрязнению нефтепродуктами, выше, чем в природных зонах европейской территории России [Моисеенко, Гашкина, 2010]. Полученные результаты согласуются с известными литературными данными. Например, при изучении подземных вод из районов Башкирии, Ухты, Средней Азии, Кубанской нефтеносной области и др. были выявлены показатели, характерные для вод, связанных с нефтью, в том числе - повышенное (относительно фона) содержание органического углерода и органического азота, возрастающее по мере приближения к залежи [Швец, 1970].

Важнейшей стадией образования гумусовых веществ (ГВ), в том числе фульво- и гуминовых кислот, является процесс поликонденсации

оксикарбоновых кислот и аминокислот различного строения [Мартынова, 2010], в зависимости от соотношения которых возможно варьирование мольного отношения C:N в составе ГВ.

Для вод озер Западной Сибири в настоящей работе установлена корреляция между содержанием органического азота и содержанием органического углерода ($R^2 = 0.63$) с примерным соотношением 0.0497 мгN/1мгС (рис. 5.5), что соответствует мольному отношению C:N = 23.5:1 в составе водорастворимого органического вещества.

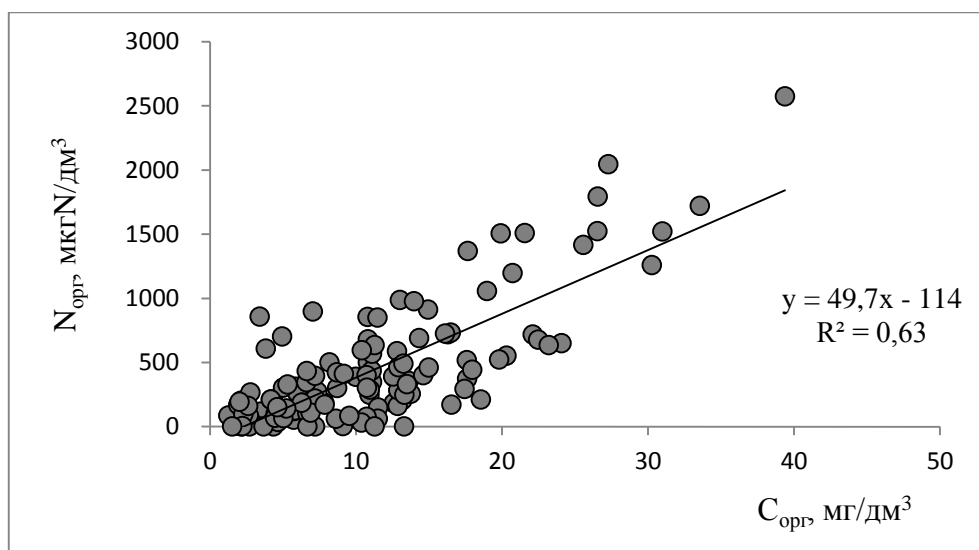


Рис. 5.5. Содержание органического азота ($N_{\text{орг}}$) в зависимости от содержания органического углерода ($C_{\text{орг}}$) в озерах ЗС.

Полученное соотношение хорошо согласуется с данными о среднем элементном составе гуминовых (ГК) и фульвокислот (ФК), выделенных из природных вод [Перминова, 2000]. Расчет по данным массового содержания элементов позволяет оценить мольное соотношение для ГК (n=56): C:N = 23:1; для ФК (n=63): C:N = 23.7:1.

Цветность вод, обусловленная, в основном, присутствием природных гумусовых веществ, в озерах северных и средних широт также хорошо коррелирует с содержанием $C_{\text{орг}}$ (рис. 5.6).

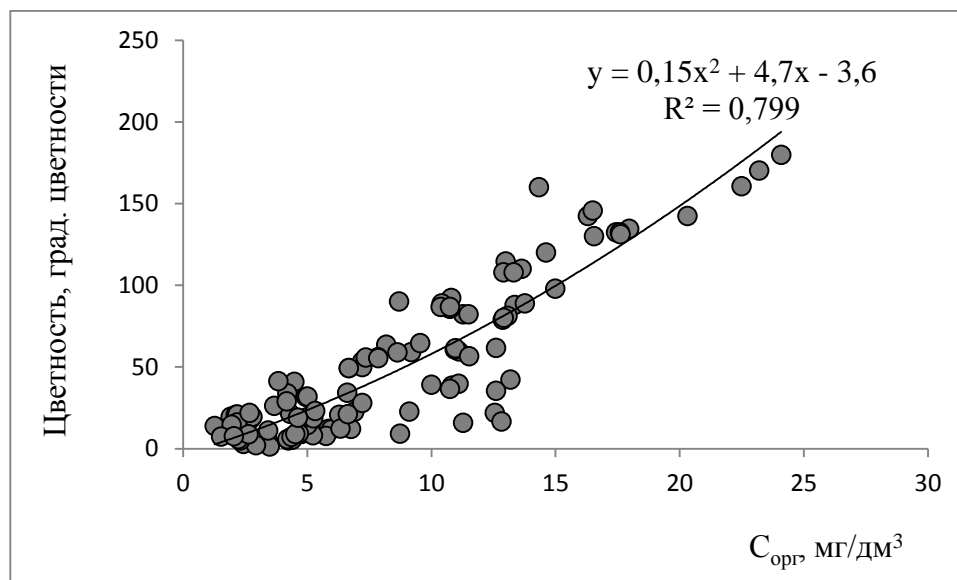


Рис. 5.6. Зависимость цветности вод от содержания органического углерода ($C_{орг}$) в озерах северных и средних широт ЗС.

5.3. Механизмы биогеохимической трансформации нефтяных углеводородов в природных водах

С использованием метода газожидкостной хроматографии экспериментально доказано, что *трансформация нефтяных углеводородов* протекает через реакции гидрирования, дегидрирования, гидроксирования, оксосинтеза, карбоксилирования, декарбоксилирования, этерификации, гидролиза и конденсации, совокупность которых приводит к деградации углеводородного субстрата [Одинцова, 2003]. При окислительной деградации возможно образование продуктов промежуточного окисления углеводородов - спиртов, альдегидов, кетонов, карбоновых кислот, сложных эфиров, а также бифункциональных соединений – альдегидокислот, кетокислот и др. Следует отметить, что в природных условиях микроорганизмы осуществляют процессы окисления как за счет аэробного, так и анаэробного дыхания [Лысак, 2007].

Оптимальным способом ликвидации избытка углеводородов было бы их полное окисление до CO_2 и H_2O (процесс минерализации) с последующим удалением CO_2 в атмосферу или в виде карбонатных соединений в литосферу. Однако, если образование CO_2 происходит в воде, то газ практически

полностью растворяется, что приводит к увеличению содержания в воде минерального углерода (CO_3^{2-} , HCO_3^-). Кроме того, процесс гумификации продуктов промежуточного окисления углеводородов также является эффективным способом биохимической трансформации нефтяных углеводородов. В работе [Илларионов, 2006] предложена концепция восстановления нефтезагрязненной почвы, основанная не на удалении загрязнителя путем деструкции до CO_2 и H_2O , а на трансформации соединений нефти в нетоксичные гуминоподобные соединения, что позволяет ускорить сроки ремедиации нарушенных биоценозов.

Возможность процесса гумификации обусловлена тем, что при недостатке растворенного кислорода возможно анаэробное окисление углеводородов нитратами и нитритами с образованием аммония. Восстановительное аминирование промежуточных продуктов окисления углеводородов с образованием азотсодержащих органических соединений, в том числе аминокислот, предопределяет возможность включения избыточного углерода в состав водорастворимого органического вещества (процесс гумификации).

Механизм, при помощи которого осуществляется синтез аминокислот из α -кетокислот и аммиака, был назван А.Е. Браунштейном трансреаминированием. Сущность его сводится к восстановительному аминированию α -кетоглутаровой кислоты с образованием глутаминовой кислоты (реакцию катализирует глутаматдегидрогеназа) и к последующему трансаминированию глутамата с любой α -кетокислотой. В результате образуется L-аминокислота, соответствующая исходной кетокислоте, и вновь освобождается α -кетоглутаровая кислота, которая может акцептировать новую молекулу аммиака. Эта система включения аммонийного азота в органические соединения с использованием трансфера аминогрупп у многих бактерий и растений создается и используется в тех случаях, когда концентрация ионов

аммония в среде очень мала (меньше 1 мМ/л), а также при фиксации N_2 [Браунштейн, 1974]. Можно отметить также, что открытие бактерии *Corynebacterium glutamicum*, выделяющей L-глутаминовую кислоту, положило начало новой эпохе в промышленном использовании процессов неполного окисления углеводов и углеводородов для синтеза аминокислот [url: <http://micro.moy.su/publ>].

О соотношении процессов минерализации (аэробный процесс) и гумификации (анаэробный процесс) углеводородов и органических остатков отмершей биоты можно судить по содержанию в воде минерального ($C_{\text{мин}}$) и органического ($C_{\text{орг}}$) углерода. Почвы и почвообразующие породы, а также донные отложения северных территорий, не содержат в своем составе карбонатов. Глинистые карбонатные породы присутствуют только на водосборной территории девяти озер лесостепной зоны.

На рис. 5.7 представлены данные по содержанию органического и минерального углерода в условно фоновых озерах ЗС в широтном градиенте.

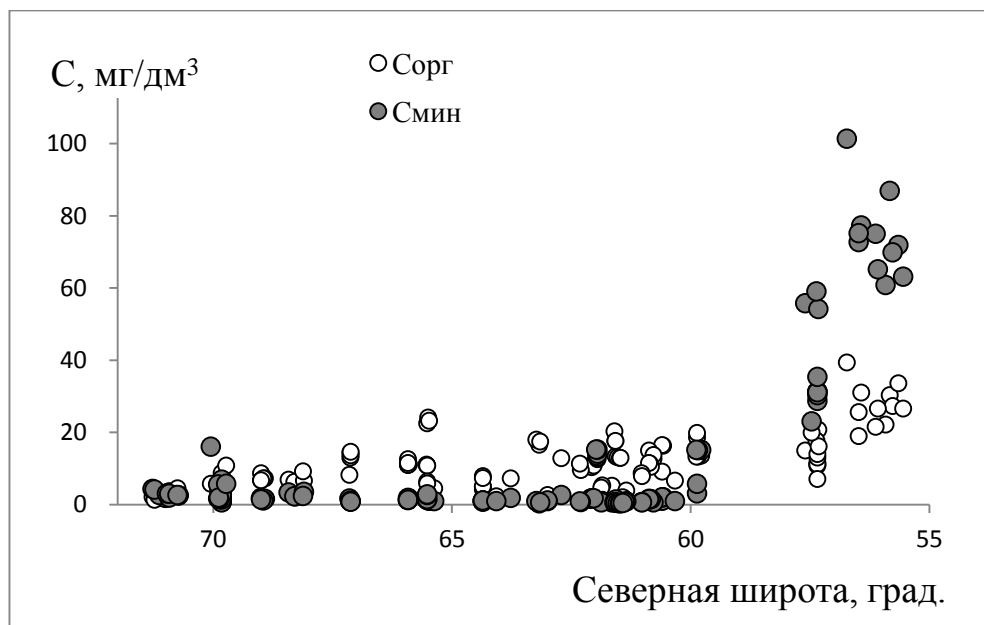


Рис. 5.7. Содержание органического углерода ($C_{\text{орг}}$) и минерального углерода ($C_{\text{мин}}$) в фоновых озерах Западной Сибири в широтном градиенте.

С учетом полученных данных (рис. 5.7) весь исследованный диапазон широт ЗС можно условно разделить на две области - диапазон северных и средних широт (ССШ) (выше 58° широты) и диапазон южных широт (ЮШ) (ниже 58° широты). В озерах диапазона ССШ процесс гумификации преобладает над процессом минерализации ($C_{орг} > C_{мин}$), в среднем гумификация - 80%, минерализация – 20%. Тогда как в озерах диапазона ЮШ процесс минерализации преобладает над процессом гумификации ($C_{орг} < C_{мин}$), в среднем гумификация - 30%, минерализация – 70%.

Таким образом природно-климатические условия и содержание растворенного кислорода для озер диапазона ССШ более благоприятны для протекания анаэробных процессов, а для озер диапазона ЮШ – аэробных.

Эффективность процесса аминирования промежуточных продуктов окисления органических соединений и, соответственно гумификации, зависит от содержания в системе иона аммония, образующегося в процессе диссимилиационного восстановления нитратов и анаэробного окисления углеводов и органических остатков. Согласно данным табл. 5.3 и рис.5.8 в природных зонах диапазона ССШ (тундра и лесотундра, северная тайга, средняя тайга) в водах озер содержится значительное количество аммония, что предопределяет доминирование процесса гумификации над процессом минерализации органического вещества.

В природных зонах диапазона более южных широт (южная тайга, лесостепь) процесс гумификации лимитируется практически полным исчерпанием аммония.

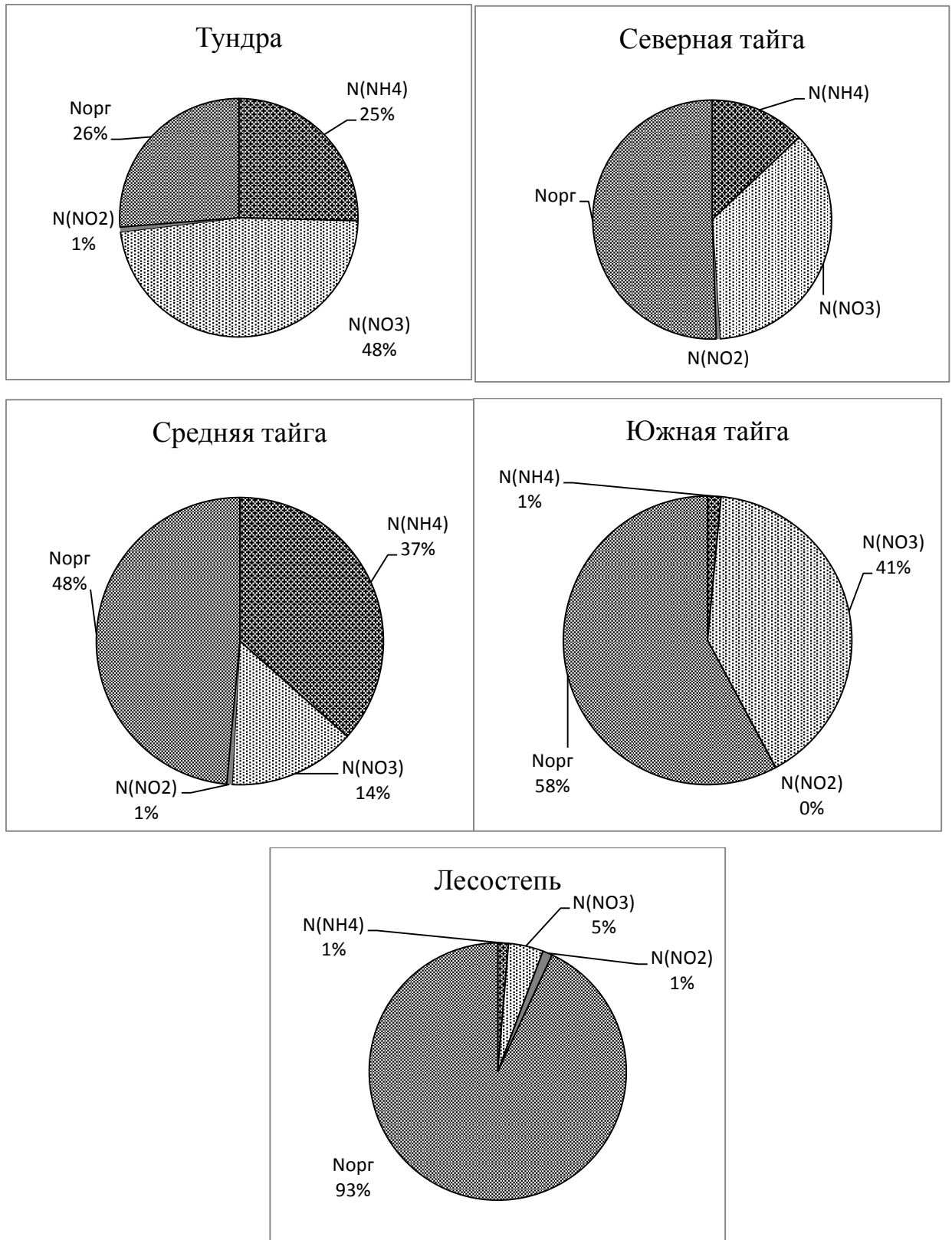


Рис. 5.8. Относительное содержание азота в различных формах в водах озер природных зон ЗС.

Исследование содержания нефтяных углеводородов в водах озер, удаленных от источников загрязнения, показало низкое остаточное содержание нефтепродуктов для всех природных зон Западной Сибири. Установлено, что в силу специфики антропогенных загрязнений озер ЗС возможна совместная биохимическая трансформация нефтяных углеводородов и нитратов с образованием гумусовых веществ, элементный состав которых соответствует природным. Отмечается, что природно-климатические условия северных природных зон благоприятны для процесса гумификации, а южных природных зон – процесса минерализации органических веществ.

5.4. Оценка коэффициента превышения самоочищающей способности вод озер

Содержание общего углерода в воде условно фоновых озер и условно загрязненных озер увеличивается по широтной градиенте с севера на юг (рис. 5.9), что может быть обусловлено увеличением продуктивности озер по первичному органическому веществу по мере потепления климата.

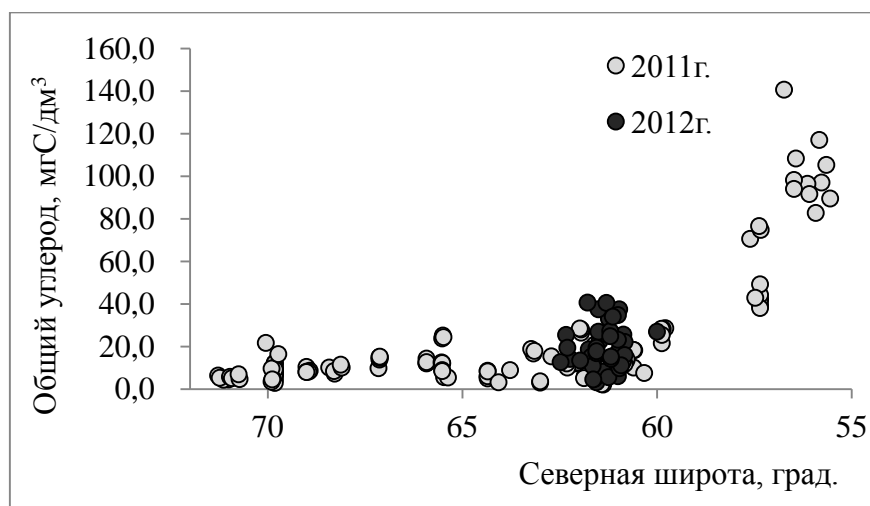


Рис. 5.9. Содержание общего углерода в озерах Западной Сибири в широтном градиенте: 2011г.- фоновые озера, 2012г. – загрязненные озера

Как уже упоминалось, в соответствии с принципом устойчивости Ле Шателье в системе усиливаются процессы, направленные на компенсацию

внешнего воздействия. Повышение температуры в соответствии с климатическим градиентом приводит к увеличению скорости процессов фотосинтеза и накоплению биомассы и, соответственно массы органических остатков. В свою очередь, для компенсации этого воздействия усиливается биохимическая трансформация органических остатков, в том числе процессы минерализации и гумификации, что приводит к накоплению в системе минерального (растворимые формы) и органического углерода.

Таким образом, содержание в системе общего углерода ($C_{\text{общ}}$), органического ($C_{\text{орг}}$) и минерального углерода ($C_{\text{мин}}$) является объективной характеристикой влияния температурного фактора.

Влияние антропогенного углерода на цикл углерода. Нефтяные УВ, составляющие основу нефтяных загрязнений, не являются чуждыми природным экосистемам, поскольку флорой и фауной производятся значительные количества нативных (природных) углеводородов и природные бактериоценозы генетически адаптированы к их разрушению [Коронелли, 1994; Ильинский, 2000]. Антропогенный углерод – углерод, входящий в состав нефтепродуктов ($C_{\text{нп}}$) – является дополнительным источником питания для микроорганизмов, что приводит к увеличению их биомассы и далее по цепочке биохимических превращений к увеличению содержания $C_{\text{орг}}$ и $C_{\text{мин}}$, т.е. азотсодержащего органического вещества.

Основным региональным отличием территории Западной Сибири от Европейской территории России (ЕТР) является высокая техногенная нагрузка, обусловленная разработкой нефтегазовых месторождений.

Сравнение содержания органического углерода в озерах Западной Сибири и в сходных природно-климатических зонах европейской территории России, приведенных в работе [Моисеенко, Гашкина, 2010], показало, что содержание органического углерода (медианные значения) в озерах ЗС превышает его содержание в озерах ЕТР в зонах тундры, северной тайги,

средней тайги и лесостепи (рис. 5.10). Для зоны южной тайги сравнение не проводилось из-за отсутствия данных по ЕТР.

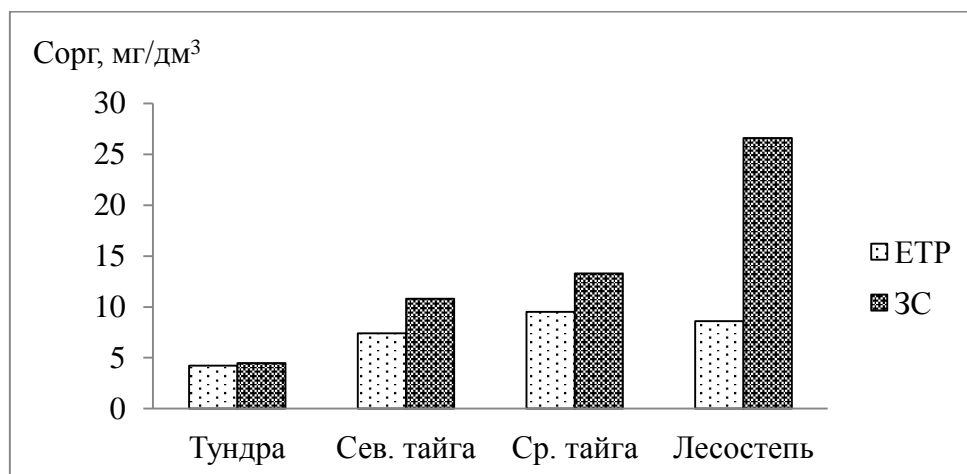


Рис. 5.10. Содержание органического углерода в воде озер Западной Сибири (ЗС) и Европейской территории России (ЕТР)

Оценка коэффициента перегрузки самоочищающей способности воды загрязнением нефтяными углеводородами в озерах ЗС. В общем случае на эффективность процессов биохимической трансформации нефтяных углеводородов, кроме их состава и количества, влияет сочетание многих факторов: природно - климатические условия, эколого-географические и т.д. С химической точки зрения влияние всех этих факторов сводится к формированию физико-химических условий протекания химических и биохимических процессов, а именно, важны внутренние условия – химический состав среды, и внешние условия – температура, давление.

Температурные условия подвержены сезонным изменениям. Можно выделить весенне-летний период, когда ускоряются все химические и биохимические процессы, движимые энергией солнца, и осенне-зимний период, когда эти процессы замедляются. Отбор проб воды в озерах ЗС проводился в сжатый временной интервал осеннего охлаждения, когда температура воды снижается до 4⁰С, в водоемах устанавливается гомотермия и отсутствует стратификация. При этом в биогеохимическом цикле углерода снижаются

скорости всех химических и биохимических процессов, и содержание всех форм углерода становится квазистационарным.

В соответствии с принципом квазистационарности для органического углерода запишем выражение:

$$dC_{\text{орг}}/dt = V_1 + V_2 - V_3 = 0 \quad (5.1)$$

Для скорости биохимической трансформации CO_2 в органический углерод запишем выражение: $V_1 = k_1$, где порядок по концентрации C_{CO_2} , принимается нулевым, так как CO_2 находится в значительном избытке по отношению к биомассе зеленых растений, его поглощающих.

Для скорости биохимической трансформации нефтепродуктов в органический углерод запишем выражение: $V_2 = k_2$, где порядок по концентрации $C_{\text{НП}}$, принимается нулевым, так как НП находятся в значительном избытке по отношению количеству живых бактерий, способных окислять углеводороды. Кроме того в системах всегда определяется остаточное содержание НП, т.е можно считать питательность среды достаточной.

Следует отметить, что константы k_1 и k_2 , являются индивидуальными характеристиками биосистемы, зависящими от квазистационарного содержания растений и микробов. В соответствии с условием квазистационарности принимается, что скорость вегетационного роста растений равна скорости их отмирания, аналогично - скорость размножения микробов равна скорости их вымирания.

Для скорости разложения органического вещества запишем выражение: $V_3 = k_3 [C_{\text{орг}}]$.

Преобразуем уравнение (6.1) к следующему виду:

$$k_1 + k_2 = k_3 [C_{\text{орг}}] \quad (5.2)$$

Из уравнения (6.2) выразим концентрацию органического углерода:

$$C_{\text{орг}} = (k_1 + k_2) / k_3 \quad (5.3)$$

Согласно полученному выражению, $C_{орг}$ является константой, которая зависит от температуры и отражает индивидуальную способность системы к биотрансформации CO_2 (k_1) и $C_{НП}$ (k_2). Можно ввести соотношение $k_2/(k_1 + k_2) = \alpha$, которое является индивидуальной характеристикой системы.

Соответственно продуктивность системы по отношению к биотрансформации $C_{НП}$ будет равна $V_2 = k_2 = \alpha k_3 C_{орг}$. Продукция за период Δt будет определять самоочищающую способность водоема от нефтяных углеводородов:

$$P_{НП} = \alpha k_3 C_{орг} \Delta t. \quad (6.4)$$

Соответственно отношение $(X_{НП}/P_{НП})$ является безразмерным коэффициентом перегрузки системы по отношению к его самоочищающей способности (продукции).

Из уравнений (5.2-5.4) получим выражение для параметра $P\Delta t$, который может быть определен экспериментально:

$$P\Delta t = (X_{НП}/C_{орг}) = \alpha k_3 (X_{НП}/P_{НП}) \quad (5.5)$$

При построении шкалы коэффициентов перегрузки для ряда озер необходимо, чтобы все измерения проводились одновременно, т.е. $\Delta t = \text{const}$, например $\Delta t = 1$ год. Если принцип одновременности будет нарушен, то необходимо вводить коэффициент пересчета.

Необходимым условием также является соответствие экспериментально определяемого $C_{орг}$ органическому веществу аллохтонного происхождения, а также отсутствие явного нарушения экологического равновесия, чтобы можно было допустить, что $\alpha \sim \text{const}$.

На практике для оценки состояния водоемов, можно использовать параметры $(C_{орг}/C_{НП}, \%)$ и $(C_{НП}/C_{орг}, \%)$.

Как видно на рис. 5.11, в озерах зоны южных широт (южная тайга и лесостепь) значения параметра $1/P = (C_{орг}/C_{НП}, \%)$ увеличиваются, следовательно уменьшается коэффициент перегрузки, что обусловлено положительным влиянием температурного фактора на продукцию ($P_{НП}$).

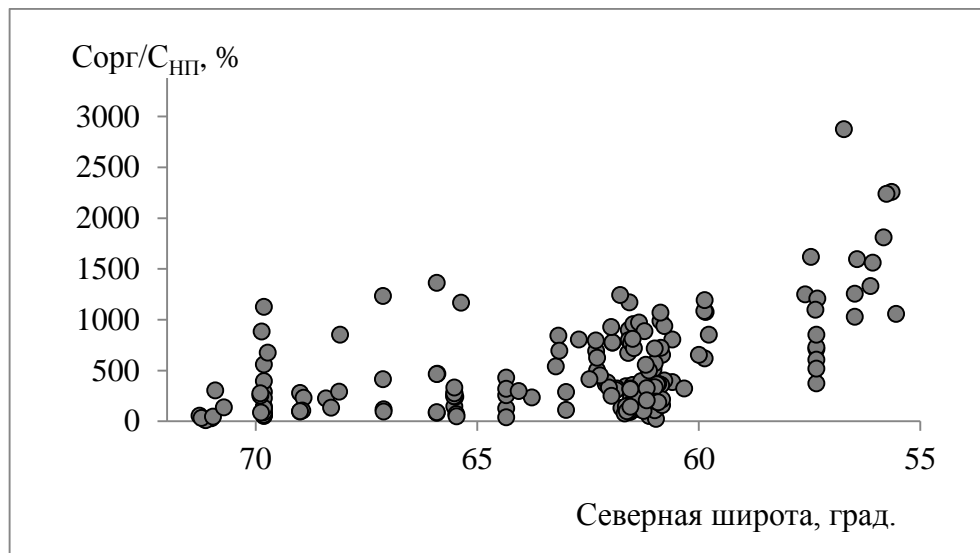


Рис. 5.11. Отношение содержания органического углерода к содержанию углерода в НП в воде озер ЗС (2011-2012гг.) в широтном градиенте

Вариабельность значений параметра в пределах конкретной природной зоны обусловлена различным уровнем исходного загрязнения и различиями в $C_{НП}$, обусловленными индивидуальными особенностями химического состава нефтепродуктов и растворенного органического вещества в различных озерах.

Расчетные данные параметра ($C_{НП}/C_{орг}, \%$) для вод озер ЗС (2011-2012гг.) представлены на рис. 5.12.

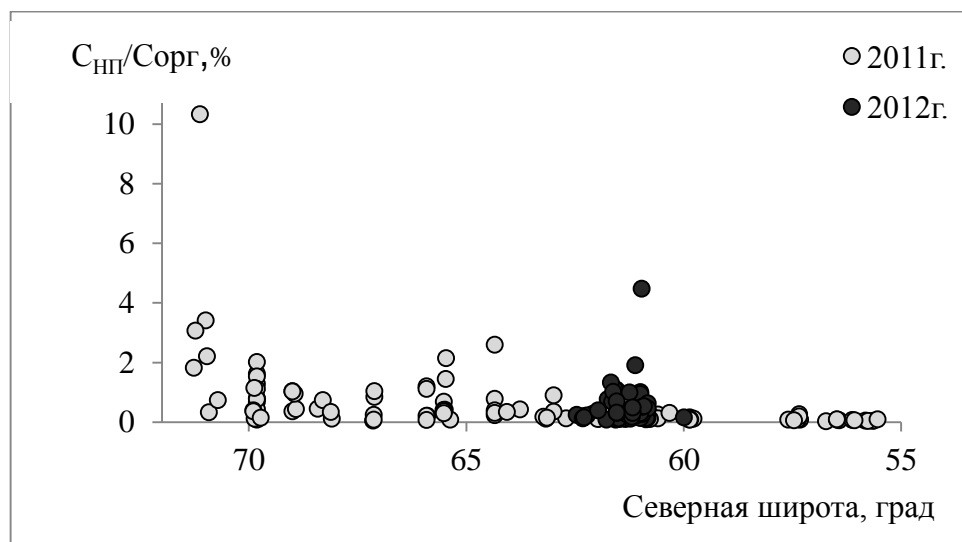


Рис. 5.12. Отношение содержания углерода в НП к содержанию органического углерода в воде фоновых (2011г.) и загрязненных (2012г.) озер ЗС в широтном градиенте

Медиана для массива данных по параметрам ($C_{\text{НП}}/C_{\text{орг}},\%$) для вод озер (2011-2012гг.) равна 0.3 %, квартиль (0.75) – 0.5%.

Для вод озер ЗС можно предложить следующую классификацию по значениям параметра Р ($C_{\text{НП}}/C_{\text{орг}},\%$):

1. Допустимая перегрузка самоочищающей способности:
 $P \leq 0.3\%$ (50% из числа исследованных озер).
2. Средняя перегрузка самоочищающей способности:
 $0.3\% < P \leq 0.5\%$ (25% из числа исследованных озер).
3. Высокая перегрузка самоочищающей способности:
 $P > 0.5\%$ (25% из числа исследованных озер).

Предложенная классификация согласуется с распределением озер по содержанию нефтепродуктов. Как показано ранее, если взять за основу классификации шкалу ПДК, то 50% из числа исследованных 175 озер по уровню загрязнения НП являются «фоновыми» ($X_{\text{НП}} < 0.6\text{ПДК}$), 25 % - «загрязненными» ($0.6\text{ПДК} < X_{\text{НП}} \leq 1.4 \text{ ПДК}$) и 25% - можно считать «грязными» ($X_{\text{НП}} > 1.4 \text{ ПДК}$). Если всем образцам проб приписать среднее значение $C_{\text{орг}} = 12.5 \text{ мг/дм}^3$, то распределение озер по двум классификациям полностью совпадает, причем значение $P = 0.4\%$ соответствует $X_{\text{НП}} = \text{ПДК}$.

Обобщение результатов геохимических исследований озер Западной Сибири (2011-2012гг) показало, что остаточное содержание нефтепродуктов в воде зависит не только от величины исходного загрязнения (нагрузки), но и от продуктивности системы, и соответственно от совокупности факторов, влияющих на эффективность процессов биохимической трансформации углеводов в водоеме.

Таким образом, исходное разделение озер на фоновые (2011г.) и загрязненные (2012г.), основанное на принципе удаленности от источников загрязнения, не соответствует классификации озер по уровню загрязнения и коэффициенту перегрузки самоочищающей способности. Если озеро в силу природно-климатических условий имеет низкую самоочищающую способность, то даже при небольшом поступлении нефтяных углеводов их остаточное содержание может существенно превысить ПДК.

Глава 6. Донные отложения как фактор самоочищения водоемов

6.1. Роль донных отложений в процессах самовосстановления озер

Рассматривая процессы формирования химического состава поверхностных вод нельзя оставить без внимания процессы вещественного обмена между донными отложениями и водной массой. Роль донных отложений (ДО) в процессах самоочищения водоемов трудно переоценить, именно они являются основными компонентами водных систем, отвечающими за накопление веществ самой разной природы, неорганических, в том числе тяжелых металлов, биогенных, органических в любом водоеме. Изучению состава донных отложений и процессов с их участием посвящено большое количество работ, как в нашей стране, так и за рубежом. Обзор этих работ приведен в источниках: [Папина, 2001; Страховенко, 2011; Усенков, 2007]. Исследования последних лет выявили ведущую роль седиментологических факторов в формировании геоэкологического состояния крупных аквальных бассейнов [Гуревич, 1990; Усенков и др., 1999; Опекунов и др., 2000; Даувальтер, 2002; Borg, Jonsson, 1996]. Современные донные осадки являются важнейшим компонентом геоэкологического пространства водных бассейнов, что обусловлено, прежде всего, следующими их свойствами: (1) это среда обитания бентосных форм организмов, (2) в них происходит аккумуляция загрязняющих веществ, (3) они являются потенциальными источниками вторичного загрязнения.

В настоящее время при мониторинге водных объектов оценивается содержание загрязняющих веществ в воде, взвешенных веществах или донных отложениях, полученные данные сравниваются с ПДК для водоемов или с их естественным фоном. Время нахождения загрязнителей в водной и взвешенной фазе часто бывает довольно ограниченным, и зафиксировать их содержание и распространение в водном объекте можно лишь при регулярном полном мониторинге водного объекта, что на практике осуществить довольно сложно. Благодаря процессам самоочищения водоемов и, особенно, водотоков, их

концентрация в течение конечного времени уменьшается, загрязняющие вещества трансформируются и чаще всего осаждаются (особенно в водоемах) или выносятся и разбавляются (в водотоках). Одним из способов мониторинга водных экосистем [Forstner, 1973] является изучение донных отложений. Донные отложения находятся в постоянном обмене с водной средой, они являются системой, накапливающей информацию об истории развития водоема и процессах на водосборных территориях. Это свойство определяет их использование в качестве индикатора при оценке состояния водных систем и контроле загрязнения. Исторические профили содержания металлов дают информацию и об их природном и антропогенном накоплении. При этом фоновые значения значительно варьируются в зависимости от источника, гранулометрического состава ДО и их минералогии [Kennish, 1997].

Анализ донных отложений озер позволяет определить источник загрязнения, его распределение, объем, а также потенциальную опасность загрязнения водной экосистемы поллютантами. Донные отложения в разрезе, в частности, позволяют оценить разницу между естественными и антропогенными источниками загрязнения [Манихин, Никаноров, 2001], так как они представляют собой историческую «запись» накопления металлов в течение периода существования водного объекта. Например, анализируя послойно донные отложения, можно оценить изменение антропогенной нагрузки на водную экосистему за последние десятилетия и столетия в результате роста населения и развития промышленности, а также оценить фоновое содержание тех или иных компонентов.

Наиболее полную информацию в этом плане можно получить при исследовании донных отложений именно озерных экосистем. Пресноводные озера с ранних времен цивилизации были центром культурного развития. В результате роста населения и индустриализации, угроза загрязнения стала наиболее острой именно для таких объектов. При этом в некоторых регионах геохимические и антропогенные аномалии, в частности по содержанию

тяжелых металлов, могут налагаться друг на друга. Более подробное определение источников загрязнения промышленного или хозяйственно-бытового типа может быть проведено с помощью дополнительных индикаторов: содержание азота, фосфора, органического вещества [Forstner, 1976].

Пробы донных осадков предоставляют интегрированные во времени данные высокой локальной информативности. Химические и биологические параметры обычно не обладают столь высокой представительностью в точках наблюдения в силу значительной временной и пространственной изменчивости водных масс, а также низкой концентрации загрязнителей, что может вызвать аналитические проблемы. Пробы осадков сравнительно легко отбирать, анализировать и интерпретировать по сравнению с альтернативными. Изучая количество, качество и характеристики осадков, можно выявить источники и оценить воздействие поллютантов на водную среду, в итоге – принять обоснованные меры по сокращению поступления загрязнителей [Усенков, 2007].

Существуют четкие связи между динамическими условиями на дне, физическими и химическими особенностями осадков и их загрязнением в озерах. Загрязнители гораздо более заметно проявляются в рыхлых, тонких и богатых органикой отложениях, характерных для областей аккумуляции. Это закономерно, так как большинство загрязняющих веществ, в том числе и токсичные, распространяются в природных водах не в свободной форме, а присоединившись за счет адсорбции и катионного обмена к различным частицам и агрегатам, взвешенным и перемещающимся другим способом, которые могут быть названы «несущими». [Förstner and Wittman, 1981; Salomons and Förstner, 1984; Håkanson 1988, 2004; Усенков, 2007] В некоторых случаях они камуфлируют токсичные свойства загрязнителей, вместе с тем они определяют их распространение и до какой-то степени регулируют потенциальное экологическое действие. В больших озерах Северного

полушария в той или иной степени несущей оказывается вся тонкодисперсная фракция независимо от ее состава [Усенков, 2007].

Потенциальный вред, как для качества питьевой воды, так и для водных организмов, может возрасти при смене химического состава вод в озерах, загрязненных металлами. Существуют три основных неблагоприятных механизма [Förstner, 1976]:

1) *Увеличение натуральных и искусственных хелатирующих веществ*, с помощью которых соединения металлов попадают в воду.

2) *Изменение pH*. Низкие значения pH увеличивают растворимость большинства тяжелых металлов и уменьшают сорбцию металлов на глинистых минералах, гуминовых веществах.

3) *Последствия эвтрофикации*. Соосаждение и сорбция металлов на оксидах железа, марганца и алюминия представляют основные механизмы, контролирующие распределение тяжелых металлов в хорошо перемешиваемых системах. Недостаток кислорода влияет на ред-ок-чувствительные оксиды Fe и Mn, и, косвенно, на катионы, адсорбированные на этих веществах. Железо, марганец и другие соединения тяжелых металлов растворяются в восстановительных зонах озерных ДО, мигрируют вверх через толщу осадка и осаждаются на границе вода-ДО. Дальнейшее уменьшение содержания кислорода может привести к растворению оксидов железа и марганца, тем самым способствуя переходу тяжелых металлов в водную толщу.

Основными составляющими донных отложений, как природных сорбентов, являются иловые частицы, природные глинистые вещества и песок. Ил – это сложная смесь органических веществ, обладающая высокой сорбционной способностью за счет высокой степени дисперсности и способности к взаимодействию поверхностных функциональных групп с компонентами природных вод [Страховенко и др., 2012]. Глины, т.е. алюмосиликаты, имеют слоистую структуру, способны к изоморфизму, являются как природными сорбентами, так и источником микроэлементов,

поступающих при ионном обмене в водоем. Песчаные донные отложения в меньшей степени способны сорбировать как органические вещества, так и ионы тяжелых металлов [Horowitz, Elrick, 1987; Папина, 2001; Манихин, Никаноров, 2001; Соколова, 2005].

6.2. Характеристика микроэлементного состава донных отложений

6.2.1. Микроэлементный состав донных отложений различных природных зон

Для комплексного исследования воды и донных отложений были выбраны 25 малых озер, расположенных в различных природных зонах Западной Сибири (тундра, северная, средняя, южная тайга, лесостепь). Были отобраны донные отложения преимущественно неорганической природы, содержание органического вещества (по Тюрину) в пробах не превышало 5%. В пробах ДО и воды определяли:

содержание органического углерода ($C_{орг}$) элементным анализом (в пробах воды) и органического вещества (ОВ) по методу Тюрина в пробах донных отложений;

содержание общего азота методом элементного анализа;

pH, удельную электропроводность, содержание главных ионов в воде и в водной вытяжке ДО;

содержание более 60 микроэлементов методом ICP-MS (iCAP-6500, Thermo Scientific, США, лаборатория ИППЭС КНЦ РАН).

Кроме этого, были отобраны колонки донных отложений в озерах Лонгтибейто (тундра), Халето (лесотундра), Пягунто (северная тайга) и Долгий Сор (южная тайга). Для этих проб также был проведен элементный анализ содержания более 60 микроэлементов методом ICP-MS (iCAP-6500, Thermo Scientific, США, лаборатория ИППЭС КНЦ РАН).

По результатам химического анализа рассчитаны средние значения содержания углерода, азота, основных оксидов (CaO , Na_2O , Al_2O_3 , Fe_2O_3 и др.) и серы, а также микроэлементов в донных отложениях различных природных

зон. Соответствующие данные представлены в табл. 6.1 и 6.2. Кроме этого в табл. 2 для сравнения приведены значения кларков элементов для земной коры (по Виноградову) [Виноградов, 1962]. Следует отметить, что донные отложения торфяного типа в выборку не включали.

Таблица 6.1

Содержание углерода, азота, оксидов и общей серы (%) в составе донных отложений различных природных зон: среднее значение (числитель), минимум и максимум (знаменатель)

Показатель	Природная зона		
	тундра	тайга	лесостепь
n, число озер	8	12	5
C _{орг}	1.03 0.05-12.5	0.11 0.073-1.15	1.58 0.83-3.94
N _{общ}	0.089 0.025-0.73	0.01 0.01-0.18	0.13 0.068-0.33
Na ₂ O	1.35 (0.70-1.82)	0.11 (0.06-0.44)	0.50 (0.38-1.00)
MgO	0.73 (0.32-1.24)	0.026 (0.005-0.063)	0.35 (0.23-0.52)
Al ₂ O ₃	9.04 (4.14-12.2)	1.66 (0.59-2.79)	4.33 (4.31-5.74)
P ₂ O ₅ *	0.058 (0.02-0.22)	0.009 (0.006-0.036)	0.031 (0.025-0.035)
S _{общ} *	0.025 (0.01-0.094)	0.008 (0.006-0.029)	0.064 (0.034-0.14)
K ₂ O	2.04 (1.34-2.14)	0.74 (0.27-1.23)	0.97 (0.91-1.28)
CaO	1.10 (0.63-1.34)	0.037 (0.02-0.54)	0.61 (0.58-0.83)
TiO ₂	0.60 (0.44-1.27)	0.25 (0.04-1.94)	0.32 (0.25-0.46)
MnO	0.046 (0.03-0.07)	0.015 (0.001-0.06)	0.019 (0.02-0.03)
Fe ₂ O ₃	2.06 (1.30-3.97)	0.34 (0.03-1.37)	1.18 (0.70-1.39)

Содержание микроэлементов (мкг/г) в составе донных отложений различных природных зон ЗС и их кларки в земной коре (по Виноградову, 1962): среднее значение (числитель), минимум и максимум (знаменатель, в скобках)

Элемент	Кларки элементов		Природные зоны		
	%	мкг/г	тундра	тайга	лесостепь
1	2	3	4	5	6
n			8	12	5
Li	$3.2 \cdot 10^{-3}$	32	12.2 (5.26-21.8)	4.60 (3.74-5.41)	11.6 (4.99-13.7)
Be	$3.8 \cdot 10^{-4}$	3.8	0.99 (0.42-1.41)	0.15 (0.06-0.26)	0.64 (0.49-0.76)
Sc	$1.0 \cdot 10^{-3}$	10	6.91 (3.76-11.4)	1.16 (0.56-3.31)	3.71 (2.67-4.71)
V	$9 \cdot 10^{-3}$	90	51.9 (31.2-96.3)	10.6 (3.36-45.45)	33.7 (22.1-42.2)
Cr	$8.3 \cdot 10^{-3}$	83	37.8 (22.8-63.2)	5.93 (2.58-46.2)	26.6 (23.0-34.8)
Co	$1.8 \cdot 10^{-3}$	18	6.74 (3.40-11.0)	1.06 (0.24-2.87)	4.33 (2.43-4.34)
Ni	$5.8 \cdot 10^{-3}$	58	14.2 (4.48-28.8)	1.47 (0.68-2.37)	10.9 (4.88-13.8)
Cu	$4.7 \cdot 10^{-3}$	47	9.37 (5.66-17.8)	2.84 (1.06-6.71)	5.61 (3.31-10.7)
Zn	$8.3 \cdot 10^{-3}$	83	29.8 (17.1-56.4)	11.6 (7.64-23.7)	24.4 (18.9-29.5)
Ga	$1.9 \cdot 10^{-3}$	19	7.21 (3.45-11.7)	1.97 (0.52-2.90)	4.40 (4.00-5.20)
As	$1.7 \cdot 10^{-4}$	17	2.94 (1.19-11.4)	0.71 (0.08-2.47)	1.79 (0.91-2.25)
Se	$5 \cdot 10^{-6}$	0.05	< 0.40	< 0.40	< 0.40
Rb	$1.5 \cdot 10^{-2}$	150	56.6 (32.6-61.6)	19.3 (6.70-34.9)	32.2 (27.7-39.2)
Sr	$3.4 \cdot 10^{-2}$	340	195 (118-206)	35.8 (19.3-92.5)	103 (76.7-135)
Y	$2.9 \cdot 10^{-3}$	29	11.4 (8.69-16.9)	2.34 (0.60-6.65)	5.66 (3.70-7.35)
Zr	$1.7 \cdot 10^{-2}$	170	71.0 (54.4-101)	23.2 (7.46-205)	36.6 (25.8-39.3)
Nb	$2 \cdot 10^{-3}$	20	7.52 (6.18-11.5)	3.29 (0.64-19.6)	4.70 (3.45-13.0)
Mo	$1.1 \cdot 10^{-4}$	1.1	0.25 (0.18-0.58)	0.13 (0.07-0.29)	0.27 (0.21-1.12)
Rh	-		< 0.06	< 0.06	< 0.06

Таблица 6.2. Продолжение

1	2	3	4	5	6
Pd	$1.3 \cdot 10^{-6}$	0.013	< 0.07	< 0.07	< 0.07
Ag	$7 \cdot 10^{-6}$	0.07	0.057 (< 0.03-0.08)	0.015 (< 0.03-0.07)	0.063 (0.03-0.15)
Cd	$1.3 \cdot 10^{-5}$	0.13	0.022 (< 0.02-0.11)	< 0.02 (< 0.02-0.12)	0.06 (0.025-0.068)
Sn	$2.5 \cdot 10^{-4}$	2.5	0.62 (0.33-1.11)	0.32 (0.19-1.04)	0.69 (0.67-0.87)
Sb	$5 \cdot 10^{-3}$	50	0.70 (0.30-1.20)	0.25 (0.11-0.53)	0.30 (0.26-1.04)
Te	$1 \cdot 10^{-7}$	0.001	< 0.05	< 0.05	< 0.05
Cs	$3.7 \cdot 10^{-4}$	3.7	1.27 (0.46-2.64)	0.35 (0.21-0.62)	1.46 (0.66-2.34)
Ba	$6.5 \cdot 10^{-2}$	650	600 (451-691)	317 (168-480)	320 (285-433)
La	$2.9 \cdot 10^{-3}$	29	19.6 (11.0-25.0)	4.66 (1.34-33.2)	9.00 (5.88-11.3)
Ce	$7 \cdot 10^{-3}$	70	43.0 (24.8-54.3)	9.90 (2.55-63.0)	19.1 (12.7-25.4)
Pr	$9 \cdot 10^{-4}$	9	4.73 (2.80-5.90)	1.12 (0.30-6.08)	2.20 (1.47-2.76)
Nd	$3.7 \cdot 10^{-3}$	37	18.1 (10.4-22.6)	4.05 (0.93-21.2)	8.25 (5.67-10.8)
Sm	$8 \cdot 10^{-4}$	8	3.39 (1.96-4.44)	0.75 (0.19-3.19)	1.63 (1.10-2.10)
Eu	$1.3 \cdot 10^{-4}$	1.3	0.72 (0.39-0.94)	0.11 (0.03-0.24)	0.35 (0.28-0.44)
Gd	$8 \cdot 10^{-4}$	8	2.85 (1.80-3.80)	0.57 (0.15-2.26)	1.42 (0.95-1.90)
Tb	$4.3 \cdot 10^{-4}$	4.3	0.41 (0.29-0.56)	0.08 (0.02-0.29)	0.21 (0.15-0.27)
Dy	$5 \cdot 10^{-4}$	5	2.29 (1.59-3.11)	0.41 (0.09-1.30)	1.12 (0.81-1.41)
Ho	$1.7 \cdot 10^{-4}$	1.7	0.42 (0.31-0.60)	0.082 (0.02-0.23)	0.22 (0.15-0.27)
Er	$3.3 \cdot 10^{-4}$	3.3	1.21 (0.86-1.76)	0.26 (0.07-0.66)	0.64 (0.44-0.78)
Tm	$2.7 \cdot 10^{-5}$	0.27	0.17 (0.13-0.255)	0.040 (0.011-0.101)	0.096 (0.06-0.115)
Yb	$3.3 \cdot 10^{-5}$	0.33	1.2 (0.85-1.7)	0.28 (0.070-0.74)	0.60 (0.42-0.75)
Lu	$8 \cdot 10^{-5}$	0.8	0.17 (0.13-0.26)	0.045 (0.013-0.12)	0.09 (0.07-0.11)
Hf	$1 \cdot 10^{-4}$	1	2.1 (1.5-2.7)	0.63 (0.22-5.4)	1.0 (0.76-1.1)
Ta	$2.5 \cdot 10^{-4}$	2.5	1.08 (0.62-2.62)	0.34 (0.04-1.06)	0.30 (0.23-0.47)
W	$1.3 \cdot 10^{-4}$	1.3	0.53 (0.39-0.86)	0.18 (0.06-0.58)	0.41 (0.23-0.59)

Таблица 6.2. Окончание

1	2	3	4	5	6
Re	$7 \cdot 10^{-8}$	$7 \cdot 10^{-4}$	< 0.005	< 0.005	< 0.005
Ir	-		< 0.004	< 0.004	< 0.004
Pt	-		< 0.005	< 0.005	< 0.005
Au	$4.3 \cdot 10^{-7}$	$4.3 \cdot 10^{-3}$	< 0.003	< 0.003	< 0.003
Hg	$8.3 \cdot 10^{-6}$	0.083	не обн.	не обн.	не обн.
Tl	$1 \cdot 10^{-4}$	1	0.33 (0.20-0.39)	0.12 (0.05-0.20)	0.18 (0.14-0.20)
Pb	$1.6 \cdot 10^{-3}$	16	14.0 (12.2-18.2)	7.60 (2.30-15.9)	11.8 (10.3-13.2)
Bi	$9 \cdot 10^{-7}$	0.009	0.070 (0.020-0.13)	0.012 (0.009-0.025)	0.080 (0.050-0.090)
Th	$1.3 \cdot 10^{-3}$	13	4.87 (3.27-6.87)	0.91 (0.39-11.6)	2.84 (1.44-3.53)
U	$2.5 \cdot 10^{-4}$	2.5	1.22 (0.78-1.93)	0.29 (0.14-1.45)	0.80 (0.51-2.35)

На основании данных, приведенных в табл. 6.1, 6.2 проведено сравнение содержания определяемых показателей для озер различных природных зон Западной Сибири. Для большей наглядности этого сравнения использовали построение диаграмм, результаты представлены на рис. 6.1 – 6.2.

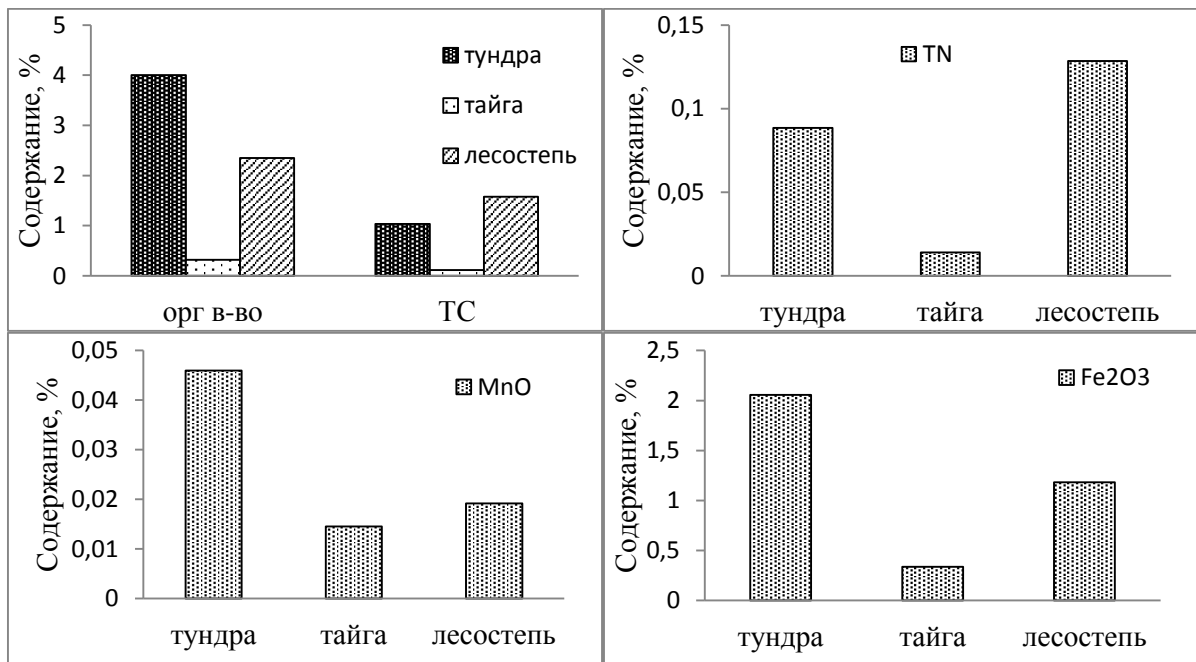


Рис. 6.1. Сравнение содержания органического вещества (по Тюрину), общего углерода, азота и оксидов (MnO, Fe₂O₃) в донных отложениях тундры, тайги и лесостепи ЗС.

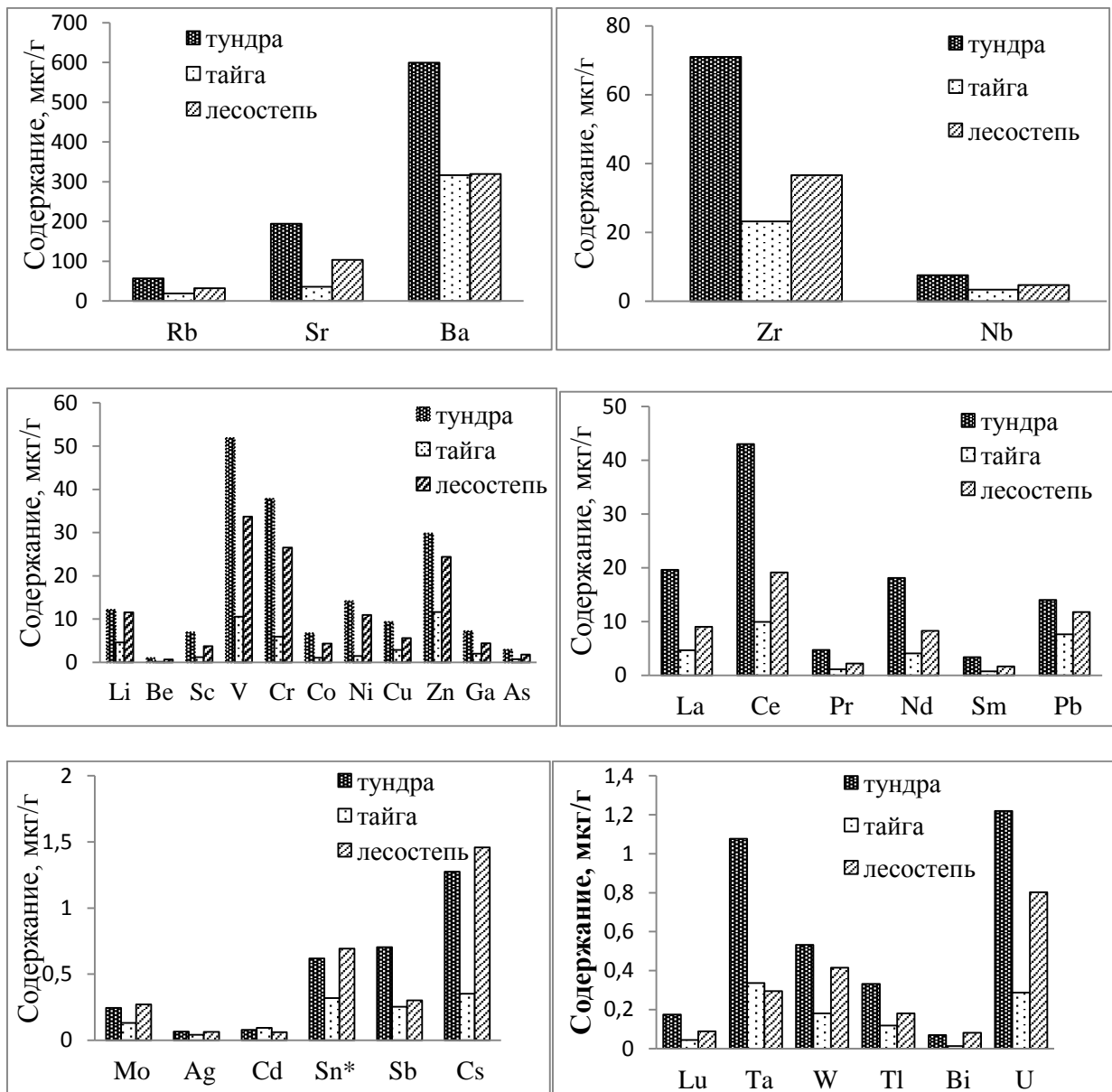


Рис. 6.2. Сравнение содержания микроэлементов в донных отложениях тундры, тайги и лесостепи ЗС.

Для подавляющего большинства приведенных в табл. 6.1, 6.2 элементов характерно самое высокое содержание в донных отложениях тундры, самое низкое – в зоне средней тайги. Исключением являются молибден, олово, цезий, серебро (самое высокое содержание в лесостепных ДО) и кадмий (незначительное повышение содержания в ДО тайги). Согласно данным, приведенным в табл. 6.2 для всех элементов, кроме Bi, Yb, Hf содержание в ДО не превышает их кларка для земной коры (по Виноградову).

В водах озер самые высокие концентрации микроэлементов, по полученным в работе данным, имеют место в озерах южных зон (южная тайга,

лесостепь), для зон тундры и северной, средней тайги, наблюдается плавная изменчивость состава, как правило, различие не столь значительно, как для ДЮ.

Приведенные в табл. 6.1, 6.2 данные получены для озер, удаленных от источников загрязнения и могут быть использованы для сравнения, в качестве фоновых, при анализе современного состояния водоемов Западной Сибири. Как показано в разделе 2.4 данной работы, основными факторами формирования состава вод являются климатические и географические. На состав донных осадков также оказывает влияние природная зональность, состав почв, горных пород соответствующих природных зон, однако, такие факторы как закисление, эвтрофирование, поступление высокогумусных болотных вод, нефтяных углеводородов способны значительно изменить состав верхнего слоя донных отложений [Моисеенко, Гашкина, 2010 и др.]. В частности, поступление органических веществ любой природы, требует расхода кислорода на его окисление, что приводит к изменению окислительно-восстановительного потенциала водоема, способствует растворению оксидов железа и марганца [Усенков, 2007].

Низкое содержание микроэлементов в донных отложениях озер средней тайги может объясняться следующими причинами: горные породы водосбора изначально бедны микроэлементами, высокая кислотность и гумусность вод этой природной зоны способствует выщелачиванию микроэлементов в воду или донные отложения имеют низкую способность к аккумуляции. Для ответа на этот вопрос необходимо сравнение данных для колонок донных отложений, отобранных в различных природных зонах. Соответствующие данные приведены в табл. 6.3, для озер Лонгтибейто (тундра), Халето (Пуровский р-н, лесотундра), Пягунто (Пуровский р-н, северная тайга) и Долгий Сор (южная тайга).

Согласно данным, приведенным в табл. 6.3, для большинства микроэлементов самое высокое содержание на глубине порядка 35-55 см характерно для озер Лонгтибейто и Халето, т.е. озер самых северных

природных зон. Для озера Пягунто (северная тайга) содержание большинства микроэлементов минимально по сравнению с остальными озерами.

Таблица 6.3

Элементный состав нижнего слоя донных отложений озер

	озеро Лонгтибейто	озеро Халето	озеро Пягунто	озеро Долгий Сор
1	2	3	4	5
Глубина, см	47-48	32-33	55-56	56-57
Показатель	%,			
Na ₂ O	0.92	0.35	0.062	0.30
MgO	0.19	0.37	0.017	0.064
Al ₂ O ₃	5.3	4.2	0.65	2.2
P ₂ O ₅ *	0.022	0.026	0.0026	0.0055
Собщ*	0.0069	0.11	0.0077	0.010
K ₂ O	1.7	0.90	0.25	0.57
CaO	0.40	0.30	0.036	0.22
TiO ₂	0.12	0.34	0.10	0.48
MnO	0.010	0.020	0.0027	0.020
Fe ₂ O ₃	0.54	1.3	0.12	0.54
Элемент	мкг/г			
Ba	543	338	143	265
Sr	110	57.3	16.1	52.2
Rb	37.0	29.8	7.4	17.2
Zr	18.7	57.2	12.9	51.7
Ce	17.8	27.1	4.8	11.5
Cr	15.8	25.4	2.6	18.7
V	13.9	30.1	2.7	16.1
La	7.9	13.1	2.1	5.2
Pb	7.8	7.4	2.9	5.9
Zn	7.3	28.3	7.5	8.1
Nd	7.0	11.3	1.9	5.1
Ni	6.2	20.4	< ПО	2.3
Li	5.3	9.8	3.7	3.9
Ga	4.2	4.6	0.76	2.1
Y	4.0	5.5	1.44	3.4
Cu	2.5	6.9	2.5	3.1
Co	2.1	7.5	0.60	1.1
Nb	2.1	4.4	1.7	6.4
Pr	1.8	3.0	0.51	1.3

Таблица 6.3. Окончание				
1	2	3	4	5
Sc	1.8	3.8	0.42	1.4
As	1.5	2.8	0.45	0.16
Th	1.4	3.5	0.52	1.5
Sm	1.3	1.9	0.35	1.0
Gd	1.0	1.5	0.31	0.83
Hf	0.83	1.5	0.38	1.35
Dy	0.78	1.2	0.33	0.67
Cs	0.67	1.6	0.15	0.35
Er	0.44	0.65	0.19	0.42
Be	0.42	0.47	0.067	0.27
Yb	0.41	0.66	0.18	0.42
U	0.38	0.75	0.21	0.43
Sn	0.36	0.53	< ПО	0.36
Eu	0.35	0.36	0.082	0.21
Tl	0.23	0.19	0.047	0.115
Sb	0.20	0.33	0.20	0.33
W	0.18	0.39	0.085	0.40
Tb	0.15	0.23	0.053	0.13
Ho	0.15	0.22	0.060	0.13
Ta	0.14	0.32	0.12	0.59
Mo	0.14	0.31	0.12	0.12
Tm	0.061	0.095	0.028	0.061
Lu	0.058	0.10	0.029	0.063
Bi	0.015	0.065	0.036	0.019
Ag	< ПО	0.12	< ПО	< ПО
Cd	< ПО	0.10	< ПО	< ПО
Au	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО
Hg	< ПО	0.0087	< ПО	< ПО

Согласно этим данным, основной причиной относительно низкого содержания микроэлементов в донных отложениях озер средней тайги, следует считать исходное низкое содержание их в горных породах. Полученные данные являются результатом анализа единичных озер, однако выбор водоемов осуществляли таким образом, чтобы охватить наиболее типичные для данной природной зоны водные объекты.

Полученные в работе данные согласуются с закономерностями формирования почв водосборов Пурской низменности и Сибирских Увалов,

приведенным в работе [Сысо, 2007]. В Пурской низменности на слабо дренируемых водораздельных поверхностях, сформированных суглинистыми слоистыми озерно-аллювиальными и флювиогляциальными отложениями, среди обширных верховых болотных массивов широко распространены глееподзолистые холодные длительно промерзающие почвы. Глееподзолистые почвы северной тайги на Сибирских Увалах изучены Б.А. Смоленцевым [Смоленцев, 2002]. Для них характерно длительное сохранение мерзлоты, сдерживающей внутрипрофильную миграцию вод и растворенных в ней химических элементов, а также суглинистый гранулометрический состав почвообразующих пород.

Зональные подзолистые умеренно холодные, длительно промерзающие почвы представлены подзолами иллювиально-железистыми и другими их родами с иллювиальным горизонтом. Они формируются на хорошо водопроницаемых песчаных и супесчаных почвообразующих породах, поэтому содержат макро- и микроэлементы значительно меньше, чем глееподзолистые почвы. Особенностью глееподзолистых почв Пурской низменности является обогащение их стронцием [Сысо, 2007].

6.2.2. Сравнение среднего содержания микроэлементов с фоновыми значениями для донных отложений тундры и тайги

Для характеристики рассеивания или концентрирования микроэлементов в донных отложениях озер также были использованы данные по их содержанию в колонках, отобранных в озерах различных природных зон ЗС. На рис. 6.3 приведены соотношения средних концентраций микроэлементов в донных отложениях озер тундры ЗС (для 8 озер) с концентрациями этих же микроэлементов для слоя 47-48 см озера Лонгтибейто (Ямало-Ненецкий округ, тундра, координаты 71°03'50.1" с.ш. 70°19'18.5" в.д.). В обработку не включены элементы, содержание которых ниже предела обнаружения.

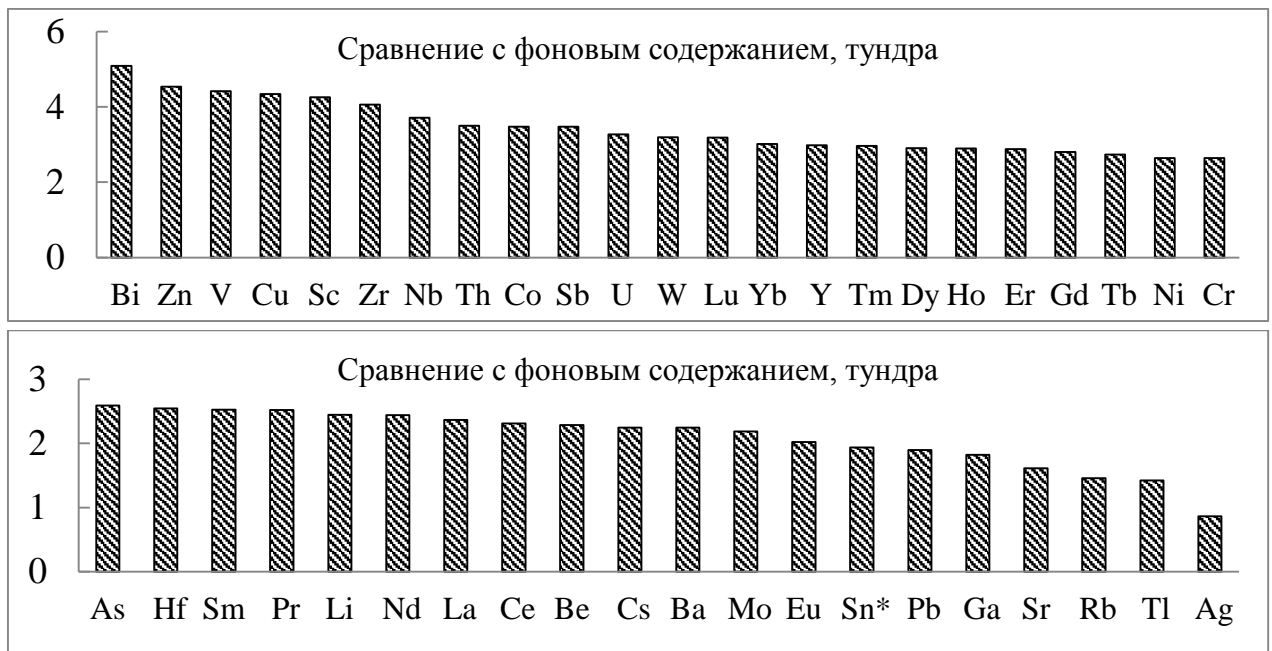


Рис. 6.3. Сравнение среднего содержания микроэлементов донных отложений тундры Западной Сибири (n=8) с фоновым содержанием.

По сравнению с фоновым содержанием концентрации всех микроэлементов, кроме Ag, выше в 1.5-5 раз. Максимальный эффект концентрирования – для элементов Bi, Zn, V, Cu, Sc, Zr, U и др., приведенных в верхней части рис. 6.3. Полученные данные свидетельствуют о протекании процессов накопления этих металлов в верхних слоях донных отложений.

Таким образом, для донных отложений тундровой зоны Западной Сибири превышение кларка установлено только для элементов Bi, Yb, Hf, однако, сравнение с фоновыми содержаниями позволяет констатировать увеличение концентраций микроэлементов в среднем в 2.8 раз.

Для природных зон северной и средней тайги сравнение с фоновыми концентрациями проведено относительно нижнего слоя колонки озера Пягунто (северная тайга, координаты 63°47'34" с.ш., 76°40'11" в.д.; слой 55-56 см).

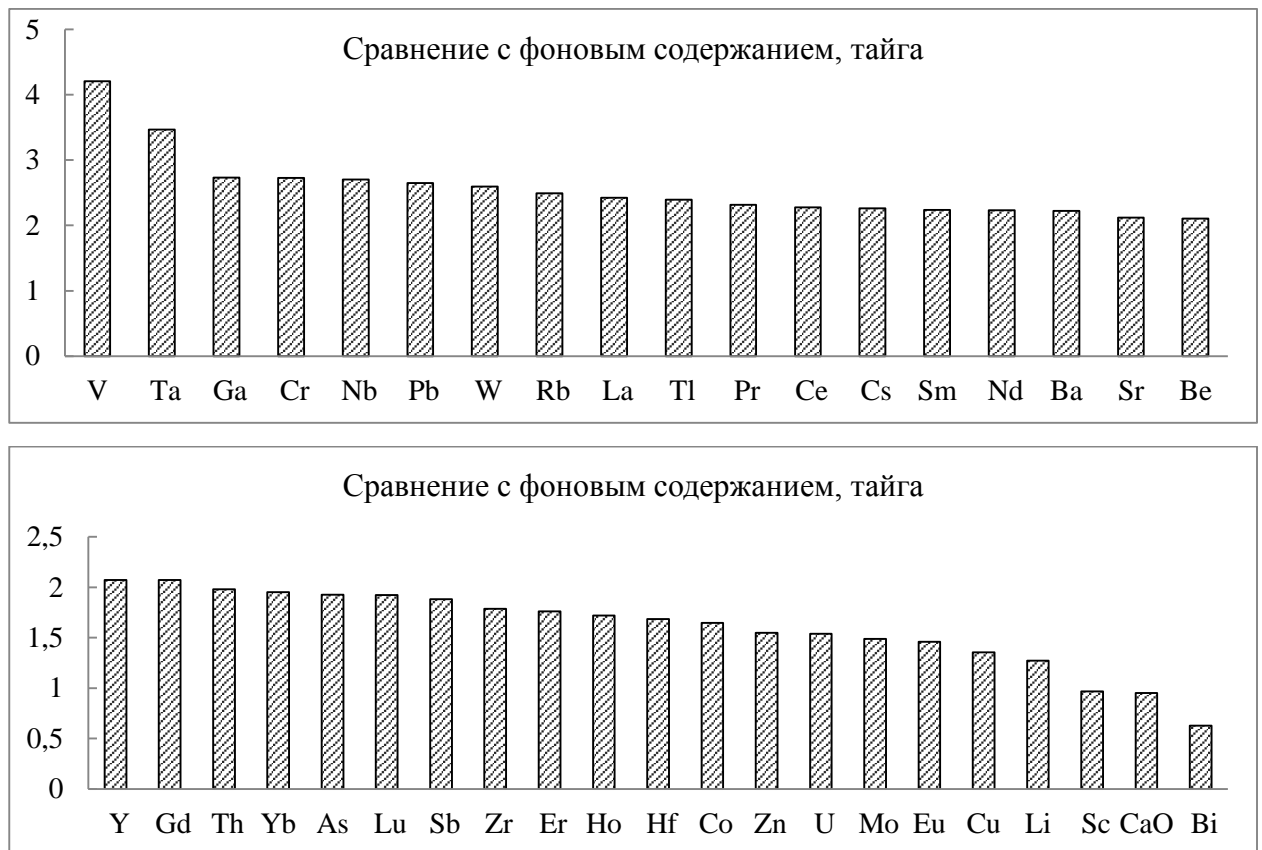


Рис. 6.4. Сравнение среднего содержания микроэлементов донных отложений северной и средней тайги Западной Сибири (n=12) с фоновым содержанием.

По сравнению с фоновым содержанием концентрации всех микроэлементов, кроме Sc, Ca и Bi, выше в 1.2-4.2 раз. Максимальный эффект концентрирования – для элементов V, Ta, Ga и др., приведенных в верхней части рис. 6.4. Определенный интерес представляет распределение Bi, для которого содержание в верхнем слое значительно ниже, чем в породе (соотношение 0.6). Именно для северотаежных озер зафиксировано повышенное содержание этого элемента в водах.

Таким образом, для донных отложений зоны северной и средней тайги Западной Сибири превышение кларка установлено только для одного элемента – Bi. Сравнение с фоновыми содержаниями позволяет констатировать увеличение концентраций микроэлементов в среднем в 2.1 раза.

6.3. Аккумуляция нефтяных углеводородов донными отложениями и оценка коэффициента перегрузки их самоочищающей способности

В условиях интенсивного освоения нефтегазовых ресурсов ЗС ухудшение качества вод возможно не только в водоемах, подверженных антропогенному загрязнению, но и достаточно удаленных от источников загрязнения, что обусловлено вовлечением значительных количеств органических загрязнителей, в том числе нефтяных углеводородов, в глобальный миграционный поток [Паничева и др., 2012]. При соблюдении основных принципов исследования фоновых озер ЗС [Моисеенко и др., 2012], в том числе принципа удаленности от каких либо прямых антропогенных воздействий на озера, единовременности и сезонной сопоставимости результатов, по результатам определения остаточного содержания нефтепродуктов (НП) в пробах воды 127 фоновых озер ЗС было показано, что медианные значения для всех природных зон (от тундры до лесостепи) не превышают ПДК для рыбохозяйственных водоемов, однако для ряда озер тундры и северной тайги наблюдалось превышение ПДК в 7-10 раз [Паничева и др., 2012].

В тех случаях, когда антропогенная нагрузка на озеро невелика и за счет самоочищающей способности обеспечивается низкое остаточное содержание нефтепродуктов в воде, особый интерес представляет оценка уровня загрязнения нефтепродуктами донных отложений. Донные отложения аккумулируют загрязнители, поступающие с водосборов в течение длительного промежутка времени, их можно считать индикатором экологического состояния территории, своеобразным интегральным показателем уровня загрязненности [Московченко, Валеева, 2001, Усенков, 2007].

Для комплексного исследования загрязнения нефтяными углеводородами (нефтепродуктами, НП) были выбраны 22 озера, расположенные в различных природных зонах Западной Сибири, удаленные от источников техногенного влияния (отбор проб 2011 г.). Результаты определения содержания нефтепродуктов ($X_{НП}$) в воде и донных отложениях, органического углерода

($C_{орг}$) элементным анализом в пробах воды и органического вещества (ОВ) по методу Тюрина в пробах донных отложений представлены в табл. 6. 4.

Таблица 6.4

Содержание нефтепродуктов ($X_{нп}$), органического углерода ($C_{орг}$) и органического вещества (ОВ) в пробах воды и донных отложений озер ЗС

№	Природно-зональное положение	ВОДА		ДО			$(X_{нп})_{до}/(X_{нп})_в$
		$X_{нп}$, мг/дм ³	$C_{орг}$, мг/дм ³	$X_{нп}$, мг/кг	ОВ, г/кг	$X_{нп}/ОВ, \%$	
1	2	3	4	5	6	7	8
1	тундра	0.070	4.2	31.0	5.8	0.54	443
2	тундра	0.030	3.5	19.5	3.3	0.60	651
3	тундра	0.050	3.4	10.9	4.1	0.26	218
4	тундра	0.040	2.7	81.0	40.0	0.20	2025
5	тундра	0.020	10.8	80.8	48.6	0.17	4041
6	тундра	0.040	6.9	629.0	95.6	0.66	15725
7	тундра	0.060	6.3	16.1	5.2	0.31	268
8	тундра	0.010	6.6	218.0	83.6	0.26	21800
9	северная тайга	0.040	7.2	50.7	12.0	0.42	1267
10	средняя тайга	0.020	5.2	10.5	2.6	0.40	525
11	средняя тайга	0.021	5.3	9.4	2.3	0.41	450
12	средняя тайга	0.015	13.4	7.4	2.5	0.30	496
13	средняя тайга	0.019	15.0	9.6	2.6	0.38	504
14	средняя тайга	0.019	13.8	10.0	29.9	0.03	1579
15	южная тайга	0.021	13.5	51.9	3.6	1.42	2471
16	южная тайга	0.021	19.8	43.5	3.4	1.29	2071
17	южная тайга	0.036	14.0	11.4	3.0	0.38	318
18	лесостепь	0.018	33.5	350.0	83.2	0.42	19444
19	лесостепь	0.015	27.3	370.0	76.8	0.48	24667
20	лесостепь	0.021	26.5	30.0	23.5	0.13	1429
21	лесостепь	0.035	26.6	27.0	17.1	0.16	771
22	лесостепь	0.024	19.0	79.0	14.6	0.54	3292

С учетом того, что исследовались «фоновые» водоемы, удаленные от источников загрязнения, можно было предположить, что остаточное содержание нефтепродуктов в воде не должно быть большим. Согласно полученным данным (табл. 6.4.), из 22 исследованных озер в 19 вода является относительно чистой – содержание нефтепродуктов $X_{нп} < ПДК$ для рыбохозяйственных водоемов (50 мкг/дм³), 2 озера имеют содержание

нефтепродуктов в воде $X_{НП} > ПДК$ и 1 озеро имеет $X_{НП} = ПДК$. Что касается загрязнения нефтепродуктами донных отложений (грунтов водоемов), то здесь ситуация неоднозначная. Для ДО медиана по содержанию НП равна 30 мг/кг, квартиль (0.75) - 79 мг/кг.

Следует отметить, что проблема ПДК по содержанию нефтепродуктов для ДО, также как и для почв, практически не решена. Поэтому в работе [Рогозина, 2006] предложено оценивать степень нефтяного загрязнения почв по превышению содержания нефтепродуктов над фоновым значением в конкретном районе и на конкретной территории. При этом в частности, указано, что для районов, не ведущих добычу нефти, фоновое содержание НП в почве составляет 40 мг/кг, а для нефтедобывающих районов – 100 мг/кг. Однако для классификации степени нефтяного загрязнения донных отложений обычно используются более жесткие критерии.

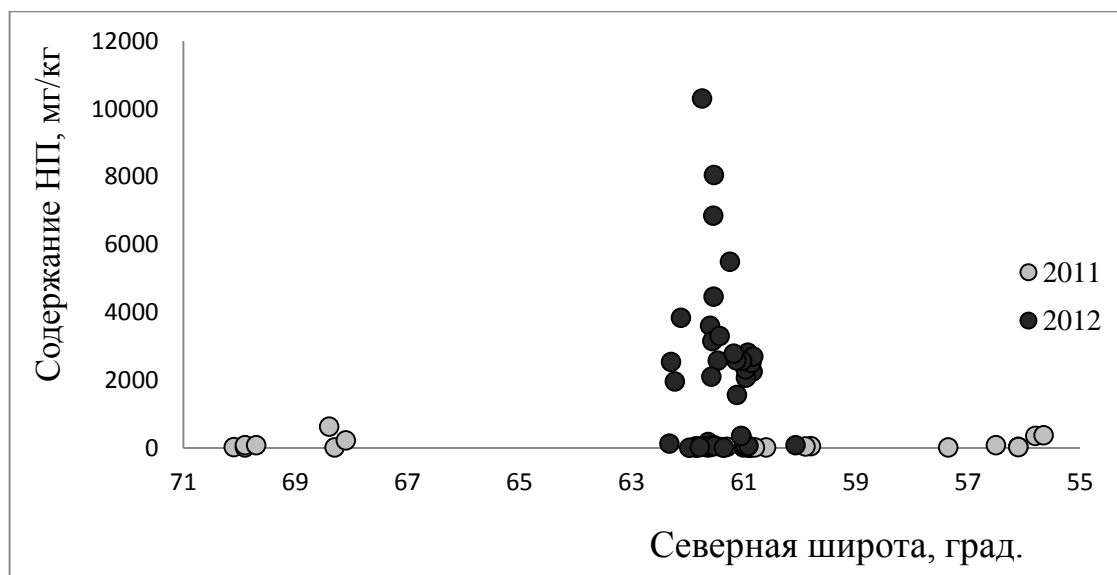
Согласно классификации В.И. Уваровой [Уварова, 1989] по содержанию нефтяных углеводородов (мг/кг сухого грунта) грунты могут быть разделены на: чистые - $0 \div 5.5$, слабо загрязненные - $5.5 \div 25.5$, умеренно загрязненные - $25.6 \div 55.5$, загрязненные - $55.6 \div 205.5$, грязные - $205.6 \div 500$, очень грязные - свыше 500. Если придерживаться этой классификации, то среди 22 проб донных отложений исследованных озер (табл. 6.4) имеются следующие: чистые – 0; слабо загрязненные – 9 (41%); умеренно грязные – 6 (27.3%); загрязненные – 3 (13.6%); грязные – 3 (13.6%); очень грязные – 1 (4.5%).

Как отмечают И.А. Кузнецова и А.Н. Дзюбан [Кузнецова, Дзюбан, 2001], бактериальные сообщества четко выявляют «концентрационную границу» нефтяного загрязнения ДО, ниже которой микробиальные ценозы вода-грунт еще справляются с поступающими в донные отложения углеводородами и стабилизируют ситуацию – 40...60 мг/кг сухого грунта.

Согласно этим данным, из 22 исследованных в 2011 г. проб донных отложений в 7 (31.7%) превышена «концентрационная граница» нефтяного загрязнения (грязные и очень грязные по классификации В.И. Уваровой), хотя

вода в соответствующих этим ДО озерах имеет содержание НП ниже ПДК (табл. 6.4). Следует отметить, что для всех исследованных водоемов содержание нефтепродуктов в ДО существенно превышает содержание нефтепродуктов в воде, при этом соотношение $(X_{НП})_{ДО}/(X_{НП})_В$ варьирует в пределах $218 \div 24667$ (табл. 6.4).

В 2012 были отобраны и проанализированы пробы в 44 озерах Ханты-Мансийского автономного округа (ХМАО), где сосредоточено около 500 нефтегазовых месторождений. Эти озера можно считать условно загрязненными. На рис. 6.5. приведены данные по содержанию нефтепродуктов в донных отложениях всех озер в широтном градиенте.



нефтепродуктов ($X_{\text{НП}}_{\text{ДО}}$) от содержания органического вещества в донных отложениях (рис. 6.6).

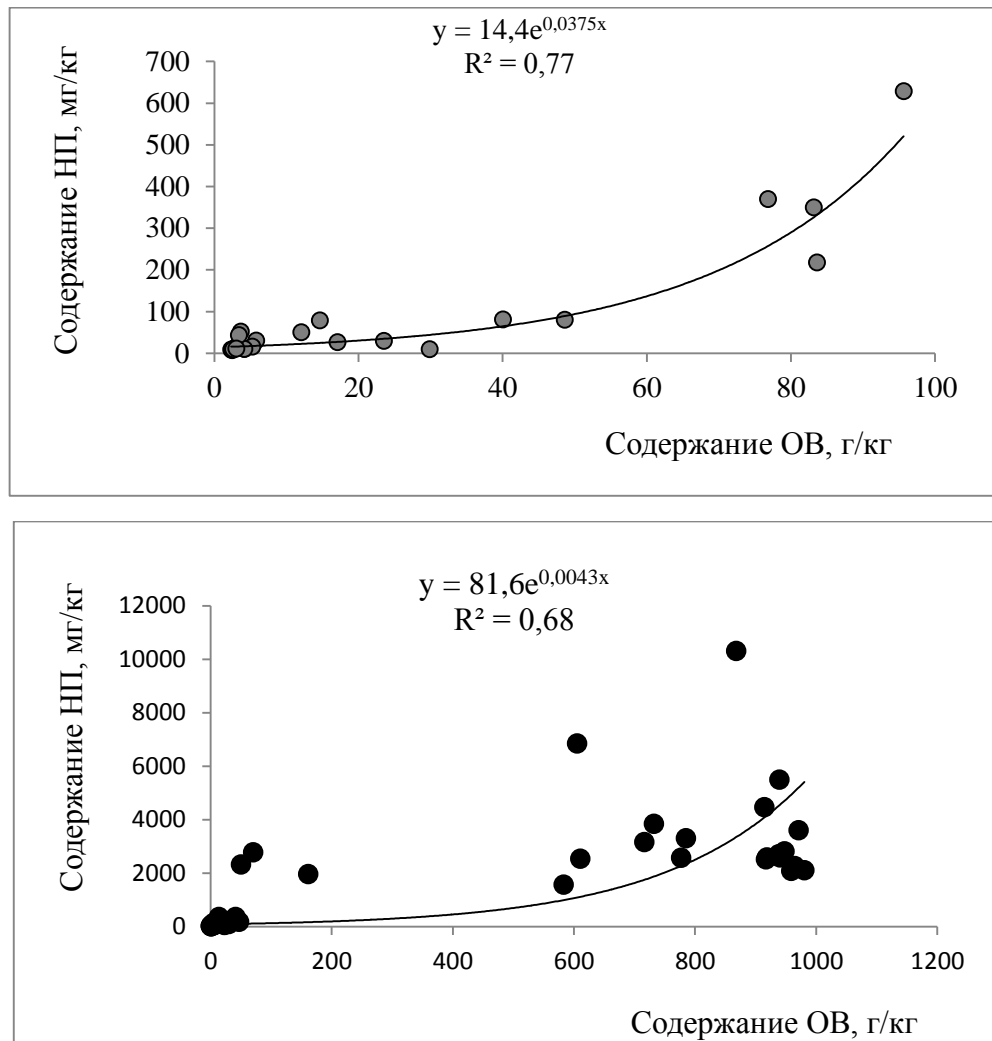


Рис. 6.6. Зависимость содержания НП от содержания ОВ в донных отложениях озер: а) фоновые озера 2011г, б) условно загрязненные озера 2012г

Согласно полученным данным, содержание нефтепродуктов в донных отложениях хорошо коррелирует с содержанием органического вещества. Можно предположить, что сорбция нефтепродуктов в донных отложениях осуществляется преимущественно органическим веществом. Однако механизм такой сорбции не согласуется с механизмом равновесия процессов адсорбции-десорбции молекул нефтепродуктов на границе раздела «вода-донные отложения». Это подтверждается тем, что корреляция данных по содержанию НП в ДО и содержанию НП в воде практически отсутствует ($R^2 = 0.0128$). Корреляция между содержанием НП, приведенном по содержанию ОВ

$(X_{\text{НП}}/O\text{B})_{\text{ДО}}$, в донных отложениях и содержанием нефтепродуктов в воде $(X_{\text{НП}})_{\text{В}}$ невелика ($R^2 = 0.192$). Корреляция данных по содержанию органического вещества (ОВ) в ДО и содержанию органического углерода ($X_{\text{Сорг}}$) в воде также практически отсутствует ($R^2 = 0.0746$).

Это может быть обусловлено тем, что нефтепродукты, поступающие в водоем в результате поверхностного и подземного стока с водосбора, находятся в молекулярно растворенном состоянии в малых количествах из-за низкой растворимости углеводородов в воде. В больших количествах нефтяные углеводороды присутствуют в воде в виде микроэмульсии (при отсутствии видимых капель макроэмульсии и пленок) и в адсорбированном состоянии на поверхности взвешенных твердых частиц, то есть образуют устойчивые коллоидные системы.

В водоеме органическое вещество донных отложений за счет гидрофобных взаимодействий может способствовать седиментации взвешенных частиц вместе с адсорбированными молекулами НП и коалесценции капель микроэмульсии на границе раздела «вода – донные отложения». Однако более эффективным будет процесс соосаждения коллоидных форм нефтепродуктов и малорастворимых гумусовых веществ, образующихся в процессе биохимической трансформации органического вещества в водной фазе водоема. Многолетний процесс одновременного накопления органического вещества и нефтепродуктов на дне водоема позволяет объяснить наличие корреляции между содержанием ОВ и НП в донных отложениях. В этом случае обратный процесс десорбции НП из донных отложений за счет пептизации мелкой фракции частиц твердой фазы и возврата УВ в водную фазу в виде микроэмульсии может происходить только при совершении дополнительной работы, например, при взмучивании донного осадка.

Такой процесс обычно приводит к «вторичному загрязнению» водной фазы при размыве донных отложений в реках, зависит от диаметра частиц ДО

и скоростей речного потока. Однако в малых озерах в относительно статичных условиях преимущественно происходит «захоронение» НП в донных отложениях, где они подвергаются биохимическому разложению, преимущественно на границе фаз «вода – донные отложения», но с существенно меньшей скоростью, чем в объеме водной фазы.

Роль процессов молекулярной десорбции НП из донных отложений в воду возрастает в тех случаях, когда в результате биохимической деградации в воде исчезает коллоидная фракция НП. Дальнейший процесс биотрансформации будет сопровождаться молекулярной десорбцией НП из ДО в воду до насыщения раствора молекулами углеводов. Из этого следует, что даже в случаях самой высокой эффективности процессов самоочищения воды от нефтепродуктов при наличии контакта с донными отложениями, в которых депонируются значительные количества НП, содержание НП в воде не может быть ниже их молекулярной растворимости. Минимальное содержание НП в воде озер различных природных зон ЗС составляет $8\div 13$ мкг/дм³ в пределах погрешности измерений спектральными методами с использованием комбинированной методики [Паничева и др., 2012].

Однако, если эффективность самоочищения (продуктивность) воды достаточно велика, то именно равновесная десорбция НП нефтепродуктов из ДО в воду может стать дополнительным способом самоочищения донных отложений.

4 озера могут быть отнесены к категории чистые и слабозагрязненные. Все остальные – грязные (17 озер) и очень грязные (23 озера). (табл. 6.4).

Полученные данные для исследованных донных отложений 2011 г. представлены на рис. 6.7 (а,б). На рис. 6.7 (а) приведена корреляция между содержанием нефтепродуктов в донных отложениях и содержанием в них органического вещества (по Тюрину), на рис. 6.7 (б) – распределение параметра $P' = (X_{НП}/ОВ, \%)$ в широтном градиенте.

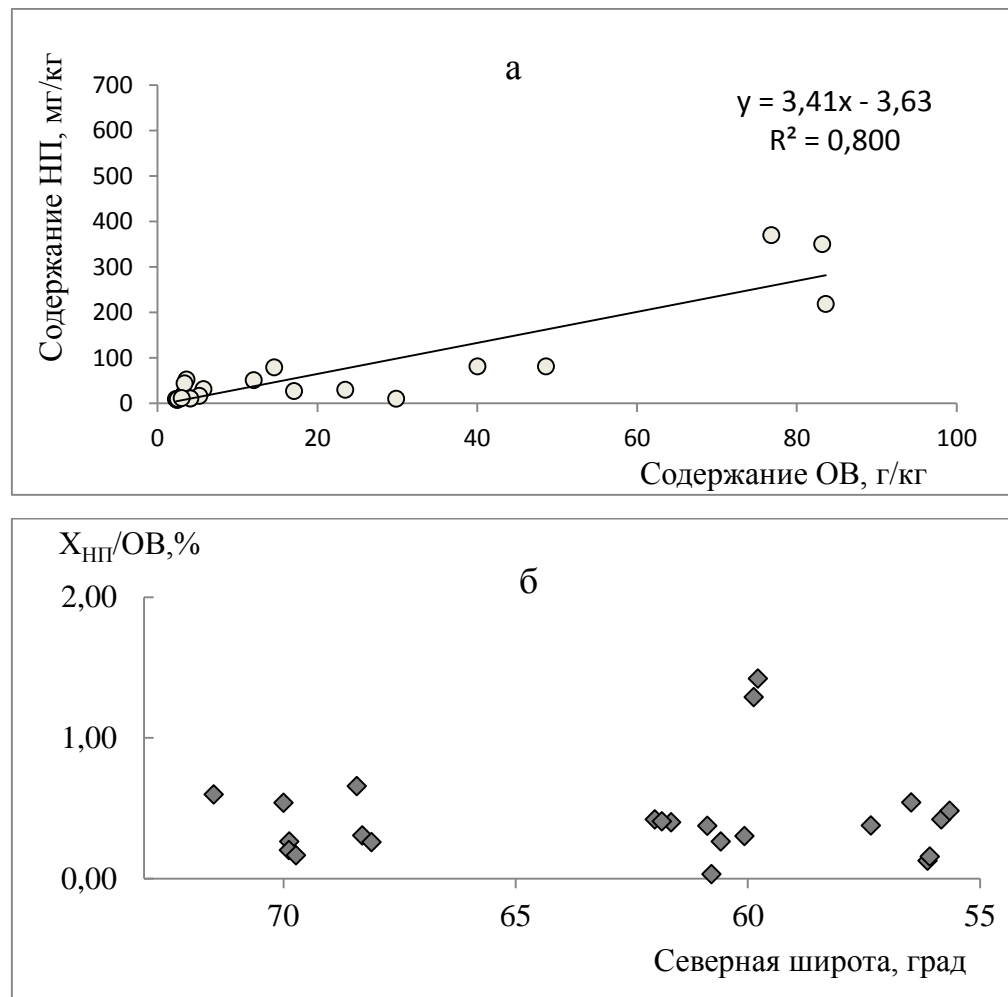


Рис. 6.7. Корреляция содержания НП с содержанием ОВ в ДО озер ЗС (а) и соотношение $X_{НП}/ОВ, \%$ в широтном градиенте (б)

Медиана по значению параметра P' ($X_{НП}/ОВ, \%$) для ДО, представленным на рис. 6.7 (б), составляет 0.38 %. Квартиль (0.25) – 0.26%, квартал (0.75) - 0.55%.

На основании этих данных для ДО озер ЗС можно предложить следующую классификацию по значениям параметра $X_{НП}/ОВ, \%$ (P'):

1. Допустимая перегрузка самоочищающей способности:

$$P' \leq 0.26\% \text{ (50\% из числа исследованных озер).}$$

2. Средняя перегрузка самоочищающей способности:

$$0.26\% < P' \leq 0.55\% \text{ (25\% из числа исследованных озер).}$$

3. Высокая перегрузка самоочищающей способности:

$P' > 0.55\%$ (25% из числа исследованных озер).

Предложенная классификация согласуется с распределением озер по содержанию нефтепродуктов в соответствии с классификацией В.И. Уваровой (1989), если всем образцам ДО в классификации Уваровой приписать среднее содержание $OB = 10$ г/кг (табл. 6.5).

Таблица 6.5

Сопоставление классификаций ДО по относительной перегрузке и уровню загрязнения (при расчете на содержание $OB = 10.0$ г/кг) по [Уварова, 1989]

№	Относительная перегрузка	P' , %	Уровень загрязнения	Содержание нефтепродуктов, мг/кг	Расчет P' , % при $OB = 10$ г/кг
1	Допустимая	≤ 0.26	Чистые	0-5.5	≤ 0.055
			Слабо загрязненные	5.5-25.5	0.055 – 0.255
2	Средняя	0.26 – 0.55	Умеренно загрязненные	25.6-55.5	0.256 – 0.555
3	Высокая	свыше 0.55	Загрязненные	55.6-205.5	0.556 – 2.055
			Грязные	205.6-500	2.056 – 5.00
			Очень грязные	свыше 500	Свыше 5.0

В России в соответствии с (СанПин 2.1.7.1287-03, 2003) ПДК нефтепродуктов в почве считается равной 300 мг/кг. Содержание органического вещества в почвах колеблется от 1–3% (в подзолистых почвах и сероземах) до 8-10% и более (в мощных черноземах). Соответственно ПДК = 300 мг/кг при содержании $OB = 100$ г/кг будет соответствовать $K' = 0.3$ %, т.е. практически допустимой перегрузке и слабозагрязненной почве; при содержании $OB = 10$ г/кг значение $K' = 3$ %, что соответствует высокой перегрузке и грязной почве.

Таким образом, для решения проблемы ПДК для донных отложений и почв целесообразно сначала определиться с критическим коэффициентом

перегрузки системы нефтяным загрязнением, т. е. с критическим значением параметра P' (табл. 6.5). Для почв в качестве критического можно взять значение $P' = 0.55\%$, соответствующее переходу от умеренно загрязненных объектов к загрязненным. Для донных отложений целесообразно выбрать значение $P' = 0.26\%$, которое соответствует переходу от слабо загрязненных к умеренно загрязненным ДО, поскольку к рыбохозяйственным водоемам предъявляются более жесткие требования.

Далее для каждого типа ДО или почвы в зависимости от содержания органического вещества можно рассчитать индивидуальное значение ПДК = $P'_{кр} \cdot \text{ОВ} / 100$. Если содержание нефтепродуктов в объекте окажется выше ПДК, то это будет означать, что данное ДО или почва имеет более высокий коэффициент перегрузки способности к самоочищению: $P' > P'_{кр}$. Такой подход дает универсальный способ определения ПДК для ДО и почв с учетом всех факторов, связанных с природно-климатическими, эколого-географическими условиями и химическим составом объекта.

Для условно загрязненных озер ХМАО (отбор проб 2012) результаты расчета соотношения $X_{НП} / \text{ОВ}$, % приведены на рис. 6.8, в зависимости от содержания органического вещества в донных отложениях.

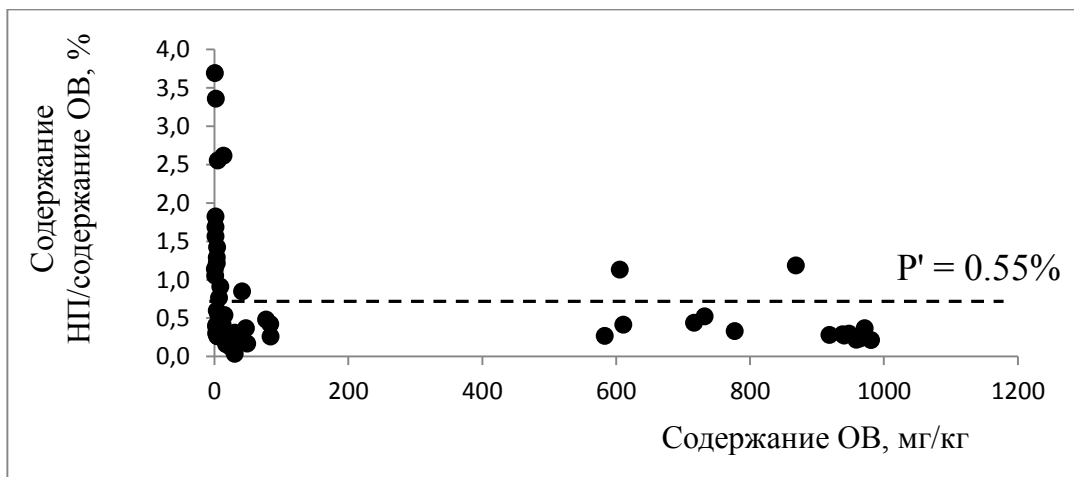


Рис. 6.8. Значение коэффициента перегрузки в зависимости от содержания органического вещества в донных отложениях

Расчет параметра P' ($X_{\text{НП}}/\text{ОВ}$, %) для ДО показал, что значительное число водных объектов испытывает высокую перегрузку в отношении загрязнения нефтепродуктами. На рис. 6.8. пунктирной линией указано значение параметра P' для низкой и средней перегрузки в отношении загрязнения НП. Особенно высокие значения параметра P' характерны для озер с низким содержанием органического вещества в донных отложениях, с низкой способностью к аккумуляции нефтяных углеводородов.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что и фоновые озера Западной Сибири, удаленные от источников загрязнения, и расположенные вблизи объектов нефтедобычи озера, подвержены нефтяным загрязнениям за счет процессов атмосферной и водной (поверхностной, подземной) миграции. При этом первой ступенью очищения природных вод от нефтепродуктов является аккумуляция нефтяных углеводородов донными отложениями. Способность донных отложений к аккумуляции нефтяных углеводородов зависит от содержания в них органического вещества.

Выводы

1. Дана характеристика ионного и микроэлементного состава фоновых озер Западной Сибири от зоны тундры до лесостепи. Корректность полученных данных проверена путем сравнения результатов, полученных с помощью разных методов и по ионному балансу вод. Выявлены доминирующие в различных природных зонах группы озер. Региональной особенностью озер Западной Сибири является высокая кислотность и гумусность вод озер таежной зоны.

2. Сформировано представление о геохимической миграции элементов в природных водах озер Западной Сибири. Проведен сравнительный анализ относительного содержания более 60 микроэлементов по природным зонам, дана характеристика процессов их рассеивания и концентрирования в природных водах. Показано, что воды суши ЗС обогащены элементами Ca, Na, Sr, Re, B, As, Mo, Sb, Cd, Ag, W, Bi, Cu, обеднены Si, Al, Be, K, Ti, Th, Ba.

3. Основными факторами и процессами, определяющими химический состав вод, являются: 1) выщелачивание катионов из морских и континентальных песчано-глинистых отложений Западной Сибири, 2) заболоченность территорий и поступление гумусовых веществ, 3) степень техногенного воздействия нефтегазового комплекса. На территории тундры и тайги состав вод имеет меньше различий, зона лесостепи значительно отличается от всех остальных природных зон Западной Сибири.

4. Буферная емкость природных вод является критерием устойчивости к закислению. Рассчитывается буферная емкость по значениям равновесных концентраций сопряженных кислотно-основных форм природных буферных систем (гидрокарбонатной и гумусовой). Критическое значение суммарной буферной емкости составляет 10-15 мкэкв/дм³. Для расчета буферной емкости необходимо только определение содержания неорганических и органических форм углерода и pH. По результатам определения буферной емкости выявлены

наиболее уязвимые к воздействию кислотных осадков водоемы (около 15% озер средней тайги).

5. Механизм связывания микроэлементов с гумусовыми веществами природных вод определяется полифункциональным строением природных макромолекул гумусовых кислот. Комплексообразующая способность вод составляет примерно $0.8-0.9$ мкэкв/дм³ микроэлементов на 1 мг/дм³ растворенного органического углерода. В кислых водах с гумусовыми кислотами преимущественно связаны ионы железа и алюминия. При условии превышения суммарного содержания микроэлементов над содержанием органического вещества значительное количество других микроэлементов будет находиться в ионной форме.

6. Остаточное содержание нефтяных углеводородов (нефтепродуктов) в воде определяется совокупностью факторов, влияющих на эффективность процессов биохимической трансформации углеводородов в водоеме. Содержание минеральных форм азота оказывает влияние на интенсивность и направление протекания биохимической трансформации углеводородов. Природно-климатические условия северных природных зон благоприятны для процесса гумификации, а южных природных зон – процесса минерализации органических веществ. В озерах диапазона северных и средних широт процесс гумификации преобладает над процессом минерализации, в среднем гумификация - 80%, минерализация – 20%. В озерах диапазона более южных широт процесс минерализации преобладает над процессом гумификации, в среднем гумификация - 30%, минерализация – 70%.

7. Для вод озер Западной Сибири предложена следующая классификация по значениям параметра перегрузки самоочищающей способности P ($C_{\text{НП}}/C_{\text{орг}}, \%$): допустимая перегрузка – $P \leq 0.3\%$; средняя перегрузка – $0.3\% < P \leq 0.5\%$; высокая перегрузка – $P > 0.5\%$.

8. По содержанию нефтяных углеводородов в воде и донных отложениях установлено, что фоновые озера Западной Сибири подвержены

нефтяным загрязнением за счет процессов миграции. Первой ступенью самоочищения природных вод от нефтепродуктов является аккумуляция нефтяных углеводородов донными отложениями. Способность донных отложений к аккумуляции нефтяных углеводородов зависит от содержания в них органического вещества. Предложен критерий перегрузки самоочищающей способности донных отложений P' : допустимая перегрузка: $P' \leq 0.26\%$; средняя перегрузка: $0.26\% < P' \leq 0.55\%$ и высокая перегрузка: $P' > 0.55\%$.

Заключение

В работе выявлены основные закономерности и особенности формирования химического состава природных вод Западной Сибири, миграции и взаимодействия элементов в природных условиях и в условиях воздействия нефтегазового комплекса и трансконтинентальных потоков. Разработаны критерии оценки буферной емкости, комплексообразующей способности и параметра оценки допустимой перегрузки водоемов, как факторов устойчивости к закислению, загрязнению тяжелыми металлами и нефтяными углеводородами.

Список использованных источников

1. Абросимов, А.А. Экология переработки углеводородных систем / А.А. Абросимов. - М: Химия, 2002. – 608 с.
2. Аветов, Н.А. Автоморфные таежные почвы среднеобской низменности / Н.А. Аветов, С.А. Аветян, Е.И. Дорофеева [и др.] // Почвоведение – 2012 - №7 – с.728-734.
3. Аветов, Н.А. Особенности почвообразования и структура почвенного покрова бассейна реки Большой Салым (Западная Сибирь) / Н.А. Аветов, С.Я. Трофимов // Почвоведение. – 2000. – №5. – С. 540-547.
4. Алекин, О.А. Основы гидрохимии / О.А. Алекин. - Л.: Гидрометеиздат, 1970. 444 с.
5. Александрова, Л. Н. Органическое вещество почвы и процессы его трансформации / Л. Н. Александрова. – Л. : Наука, 1980. – 287 с.
6. Алексеева, Т.А. Спектрофлуориметрические методы анализа ароматических углеводородов в природных и техногенных средах / Т.А. Алексеева, Т.А. Теплицкая. - Л.: Гидрометеиздат, 1981. - 215 с.
7. Архипов, С.А. Четвертичный период в Западной Сибири./ С.А. Архипов. Новосибирск: Изд-во «Наука» СО РАН, 1971. С.???
8. Атлас Новосибирской области. Федеральная служба геодезии и картографии России. М.: Роскартография, 2002. – 56 с.
9. Атлас Тюменской области – Москва-Тюмень: Главное управление геодезии и картографии при Совете министров СССР, 1971. – 120 с.
10. Бабушкин, А.Г. Гидрохимический мониторинг поверхностных вод Ханты-15. Мансийского автономного округа – Югры / А. Г. Бабушкин, Д. В. Московченко, С. В. Пикунов. - Новосибирск: Наука, 2007. 152 с.
11. Батоян, В.В. Биогеохимическая оценка состояния природной среды. / В.В. Батоян, В.С. Вшивцев, Н.С. Касимов [и др.]. // Тр. Биогеохимической лаборатории. - М.: Наука, 1990.-Т. 21. - С. 108-125.

12. Батоян, В.В. К исследованию самоочищения поверхностных вод от загрязнения нефтью / В.В. Батоян // Техногенные потоки вещества в ландшафтах и состояние экосистем. - М.: Наука, 1981. С. 128–133.

13. Бачурин, Б.А. Особенности нефтезагрязнения природных геосистем Западной Сибири / Б.А. Бачурин, Л.М. Авербух, Т.Л. Одинцова // Горные науки на рубеже XXI века: Материалы международной конференции. - Екатеринбург: УрОРАН, 1998 - С. 400-408.

14. Безносиков, В.А. Закономерности формирования состава полициклических ароматических углеводородов / В.А. Безносиков, Б.М. Кондратенок, Д.Н. Габов // Вестник ин-та биол. КОМИ НЦ УрО РАН, 2005. - №6. – С. 9-15.

15. Бейтс, Р. Определение pH: теория и практика / Р. Бейтс; пер. с англ. под ред. Б. П. Никольского, М. М. Шульца. - Москва : Химия, 1968. - 398 с.

16. Белецкая, Н.П. Морфометрия озерных систем северной половины Западно-Сибирской равнины / Н.П. Белецкая. Закономерности развития рельефа Северной Азии. Новосибирск: Наука, 1982. С. 73-88.;

17. Браунштейн, А.Е. На путях к познанию реакций и ферментов переноса аминокрупп / А.Е. Браунштейн. Доклад на пленарном заседании III Всесоюзного биохимического съезда. - М., 1974. – 37 с.

18. Бродский, Е.С. Оценка правильности определения нефтепродуктов в воде и почве флуориметрическим методом / Е.С. Бродский, Г.А. Калинкевич, Л.И. Гончаров [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2002. - Т.68, №10. – С. 66-68.

19. Булгаков, Н.Г. Метод сопряженностей между гидробиологическими показателями и численностью промысловых рыб / Н.Г. Булгаков, В.Г. Дубинина, А.П. Левич, А.Т. Терехин // Изв. РАН. Сер. биолог., 1995. № 2. С. 218 -225.

20. Валеева, Э.И. Роль водно-болотных угодий в устойчивом развитии севера Западной Сибири / Э.И. Валеева, Д.В. Московченко. – Тюмень: Изд-во ИПОС СО РАН, 2001. – 229 с.
21. Варшал, Г.М. Геохимическая роль гумусовых кислот в миграции элементов / Г.М. Варшал, Т.К. Велюханова, И.Я. Кощева. В кн. "Гуминовые вещества в биосфере", 1993, под ред. Д.С.Орлова, М.: Наука, с. 97-116.
22. Варшал, Г.М. Изучение органических веществ поверхностных вод и их взаимодействие с ионами металлов / Г.М. Варшал, И.Я. Кощева, И.С. Сироткина И.С. [и др.] // Геохимия, 1979, № 4, с. 598-608.
23. Варшал, Г.М. Изучение химических форм элементов в поверхностных водах / Г.М. Варшал, Т.К. Велюханова, И.Я. Кощева и др. // Журн. анал. химии, 1983, т.38 №9, с. 1590-1599.
24. Васильев А.А. Экологические технологии нефтедобывающих компаний Западной Сибири / А.А. Васильев, Н.И Матвеев, В.Б. Лукиных // ЭКиП: Экология и промышленность России. 2004, №5. С. 16-17.
25. Васильев, В.П. Аналитическая химия. / В.П. Васильев. В 2-х ч. Кн. 1. Титриметрические и гравиметрический методы анализа. 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Дрофа. 2002. 368 с.
26. Вовк, Ц.Л. Распределение ванадия, никеля и хрома в осадочных породах различного возраста / Ц.Л. Вовк // Труды НИИ геологии Арктики. Сб. по геохимии осадочных пород. Вып. 1. 1959. С. 101-105.
27. Водопьянова, С.Г. Морфометрия и морфология озер южных равнин Западной Сибири / С.Г. Водопьянова // Закономерности развития рельефа Северной Азии. Новосибирск: Наука, 1982. С. 62-72.
28. Волков, И.А. Покровные лессовые отложения и палеогеография юго-запада Западной Сибири в плиоцен-четвертичное время / И.А. Волков, В.С. Волкова, И.И. Задкова. Новосибирск: Наука, 1969. – 332 с.

29. Воробейчик, Е.Л. Экологическое нормирование техногенных загрязнений наземных экосистем. / Е.Л. Воробейчик, О.Ф. Садыков, М.Г. Фарафонов. Екатеринбург: УИФ Наука, 1994. 240 с.
30. Воробьев, Б.С. Нефтепродукты в воде и донных отложениях бассейна реки Васюган / Б.С. Воробьев, В.К. Попков // Известия Томского политехнического университета. 2005. Т. 308. № 4. С. 48–50.
31. Гаджиев, И.М. Эволюция почв южной тайги Западной Сибири / И.М. Гаджиев. – Новосибирск: Наука, 1982. – 280 с.
32. Гарновский, А.Д. Жестко-мягкие взаимодействия в координационной химии. / А. Д. Гарновский, А.П. Садименко, О.А. Осипов, Г.В. Цинцадзе. Ростов-на-Дону: РГУ, 1986. - 272 с.
33. География России: Энциклопедический словарь / под редакцией А.П. Горкина. – М.: Российская энциклопедия, 1998. – 800с.
34. Глазовская, М.А. Геохимия природных и техногенных ландшафтов СССР / М.А. Глазовская. – М.: Высшая школа, 1988. – 328 с.
35. Голдовская, Л.Ф. Химия окружающей среды / Л.Ф. Голдовская. – М.: Мир; БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. – 295 с.
36. Годовиков, А.А. Минералогия. / А.А. Годовиков. – М.: Недра, 1983.- 645с.
37. Градобоев, Н.Д. Почвы Омской области/ Н.Д. Градобоев, В.М. Прудникова, И.С. Сметанин. – Омск: Омск. кн. изд-во, 1960. – 374 с.
38. Гуревич, В. И. Прикладная седиментология и геоэкология. / В.И. Гуревич. Ленингр. горн. ин-т им. Г. В. Плеханова. Л., 1990. 64 с.
39. Данченко, Н.Н. Функциональный состав гумусовых кислот: определение и взаимосвязь с реакционной способностью / Наталья Николаевна Данченко. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. МГУ им. М.В. Ломоносова. – М., 1997. – 22 с.

40. Даувальтер, В.А. Подходы к оценке токсичности донных отложений водоемов. / В.А. Даувальтер. Всероссийская конференция «Современные проблемы водной токсикологии» 2002 г., п. Борок, 2002. - С. 24-25.

41. Дину, М.И. Влияние функциональных особенностей гумусовых веществ на формы нахождения металлов в природных водах. / М.И. Дину. - Тюмень: Изд-во ТюмГУ, 2012. 168 с.

42. Дину, М.И. Миграция тяжелых металлов в водах зоны северной тайги / М.И. Дину // Вестник Тюменского Государственного Университета – 2011 - №5 – с.49-55.

43. Дину, М.И. Влияние процессов комплексообразования гумусовых веществ на формы миграции металлов в природных водах зон северной тайги и лесостепи Тюменской области / М.И. Дину, Т.И. Моисеенко, Т.А. Кремлева // Вестник Тюменского государственного университета. 2012а. № 12. С. 71-79.

44. Дорожукова, С.Л. Эколого-геохимические особенности нефтегазодобывающих районов Тюменской области / Светлана Леонидовна Дорожукова. Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. – М., 2004. - 25с.

45. Драгунов, С. С. Химическая характеристика гуминовых кислот и их физиологическая активность / С.С. Драгунов // Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения. – Днепропетровск, 1980. – Т. 7. – С. 5–19.

46. Дюкарев, А.Г. Луговое почвообразование в подтайге Западной Сибири/ А.Г. Дюкарев, Н.Н. Пологова, Е.Я. Мульдеяров // Почвоведение. – 2000. - №9. С. 1064-1069.

47. Евсеев А.В. Эколого-географические особенности природной среды районов Крайнего Севера. / А.В. Евсеев, Т.М. Красовская. Смоленск: Изд. СГУ, 1996. 232 с.

48. Едигарова, И.А. Комплексообразующая способность растворенного органического вещества природных вод / И.А. Едигарова, В.Н. Красюков, И.А. Лапин, А.М. Никаноров // Водные ресурсы.1989.№ 4. С.122.

49. Еникеев, Н. И. Геохимия подземных вод некоторых висмутоносных рудных полей Чаткальских гор в связи с гидрогеохимическими поисками / Н. И. Еникеев. Автореферат дис... канд. геол. мин. наук. - Ташкент, 1974. - 24 с.
50. Еремин, В.В. Основы физической химии / В.В. Еремин, С.И. Каргов, И.А. Успенская, Н.Е. Кузьменко, В.В. Лунин. М: Экзамен, 2005. - 478
51. Жулидов, А.В. Физико-химическое и химическое состояние металлов в природных водах: токсичность для пресноводных организмов / А.В. Жулидов // Экологическое нормирование и моделирование антропогенного воздействия на водные экосистемы. Выпуск 1. Л., Гидрометеиздат, 1988, с. 78-82
52. Журавлева, Л.А. Факторы формирования экстремальных ситуаций в гидрохимическом режиме Днепровско-Бугского лимана / Л.А. Журавлева, П.Н. Линник // Гидробиол. журн. - 1989. - Т.25, No 3. - С. 69 - 73.
53. Знаменщиков, А.Н. Определение структурно-группового состава и общего содержания углеводов в нефтях и нефтяных загрязнениях спектральными методами / Александр Николаевич Знаменщиков. - Дис. ... канд. хим. наук. Тюмень. 2012. – 133с.
54. Израэль, Ю.А. Кислотные дожди. / Ю.А. Израэль [и др.]. - Л.: Гидрометиздат, 1989. - 269 с.
55. Израэль, Ю.А. Экология и контроль состояния природной среды. / Ю.А. Израэль М.: Гидрометеиздат, 1984. 559 с.
56. Илларионов, С.А. Трансформация углеводов нефти в почвах гумидной зоны / Сергей Александрович Илларионов. – Дис. ... д-ра биологических наук, Сыктывкар. 2006. – 424 с.
57. Ильинский, В.В. Гетеротрофный бактериопланктон: Экология и роль в процессах естественного очищения среды от нефтяных загрязнений. / Владимир Викторович Ильинский.- Дис. ... д-ра биол. наук: 03.00.18 . М., 2000. – 603 с.

58. Калинин, В.М. Вода и нефть. (Гидролого-экологические проблемы Тюменского региона) / В.М. Калинин. - Тюмень: Изд-во ТюмГУ, 2010. 244 с.

59. Калинин, В.М. Количественная оценка смыва нефтепродуктов с поверхности замазученных водосборов в речную сеть / В.М. Калинин, Соромотин А.В. // О состоянии окружающей природной среды Ханты-Мансийского округа в 1998 году. Ханты-Мансийск: ГУИПП «Полиграфист», 1999. С. 18–20.

60. Каретин, Л.Н. Почвы Тюменской области. / Л.Н. Каретин. Новосибирск: Наука, 1990. 286 с.

61. Комисаров, И. Д. Структурная схема и моделирование макромолекул гуминовых кислот / И. Д. Комисаров, Л. Ф. Логинов // Тр. Тюмен. СХИ. – 1971 – Т. XIV. С. 10-33

62. Комов, В.Т. Антропогенное загрязнение малых озер Севера европейской России / В.Т. Комов, В.И. Лазарева // Биология внутренних вод. 1997. № 3. С. 5-17.

63. Комов, В.Т. Причины и последствия антропогенного закисления поверхностных вод северного региона на примере сравнительно-лимнологического исследования экосистем озер Дарвинского заповедника / В.Т. Комов, В.И. Лазарева. - В кн. Структура и функционирование экосистем кислотных озер. - СПб.: Наука, 1994. С. 3-30.

64. Комплексное гидрохимическое и биологическое исследование качества вод и состояния водных и околоводных экосистем: Методическое руководство. Часть 1. Полевые исследования / под общ. редакцией Т.И. Моисеенко. Тюмень: Изд-во ТюмГУ, 2011.128 с.

65. Комплексное гидрохимическое и биологическое исследование качества вод и состояния водных и околоводных экосистем: Методическое руководство. Часть 2. Камеральные работы / под общ. редакцией Т.И. Моисеенко. Тюмень: Изд-во ТюмГУ, 2012.304 с.

66. Кондратьев, К.Я. Ключевые аспекты экологической политики. Экодинамика. / К.Я. Кондратьев. // Изв. русск. геогр. общ-ва, 1995. Т. 127, вып. 3. С. 1-10.

67. Кононова, М. М. Органическое вещество почвы, его природа, свойства и методы изучения / М. М. Кононова. – М. : Изд-во АН СССР, 1963. – 314 с.

68. Коронелли, Т.В. и др. Видовая структура углеводородокисляющих бактериоценозов водных экосистем разных климатических зон / Т.В. Коронелли, С.Г. Дермичева, В.В. Ильинский [и др.]. // Микробиология, 1994. Т. 63, № 5. С. 917-922.

69. Кошечева, И.Я. Роль природных органических веществ в транспорте платины и палладия органоминеральными коллоидами / И.Я. Кошечева, О.А. Тютюнник, Д.Н. Чхетия, Л.В. Кригман, И.В. Кубракова // Вестник ОНЗ РАН, том 4, NZ9001, doi:10.2205/2012NZ_ASEMPG, 2012

70. Краткая географическая энциклопедия. – М.: Сов. энциклопедия, 1961, Т. 2. 592 с.

71. Кудрявцев, А.А. Модельная смесь углеводов для ИК-спектрофотометрии и флуориметрии нефтепродуктов / А.А. Кудрявцев, А.Н. Знаменщиков, Волкова С.С. [и др.] // Вестник ТюмГУ, 2011. №5. С.63-70.

72. Кукушкин, Ю.Н. Химия координационных соединений / Ю.Н. Кукушкин. М., Высшая школа, 1985. - 455 с.

73. Лапин, И.А. Влияние гуминовых кислот на поведение тяжелых металлов в эстуарных водах / И.А. Лапин, В.Н. Красюков // Океанология. 1986а. Т. 26. Вып. 4. С. 621 – 627.

74. Лапин, И.А. Роль гумусовых веществ в процессах комплексообразования и миграции металлов в природных водах / И.А. Лапин, В.Н. Красюков // Вод. ресурсы. 1986б. № 1. С. 134–143.

75. Левич, А.П. Метод расчета экологически допустимых уровней воздействия на пресноводные экосистемы / А.П. Левич, А.Т. Терехин // Водн. Ресурсы, 1997. Т. 24, №3. С 328 – 335.

76. Лезин, В.А. Озера Среднего Приобья (комплексная характеристика) / В.А. Лезин, Л.А. Тюлькова. Тюмень: Изд-во ТюмГУ, 1994. 278 с.

77. Лидин, Р.А. Константы неорганических веществ: справочник / Р.А.Лидин, Л. Л. Андреева, В. А. Молочко, под ред. Р.А. Лидина. — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Дрофа, 2006. — 685 с.

78. Лидин, Р. А. Реакции неорганических веществ: справочник / Р.А.Лидин, В. А. Молочко, Л. Л. Андреева, под ред. Р. А. Лидина. — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Дрофа, 2007. — 637 с.

79. Линник, П.Н. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах / П.Н. Линник, Б.И. Набиванец. Л. Гидрометеиздат. 1986. 270 с.

80. Лисс, О.Л. Болотные системы Западной Сибири и их природоохранное значение / О.Л. Лисс, Л.И. Абрамова, Н.А. Аветов и др. / под ред. В.Б. Куваева. – Тула: Гриф и К°, 2001. 584 с.

81. Лозовик, П.А. Гидрохимические особенности поверхностных вод Карелии и их классификация по гидрохимическим показателям. / П.А. Лозовик, О.Ф. Шкиперова, М.Б. Зобков, А.В. Платонов. Труды Карельского научного центра РАН, Петрозаводск, 2006. С. 130-141.

82. Лозовик, П.А. Гидрохимические критерии состояния поверхностных вод гумидной зоны и их устойчивости к антропогенному воздействию. / Петр Александрович Лозовик. Автореферат дис. ... д-ра хим. наук - Москва, 2006а. - 59 с.

83. Лозовик, П.А. Поверхностные воды Калевальского района и территории Костомуши в условиях антропогенного воздействия / П.А. Лозовик, С.Л. Маркканец, А.Л. Морозов. - Петрозаводск: Изд-во КарНЦ РАН. 2001. - 168с.

84. Лозовик, П.А. Процессы трансформации, круговорота и образования веществ в природных водах / П.А. Лозовик, А.В. Рыжаков, А.В. Сабылина // Труды Карельского научного центра РАН – 2011 - №4 – с. 21-28.

85. Лозовик, П.А. Устойчивость водных объектов к закислению в зависимости от их удельного водосбора на примере озер и рек бассейна р. Шуи (Онежской) / П.А. Лозовик // Водные ресурсы, Т.33, № 2. 2006б. С. 188-194.

86. Лозовик, П.А., Поступление химических веществ с атмосферными осадками на территорию Карелии / П.А. Лозовик, И.Ю. Потапова // Водные ресурсы. – 2006. - Т. 33, № 1. - С. 111-118.

87. Лукьяненко, В.И. Общая ихтиотоксикология. / В.И. Лукьяненко. М.: Лег. пищ. пром-ть, 1987. 320 с.

88. Лурье, Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. - М.: Химия, 2000, 290 с.

89. Лурье, Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. 4-ое изд., переработанное и доп. - М.: Химия, 1971. - 456с.

90. Лысак, В.В. Микробиология / В.В. Лысак. Минск: БГУ, 2007.- 426 с.

91. Мамаев, А.Б. Об испарении нефтяных пленок с водной поверхности / А.Б. Мамаев, М.П. Нестерова, А.В. Удовенко // Водные ресурсы. 1991. № 3. С. 192–195.

92. Манихин В.И. Растворенные и подвижные формы тяжелых металлов в донных отложениях пресноводных экосистем. / Манихин В.И., Никаноров А.М. – Спб.: Гидрометеоиздат, 2001. - С. 107- 122.

93. Мартынова, Н. А. Химия почв: органическое вещество почв : учеб.-метод. пособие / Н. А. Мартынова. – Иркутск : Изд-во ИГУ, 2011. – 255 с.

94. Матусевич, В.М. Всероссийский форум гидрогеологов / В.М. Матусевич, С.Л. Шварцев, Б.В. Боровский, А.Р. Курчиков, Л.А. Ковяткина // Геоэкология. Инженерная геология, гидрогеология, геокриология. – 2010. – № 5. – С. 471-473.

95. Матусевич, В.М. Техногенное поле – главный фактор формирования геологической среды / В.М. Матусевич, Л.А. Ковяткина // Геология, поиски и разведка месторождений нефти и газа. Тюмень. Изд-во ТГНГУ №3, 2012. С. 6-13.
96. Матусевич, В.М., Актуальные проблемы нефтегазовой гидрогеологии Западно-Сибирского мегабассейна [Электронный ресурс] / В.М. Матусевич, А.Р. Курчиков, Л.А. Ковяткина // Георесурсы, геоэнергетика, геополитика: Электронный журнал. – 2011. – № 2(4).
97. Михеева, Т.М. Сукцессия видов в фитопланктоне: определяющие факторы / Т.М. Михеева. Минск: Изд-во БГУ им. В.И. Ленина, 1983. 72 с.
98. Моисеенко Т.И. Теоретические основы нормирования антропогенных нагрузок на водоемы Субарктики. Апатиты: Изд-во Кольск. науч. центра РАН, 1997. 261 с.
99. Моисеенко, Т.И. Экотоксикологический подход к оценке качества вод / Т.И. Моисеенко. // Водные ресурсы, 2005 Т. 32. № 4. С. 410-424.
100. Моисеенко, Т.И. Закисление вод и сопряженное поведение элементов химического состава вод / Т.И. Моисеенко // Геохимия. 2005. №10. С.1120-1127.
101. Моисеенко, Т.И. Закисление вод: факторы, механизмы и экологические последствия / Т.И. Моисеенко. - М.: Наука, 2003. 276 с.
102. Моисеенко, Т.И. Зональные особенности закисления озер. / Т.И. Моисеенко, Н.А. Гашкина // Водные ресурсы. 2011, т. 38, №1, с. 45-51.
103. Моисеенко, Т.И. Инактивация токсичных металлов в водах суши гумусовыми веществами. / Т.И. Моисеенко, Л.П. Паничева, М.И. Дину [и др.] // Вестник Тюменского Государственного Университета – 2011 - №5 – с.6-19.
104. Моисеенко, Т.И. Методы исследования химического состава вод малых озер с целью выявления региональных особенностей его формирования./ Т.И. Моисеенко, Л.П. Паничева, С.И. Ларин, О.А. Пологрудова, Л.А. Волкова // Вестник ТюмГУ, 2010. №7. С. 175 – 190.

105. Моисеенко, Т.И. Методы расчета критических нагрузок выпадения кислот на водосборы / Т.И. Моисеенко, Л.П. Паничева, Н.А. Гашкина [и др.] // Вестник ТюмГУ, 2012, №5. с. 20-29.

106. Моисеенко, Т.И. Оценка экологической опасности в условиях загрязнения вод металлами / Т.И. Моисеенко // Водные ресурсы. 1999. Т. 26, № 2. С. 186-197.

107. Моисеенко, Т.И. Рассеянные элементы в поверхностных водах суши: технофильность, биоаккумуляция и экотоксикология / Т.И. Моисеенко, Л.Н. Кудрявцева, Н.А. Гашкина. М.: Наука, 2006. 261 с.

108. Моисеенко, Т.И. Формирование химического состава вод озер в условиях изменений окружающей среды. / Т.И. Моисеенко, Н.А. Гашкина. М.: Наука, 2010. -268 с.

109. Московченко, Д.В. Нефтегазодобыча и окружающая среда: эколого-геохимический анализ Тюменской области / Д.В. Московченко. – Новосибирск: Наука, 1998. – 112 с.

110. Московченко, Д.В. Геохимия ландшафтов Севера Западно-Сибирской равнины: структурно-функциональная организация вещества геосистем и проблемы экодиагностики. / Дмитрий Валерьевич Московченко. Автореферат дисс. ... д-ра геогр. наук, Санкт-Петербург, 2010, 33 с.

111. Мур, Дж. В. Тяжелые металлы в природных водах. Контроль и оценка влияния: пер. с англ. / Дж. В. Мур, С. Рамамурти. - М.: Мир, 1987. 286с.

112. Надиров, Н.К. Новые нефти Казахстана и их использование: Металлы в нефтях / Н.К. Надиров, А.В. Котова, В.Ф. Камьянов и др. Алма-Ата: Наука, 1984. 448 с.

113. Нечаева, Е.Г. Ландшафтно-геохимические черты зональных подразделений долинно-таёжного Обь-Иртышья / Е.Г. Нечаева //География почв и геохимия ландшафтов Сибири. Иркутск: ИГ СО РАН, 1988. С. 3-17.

114. Никаноров, А. М. Справочник по гидрохимии. / А. М. Никаноров. - Л., 1989. – 390с.,

115. Никаноров, А. М. Экологическое нормирование антропогенного воздействия на пресноводные и эстуарные экосистемы. Текст. / А.М. Никаноров // Методология экологического нормирования: Труды всесоюзной конференции. Ч. 1. - Харьков, 1990. - С. 40-41.

116. Нормативы качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения. Утверждены приказом Росрыболовства от 18.01.2010 N 20.

117. О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2005 году / МПР РФ. М., 2006. 499 с.

118. О состоянии окружающей среды и природных ресурсов на территории Ямало-Ненецкого автономного округа ГУ «Ресурсы ЯМАЛА». Салехард, 2005. 160 с.

119. О состоянии окружающей среды Ханты-Мансийского автономного округа Югры в 2006–2007 годах. Информационный бюллетень // [Электрон. издание] / НПЦ «Мониторинг. Ханты-Мансийск, 2008. 117 с.

120. Обзор: О состоянии окружающей природной среды ХМАО в 1999 году. – Ханты-Мансийск: Государственный комитет по охране окружающей среды ХМАО, 1999. 152 с.

121. Оборин, А.А. Нефтезагрязненные биоценозы / А.А. Оборин, В.Т. Хмурчик, С.А. Иларионов, М.Ю.Макарова, А.В. Назаров. – Пермь: УрО РАН; Перм. Гос. Ун-т; Перм. Гос.техн. ун-т, 2008. – 511с.

122. Одинцова, Т.А. Разработка технологии идентификации и мониторинга нефтяных загрязнений: автореф. дис. ... канд. техн. наук / Т.А. Одинцова; Горный ин-т УрО РАН. – Пермь, 2010. – 21 с.

123. Одинцова, Т.А. Эколого-геохимические аспекты трансформации органического вещества нефтезагрязнённых геосистем / Т.А. Одинцова // Моделирование стратегии и процессов освоения георесурсов: Мат-лы междунар. конф. и науч. сессии. – Пермь: Горный институт УрО РАН, 2003. – С. 241-245.

124. Опекунов, А. Ю. Введение в эко-геологию шельфа. / А.Ю. Опекунов, М. А. Холмянский, В. В. Куриленко. СПб. Изд-во СПбГУ. - 2000. 174 с.
125. Орлов, Д. С. Гумусовые кислоты почв / Д. С. Орлов – М. : Изд-во Моск.ун-та, 1974. – 287 с.
126. Орлов, Д. С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации /Д. С. Орлов. – М. : Изд-во МГУ, 1990. – 325 с.
127. Орлов, Д. С. Химия почв / Д. С. Орлов, Л. К. Садовникова, Н. И. Суханова. – М. : Изд-во МГУ, 2005. – 527 с.
128. Орлов, Д. С. Химия почв: учебник / Д. С. Орлов. – М. : Изд-во Моск. ун-та, 1985. – 376 с.
129. Орлов, Д.С. Методы контроля почв, загрязненных нефтепродуктами / Д.С. Орлов, Я.М. Аммосова // Почвенно-экологический мониторинг. М.: МГУ, 1994. С 219-231.
130. Орлов, Д.С. Микроэлементы в почвах и живых организмах / Д.С. Орлов // Соросовский образовательный журнал – 1998 - №1 – С. 61-68.
131. Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн. 1. Общие вопросы. Методы разделения: Учеб. для вузов / Ю.А. Золотов, Е.Н. Прохорова, В.И. Фадеева и др.; под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Высшая школа, 1996. -383 с.
132. Отчет о научном исследовании № 11.G34.31.0036 от «25» ноября 2010 г. (промежуточный – 2 этап) «Качество вод в условиях антропогенных нагрузок и изменения климата в регионах Западной Сибири». Тюмень: ТюмГУ. 2011. - 235 с.
133. Отчет о научном исследовании № 11.G34.31.0036 от «25» ноября 2010 г. (заключительный – 3 этап) «Качество вод в условиях антропогенных нагрузок и изменения климата в регионах Западной Сибири». Тюмень: ТюмГУ. 2012. - 281 с.
134. Паничева, Л.П. Биохимическая трансформация нефтяных углеводов в водах Западной Сибири / Л.П. Паничева., Т.И. Моисеенко,

Т.А. Кремлева [и др.] // Вестник Тюменского государственного университета. — 2012. — № 12. — С. 38-48.

135. Папина, Т.С. Транспорт и особенности распределения тяжелых металлов в ряду: вода – взвешенное вещество – донные отложения речных экосистем: Аналитический обзор / Т.С. Папина. ГПНТБ СО РАН; ИВЭП СО РАН. – Новосибирск, 2001. – 58 с. – (Сер. Экология. Вып. 62).

136. Патин, С.А. Антропогенное воздействие на морскую среду и биоресурсы: Методология оценок / С.А. Патин // Антропогенное воздействие на водные экосистемы. М.: Изд-во МГУ, 2005. С. 32 -60.

137. Патин, С.А. Экологические проблемы освоения нефтегазовых ресурсов морского шельфа. / С.А. Патин. М.: Изд-во ВНИРО, 1997. 340с.

138. Перельман, А.И. Геохимия ландшафтов. / А.И. Перельман. - М.: Высш. шк., 1975. 342 с.

139. Перельман, А.И. Геохимия. / А.И. Перельман. - М.: Высшая школа, 1989 – 528 с.

140. Перминова, И.В. Анализ, классификация и прогноз свойств гуминовых кислот. / Ирина Васильевна Перминова. Дис. ... д-ра хим. наук. - М.:, 2000. – 359с.

141. Петров, А.А. Углеводороды нефти. / А.А. Петров. - М.: Наука.1984. – 264 с.

142. Петров, С.И. Определение нефтепродуктов в объектах окружающей среды (обзор) / С.И. Петров, Т.Н. Тюлягина, П.А. Василенко // Заводская лаборатория, 1998. - Т. 65, №9. – С. 3-19.

143. Пиковский, Ю.И. Науки о Земле. Природные и техногенные потоки углеводородов в окружающей среде. / Ю.И. Пиковский. - М: МГУ, 1993. - 202с.

144. Пирсон, Р. Дж. Жесткие и мягкие кислоты и основания / Р. Дж. Пирсон //Успехи химии. 1971. т. 40. в. 7, с. 1259-82.

145. Покровский, О.С. Микробиологические факторы, контролирующие цикл углерода в термокарстовых водных объектах Западной Сибири. / О.С.

Покровский, Л.С. Широкова, С.Н. Кирпотин. // Вестник Томского государственного университета. Биология. 2012. № 3 (19). С. 199–217.

146. Полуостров Ямал (инженерно-геологический очерк) / Под ред. В.Т. Трофимова, Ю.Б. Баду, В.Г. Кудряшова, Н.Г. Фирсова. М.: Изд-во Московского университета, 1975. 279 с.

147. Попков, В. К. Особенности оценки экологического состояния рек в нефтепромысловых районах / В. К. Попков, Д.С. Воробьев, Л.В. Лукьянцева [и др.] // Экологические, гуманитарные и спортивные аспекты подводной деятельности. Томск: Изд-во Том. гос. ун-та, 1999. С. 106–109.

148. Попов, А. И. Гуминовые вещества: свойства, строение, образование /А. И. Попов; под ред. Е. И. Ермакова. – СПб.: Изд-во С.-Петербур. ун-та, 2004. – 248 с.

149. Посохов, Е.В. Ионный состав природных вод. Генезис и эволюция / Е.В. Посохов. -Л.: Гидрометеиздат, 1985.-254 с.

150. Потапова, И.Ю. Оценка устойчивости водных объектов Карелии к закислению по буферной емкости и кислотонейтрализующей способности / И.Ю. Потапова, П.А. Лозовик // Водная среда Карелии: исследование, использование, охрана. Материалы II республиканской школы-конференции молодых ученых (20–21.02.2006). Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2006. С. 93-98.

151. Почвы Новосибирской области / под ред. Р.В. Ковалева. – Новосибирск: Наука, 1966. – 422 с.

152. Ресурсы поверхностных вод СССР. Т.15. Алтай и Западная Сибирь. Вып.3. Нижний Иртыш и нижняя Обь. Л.: Гидрометеиздат, 1973. 423с.

153. Родюшкин, И.В. Основные закономерности распределения металлов по формам в поверхностных водах Кольского Севера / Илья Владимирович Родюшкин. Дис... канд. геог. наук. С.-Пб.: 1995. 161 с.

154. Садыков, О.Ф. Экологическая экспертиза в условиях Севера / О.Ф. Садыков// Рациональное использование природных ресурсов и охрана окружающей среды. Петрозаводск: Изд. Карел. науч.центра, 1998. С. 42-50.

155. Сафаров, А. М. Особенности локализации нефтяных загрязнений на реках, связанные с последствиями аварий на подводных нефтепроводах / А.М. Сафаров, А.А. Колчина, В.И. Сафарова, Ф.Х. Кудашева // Нефтегазовое дело. 2005. /http://www.ogbus.ru/authors/SafarovAM/SafarovAM_1.pdf.

156. Семчиков, Ю.Д. Высокомолекулярные соединения / Ю.Д. Семчиков. М: Академия, Н. Новгород: НГУ, 2003. – 367 с.

157. Смоленцев, Б.А. Структура почвенного покрова Сибирских Увалов (северотаежная подзона Западной Сибири)/ Б.А. Смоленцев. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2002. – 118 с.

158. Смоляков, Б.С. Проблема кислотных выпадений на севере Западной Сибири / Б.С. Смоляков // Сибирский экологический журнал. 2000. №1 С. 21-30

159. Смоляков, Б.С. Формы меди, кадмия и свинца в пресных водоемах на севере Западной Сибири / Б.С. Смоляков, В.И. Белеванцев, А.П. Рыжих [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития. 1999. Т.7, № 6. С. 575—583.

160. Современная микробиология. Прокариоты: В 2-х томах. Пер. с англ./Под ред. Й. Ленглера, Г. Древса, Г. Шлегеля. М.: Мир, 2005

161. Соколова Т.А. Глинистые минералы в почвах: Учебное пособие./Т.А. Соколова, Т. Я. Дронова, И.И. Толпешта – Тула: Гриф и К, 2005. – 336с.

162. Соромотин, А.В. Экологические последствия различных этапов освоения нефтегазовых месторождений в таежной зоне Тюменской области / А.В. Соромотин // Сибирский экологический журнал, № 6, 2011. С. 813 – 822.

163. Сочава, В.Б. Географические аспекты сибирской тайги / В.Б. Сочава. Новосибирск: Наука, Сибирское отделение, 1980. – 256 с.

164. Страховенко, В.Д. Геохимия донных отложений малых континентальных озер Сибири / Вера Дмитриевна Страховенко. Автореферат дис. ... д-ра геол.-минерал. наук. Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН. Новосибирск, 2011. - 32 с.

165. Страховенко, В.Д. Особенности геохимического состава вод озерных систем с различным типом сапропелевых отложений / В.Д. Страховенко, О.П.

Таран, Ю.С. Восель [и др.] / Современные проблемы геохимии: Материалы Всероссийского совещания (с участием иностранных ученых. – Иркутск: Изд-во Института географии им. В.Б. Сочавы СО РАН, 2012.– Т. 1. С. 249-251.

166. Сысо, А.И. Закономерности распределения химических элементов в почвообразующих породах и почвах Западной Сибири. / А.И. Сысо – Новосибирск: Наука, Сибирское отделение, 2007. – 277 с.

167. Уварова, В. И. Современное состояние качества воды р. Оби в пределах Тюменской области / В. И. Уварова // Вестник экологии, лесоведения и ландшафтоведения. - Тюмень: Изд-во ИПОС СО РАН, 2000. Вып. 1. С. 18–26.

168. Уварова, В.И. Современное состояние уровня загрязненности вод и грунтов Обь-Иртышского бассейна / В.И. Уварова // Сб. науч. тр. ГосНИОРХ, 1989. – Вып. 305. – С. 23-33.

169. Удодов, П.А. Гидрогеохимические поиски в условиях полужакрытых геологических структур Томь-Яйского междуречья / П.А. Удодов, В.М. Матусевич, Н.В. Григорьев. –Томск: Изд-во ТГУ, 1965. –202 с.

170. Усенков, С. М. Природный седиментогенез и техногенез в Ладожском озере. / С. М. Усенков, А. Г. Свешников, В. А. Щербаков. СПб. Изд-во СПбГУ. 1999. -151 с.

171. Хаджиев, С.Н. Микроэлементы в нефтях и продуктах их переработки / С.Н. Хаджиев, М.Я. Шпирт; Ин-т нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН. – М.: Наука, 2012. – 222с.

172. Хатчинсон, Д. Лимнология. Географические, физические и химический характеристики озер / Д. Хатчинсон. М.: изд-во «Прогресс», 1969. 591 с.

173. Хаустов, А.П. Охрана окружающей среды при добыче нефти / А.П. Хаустов, М.М. Редина. - М.: Дело, 2006. 552 с.

174. Хващевская, А.А. Геохимия висмута в природных водах Западной Сибири: Автореф. дис. ... к.г.-м.н.: Спец. 25.00.09 / А.А. Хващевская; [Том. политехн. ун-т]. - Томск: 2003. - 19 с.

175. Химический состав нефтей Западной Сибири. // Отв. ред. Большаков Г.Ф. Новосибирск: СО Наука, 1988. 288 с.
176. Хорн, Р. Морская химия. / Р. Хорн. - М.: Мир, 1972. - 400 с.
177. Хренов, В.Я. Почвы криолитозоны Западной Сибири: физико-химические свойства, геохимия, морфология / В.Я. Хренов. Монография. Новосибирск: Наука. Сибирское отделение, 2011.
178. Хренов, В.Я. Почвы Тюменской области / В.Я. Хренов. Словарь-справочник. - Екатеринбург: УрОРАН, 2002. 156 с.
179. Шварцев, С.Л. Вода как главный фактор глобальной эволюции // Вестник РАН. – 2013. – Т. 83. – № 2. – С. 124-131
180. Шварцев, С.Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза / С.Л. Шварцев. М.: Недра, 1998. - 366 с.
181. Швец, В.М. Органические вещества подземных вод как нефтепоисковые показатели. / В.М. Швец // «Органические вещества и микрофлора подземных вод и их нефтепоисковое значение» Тр. ВСЕГИНГЕО. Тематический сборник. - М., 1970. Выпуск 26. С.6-29
182. Шор, Е.Л. Оценка средних фоновых концентраций нефтепродуктов в почвах и поверхностных водах нефтяных месторождений Нижневартовского района / Е.Л. Шор, А.Г. Хуршудов // Исследования эколого–географических проблем природопользования для обеспечения территориальной организации и устойчивости развития нефтегазовых регионов России. - Нижневартовск: НГПИ, ХМРО РАЕН, ИОА СО РАН, 2000. С. 147–148.
183. Шумилова, Е.В. Терригенно-минералогические провинции четвертичных пород Западно-Сибирской низменности и некоторые закономерности их формирования / Е.В. Шумилова, В.Л. Николаев // Труды Ин-та геол. и геофиз. СО РАН. – Новосибирск, 1963. – Вып. 44. С. 146-151.
184. Щукин, Е.Д. Коллоидная химия / Е.Д. Щукин, А.В. Перцов, Е.А. Амелина. М: МГУ, 1982. – 352с.
185. url: <http://micro.moy.su/publ>.

Список использованных зарубежных источников

1. AMAP, – 2004. AMAP Assessment – 2002: Persistent Organic Pollutants in the Arctic. Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP), Oslo, Norway. – 310 p.
2. Borg, H., Jonsson, P. Large-scale metal distribution in Baltic Sea sediments. *Mar. Poll. Bull.* 1996. 32 (1): P. 8-21.
3. Brakke, D.F. The relative importance of acidity sources for humic lakes in Norway / D.F. Brakke, A. Henriksen, A.S. Norton // *Nature*, V. 329. 1987. P. 432-434.
4. Bunzl K., Schmidt W., Sanson B. Kinetics of ion exchange in soil organic matter, adsorption and desorption of Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} and Ca^{2+} by peat // *Soil Sci.* – 1976. V.27. – p. 32-41.
5. Caceci, M.S., Moulin, V. Investigation of humic acid samples from different sources by photon correlation spectroscopy // *Humic Substances in the Aquatic and Terrestrial Environment.* – 1991. – Vol. 33. – pp. 94–104.
6. Cadmium in Ferstilizers. Risks to Human Health and the Environment. // Ministry of Agriculture and Forestry. Publications of the Ministry of Agriculture and Forestry 9. 1997.
7. Cairns J.Jr., Pratt J.R. Functional testing of aquatic biota for estimating hazards of chemicals. Philadelphia, 1989. 242 p.
8. Cameron R.S., Thornton B.K., Swift R.S., Posner A.M. Molecular weight and shape of humic acid from sedimentation and diffusion measurements on fractionated extracts. // *J. Soil Sci.* – 1972. – Vol. 23. – No. 4. – pp. 394-408.
9. Campanella L.E., Cardarelli T., Ferri B. et al. Evaluation of heavy metals speciation in an urban sludge. Part 1. Batch method; Part 2. Column method // *Sci. Total Environ.* - 1987. - Vol. 61. - P. 217 - 234.

10. Campbell P.G.C. Interactions between trace metals and aquatic organisms: a critique of the free-ion activity model. In: Tessier, A., Turner, D.R. (Eds.), *Metal speciation and bioavailability in aquatic systems*. John Wiley and sons Ltd, Chichester. 1995. UK. P. 45-102.
11. Canadian acid rain assessment / (ed. Jeffries D.S.) Toronto: Minister of Canada Environment, Vol. 3. 1997. 113 p.
12. Critical Loads and Critical Limit Valus /Eds. H. Raitio, T. Kilponen. Helsinki (Finland): Northern Council Ministry, 1994. 192 p.
13. Campbell, C.W. Atmospheric deposition of sulphur and nitrogen species in United Kingdom / C.W. Campbell, D.S. Lee // *Freshwater Biology*, V. 36. 1996. P. 151-167.
14. Engebretson, R., R.von Wandruszka. Microorganization in dissolved humic acids // *Environmental Science and Technology*. – 1994. – Vol. 28. – pp. 1934–1941.
15. Evans C.D, Monteith D.T, Fowler D., Cape J.N., Brayshaw S. Hydrochloric Acid: An Overlooked Driver of Environmental Change. *Environmental Science and Technology*. 2011; 45:1887-1894.
16. Evans, C. D. Long-term variability in the deposition of marine ions at west coast sites in the UK Acid Waters Monitoring Network: impacts on surface water chemistry and significance for trend determination / C.D. Evans, T. Monteith, R. Harriman. - *Sci. Tot. Environ*, 2001, V 265. P. 115–129.
17. Evans, C.D., Monteith, D.T., Reynolds, B., Clark, J.M. Buffering of recovery from acidification by organic acids. *Sci. Total Environ*, 404, 2008. P. 316-325.
18. Figura, P. McDuffie, B., Determination of labilities of soluble trace metal species in aqueous environmental samples by anodic stripping voltammetry and chelex column and batch methods, *Analytical Chemistry*, 1980, 52, 1433-1438.

19. Flaig, W. Effects of the microorganisms on the transformation of lignin to humic substances / W. Flaig, // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 1964. – Vol. 28. – P. 1523.
20. Florence, T.M. The speciation of trace elements in waters// *Talanta.* 1982. V. 5. P. 345–364.
21. Florence, T.M. Trace metal species in fresh waters//*Water Res.* 1977. V. 11. № 3. P. 681 – 687.
22. Forstner, U., Wittmann, G. T. W. *Metal Pollution in the Aquatic Environment*, Berlin; New York: Springer-Verlag, 1979. 486 p.
23. Galloway, J.N. Acid deposition: perspectives in time and space / J.N. Galloway // *Water, Air and Soil Pollut.*, V.85. 1995. P.15-24.
24. Glebko, L. I. A Semi-micro Method for the Determination of Quinoid Groups in Humic Acids / L. I. Glebko, J. U. Ulkina, O. B. Maximov // *Microchimica Acta [Wien]*. – Springer-Verlag, 1970. – P. 1247–1254.
25. Graedel, T.E. Global emission inventories of acid-related compounds / T.E. Graedel, C.M. Benkovitz, W.C. Keene [et al.] // *Water, Air and Soil Pollut.*, V. 85.1995. P. 25-36.
26. Hakanson, L., Jansson, M. *Principles of lake sedimentology* / L. Hakanson, M. Jansson. - Berlin : Springer-Verlag, 1983.-316 p
27. Heath, A.G. *Water pollution and fish physiology.* London. Lewis Publishers. 2002. 506 p.
28. Heider, J. Anaerobic bacterial metabolism of hydrocarbons / J. Heider, A.M. Spormann, H.R. Beller [et al.] // *FEMS Microbiology Reviews*, 1999. - V. 22. - P. 459-473.
29. Henriksen, A. Critical Loads of Acidity for Surface Waters – Can the ANClimit Be Considered Variable / A. Henriksen, M. Porsch, H. Hulberg, L. Lien // *Water, Air and Soil Pollut.*, 1995. V. 85. P. 2419-2424.

30. Henriksen, A. Northern European Lake Survey, 1995. Finland, Norway, Sweden, Denmark, Russian Kola, Russian Karelia, Scotland and Wales / A. Henriksen, B.L. Skjelvåle, T. Moiseenko [et al.] // *AMBIO*, V. 27. 1998. P. 80-91.
31. Henriksen, A., Kamari, L., Posch M., Wilander A. Critical Loads of Acidity: Nordic Surface Waters // *AMBIO*, 1992. V.21. P. 356-363.
32. Hizal J., Apak R. Modeling of cadmium (II) adsorption on kaolinite-based clay minerals in the absence and presence of humic acid // *Applied Clay Science*. – 2006a. – Vol. 32. – Iss. 3-4. pp. – 232-244.
33. Hizal, J., Apak R. Modeling of copper (II) and lead (II) adsorption on kaolinite-based clay minerals individually and in the presence of humic acid // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2006b. – Vol. 295. – pp. 1-13.
34. Hokanson, L. Water pollution - criteria to rank threats and risks to aquatic ecosystem. Stockholm: Swedish Environmental Protection Agency, Inform. 1992. 103 p.
35. Horowitz, A., Elrick, K. The relation of stream sediment surface area, grain size, and composition to trace element chemistry/ *Appl. Geochem.* – 1987. – 451 p.
36. Hutchinson G.F. A Treatise of Limnology. V. 2. Introduction to lake biology and limnoplankton. New York: Wiley, 1967. 115 p.
37. Johnson, R.K., Angeler, D.G. Tracing recovery under changing climate: response of phytoplankton and invertebrate assemblages to decreased acidification. *J. N. Am. Benthol. Soc.*, 2010, 1472-1490.
38. Jonasson I. Geochemistry of sediment/water interactions of metals, including observations on availability// Shear H., Watson A. (Eds.) *The fluvial transport of sediment-associated nutrients and contaminants*. – Winsor, Ontario, 1977. P. 255-271.
39. Kernan M., Battarbee, R.W., Curtis, C.J., Monteith, D.T., Shilland, E.M. (Eds.). 2010. UK acid waters monitoring network 20-year interpretative report. Environmental Change Research Centre, UCL, London, UK. 465 pp.

40. Klapper H. Control of eutrophication in inland water. Chichester: Ellis Horwood, 1991. 299 p.
41. Kleikemper, J. Activity- and diversity of sulfate-reducing bacteria in a petroleum hydrocarbon-contaminated aquifer / J. Kleikemper, M.H. Schroth., W.V. Sigler [et al.] // *Appl. Environ. Microbiol.*, 2002. - V.68, №4. - P. 1516-1523.
42. Kowalik, R.A., Cooper, D.M., Evans, C.M., Ormerod, S.J. 2007. Acid episodes retard the biological recovery of upland British streams from acidification. *Glob. Change Biol.*, 13, 2439-2452.
43. Kramer, J.R. Cronan C.S., DePinto J.V., Hemond H.F., Perdue E.M., Visser S. Organic acids and acidification of surface waters / J.R. Kramer, C.S. Cronan, J.V. DePinto [et al.] // *Acidic Deposition Committee, Utility Air Regulatory Group, USA.* 1989. 41 p.
44. Lacoul, P., Freedman, B., Clair, T. 2011. Effects of acidification on aquatic biota in Atlantic Canada. *Environ. Rev.*, 19, 429-460.
45. Maillard, L. Formation de matières humiques par action de polypeptides sur sucres // *Comp. Rend. Acad. Sci.* – 1913. – Vol. 156. – P. 1554–1556.
46. Mantoura R.F.C., Dickson A., Riley J.P. The complexation of metals with humic materials in natural waters. // *Estuar. Coastal Mar. Sci.* 1978. V. 6. P. 387-408.
47. McGeer J.C., Szebedinszky C., McDonald D.G. et al.. The role of dissolved organic carbon in moderating the bioavailability and toxicity of Cu to rainbow trout during chronic waterborne exposure. // *Comparative Biochemistry and Physiology. Part C* 2002. 133. P. 147-160.
48. McKnight, D. M. Morel, F. M. Copper complexation by siderophores from filamentous blue-green algae. *Limnol. Oceanogr.* 1980. 25 (1), 62-71.
49. Moiseenko, T. I. et al. Aquatic Geochemistry of Small Lakes: Effects of Environment Changes / T. I. Moiseenko, N. A. Gashkina, M. I. Dinu, T. A. Kremleva, and V. Yu. Khoroshavin // *Geochemistry International*, 2013, Vol. 51, No. 13, pp. 1031–1148.

50. Moiseenko, T.I. Acidification and Critical Loads in Surface Waters: Kola, Northern Russia / T.I. Moiseenko // *AMBIO*, V. 23, 1994. P. 418-424.
51. Nenonen, M. Report on acidification in the arctic countries: Man-made Acidification in a World of Natural Extremes / M. Nenonen // *The State of the Arctic Environment*. Rovaniemi, Finland. 1991. P.7-81.
52. OECD: Eutrophication of Waters. Monitoring, Assessment and Control. OECD, 1982 Paris. 154 p.
53. Oliver B.G., Thurmann E.M., Malcom R.L. The Contribution of Humic Substances to the Acidity of Natural Waters // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1983. P. 2031-2035.
54. Österberg, R Lindovist, I., Mortensen K. Particle Size of Humic Acid // *Soil Sci Soc Am J.* – 1993. – Vol. 57. – pp. 283–285.
55. Paxeus N. and Wedborg M. Acid-Base Properties of Aquatic Fulvic Acid. *Analytica Chimica Acta*, 169 (1985) 87-98 Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam - Printed in The Netherlands.
56. Prairie, Y.T. Carbocentric limnology: looking back, looking forward // *Canadian J. Fisheries Aquatic Sciences*. 2008. Vol. 65. P. 543–548.
57. Rashid M. Adsorption of metal on sedimentary and peat humic acids // *Chemical Geology*. – 1974 – V. 13. – p. 115-123.
58. Ripo, M.E., Huttunen J.T., Naumov A.V. et al. Release of CO₂ and CH₄ from small wetlands lakes in Western Siberia // *Tellus*. 2007. Vol. 59B. P. 788–796.
59. Saxby J. Metal-organic chemistry of the geochemical cycle // *Reviews of Pure Applied Chemistry*. 1969. – V. 19 p/ 131-150.
60. Scheffer F., Ulrich B. *Humus und Humusdungung* Enke Verlag.- Stuttgart.-1960.- S. 27-33.
61. Skjelkvåle, B.L. Recovery from Acidification in European Surface Waters: A View to the Future / B.L. Skjelkvåle, Ch. Evans , Th. Larssen [et al.] // *AMBIO*, 2003, V. 32 P. 170-175.

62. Sobek, S., Algesten G., Bergstrom A.-K. et al. The catchment and climate regulation of pCO₂ in boreal lakes // *Global Change Biology*. 2003. Vol. 9. P. 630–641.
63. Stoddard, J. L., Traaen, T. S., and Skjelkvale, B. L. Assessment of nitrogen leaching ICP-Waters sites (Europe and North America). *Water Air And Soil Pollution* 2001, 130 :781-786
64. Sullivan, T.J. *Aquatic Effect of Acid Deposition* / T.J. Sullivan - Lewis Publishers. Boca Buton, Fl. 2001. 540p.
65. Swanson W. et al. Metal sorption by northwest Florida humate//U.S/ Geological Survey Professional Paper 550 C/1966. P 174-177.
66. The 15 year report: Acidification of Surface Water in Europe and North America; 6. Trends, biological recovery and heavy metals. NIVA-Report SNO 4208/2004. ICP Water report 52/2004. ISBN 82-577-3827-1. 115 p.
67. Tilman D, Kilham S.S., Kilham P. Phytoplankton community ecology: the role of limiting nutrients // *Ann. Rev. Ecol. Syst.*, 1982. V. 13. P. 349–372.
68. Tsutsuki, K., Kuwatsuka K. Molecular size distribution of humic acids as affected by the ionic strength and the degree of humificationand // *Soil Sci. Plant Nutr.* – 1984. – Vol. 30. – pp. 151–162.
69. Turekian K.K., Wedepohl K.H. Distribution of elements in some major inits of the earth's crust // *Bull. Geol. Soc. Am.* 1961.V. 72. 175 p.
70. Vollenweider, R.A. Advances in defining critical loading levels for phosphorous in lake eutrophication / R.A. Vollenweider // *Met. Ins. Ital. Jdrobion*, 1979. V. 33. Ch. 8, 9. P. 53-83.
71. Wathne B.M., Mosello R. *Qualiti Control of the Chemical Data*. Norwegian Institute for Water Research, Oslo. C.N.R. Istituto Italiano di Idrobiologia, Pallanza. 1998.
72. <http://www.klevyi.ru/library/New-man/ecologia.htm>).

Список нормативных документов

1. Гигиенические нормативы ГН 2.1.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. – 2003. (Постановление Главного государственного санитарного врача РФ от 30 апреля 2003 г. N 78 "О введении в действие ГН 2.1.5.1315-03")
2. Гигиенические нормативы химических веществ в окружающей среде. 3-е изд., доп. и перераб. / Под ред. Ю.А. Рахманина, В.В. Семеновой, А.В. Москвина. – СПб.: НПО «Профессионал», 2007. – 768 с.
3. ГОСТ 17.1.4.01-80. Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к методам определения нефтепродуктов в природных и сточных водах. – М.: Изд-во стандартов, 2010. – 2 с.
4. ГОСТ 26213-91. Методы определения органического вещества.
5. ГОСТ Р 52963-2008. (ИСО 9963-1:1994, ИСО 9963-2:1994) Методы определения щелочности и массовой концентрации карбонатов и гидрокарбонатов.
6. ГОСТ Р 52769 – 2007. Вода. Методы определения цветности.
7. Инструкция по определению и возмещению вреда (ущерба), причиненного в результате деградации, загрязнения и захламления земель. Госкомитет РФ по охране окружающей среды. Госкомитет РФ по ресурсам и землеустройству. - М.: 1998. - 35 с.
8. МВИ 223.0192/01.00258/2010. Методика измерений массовых концентраций ионов лития, натрия, аммония, калия, магния, кальция, стронция и бария в питьевых, природных, минеральных, бутилированных, водопроводных, сточных и технологических водах и водных вытяжках методом ионной хроматографии.
9. МУК 4.1.1262-03. Методы контроля. Химические факторы. Измерение массовой концентрации нефтепродуктов флуориметрическим

методом в пробах питьевой воды и воды поверхностных и подземных источников водопользования. – М., 2003. – 28 с.

10. Нормативы качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения. Утверждены приказом Росрыболовства от 18.01.2010 N 20.

11. ПНД Ф 14.1:2:4.128-98. Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах природной, питьевой и сточной воды флуориметрическим методом на анализаторе жидкости “Флуорат-02”. / НПФ “Люмэкс”. – М., 2007. – 17 с.

12. ПНД 14.2:4.176-2000 Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовых концентраций анионов (хлоридов, сульфатов, нитратов, бромидов и йодидов) в природных и питьевых водах методом ионной хроматографии

13. ПНД Ф 14.1:2.106-Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации фосфора общего в пробах природных и очищенных сточных вод фотометрическим методом после окисления персульфатом

14. ПНД Ф 14.1:2:3:4. 121-97. Методика выполнения измерений рН в водах потенциометрическим методом (издание 2004 г.).

15. ПНД Ф 14.1:2:4.131-98. Ионная хроматография Методика выполнения измерения массовых концентраций ионов нитритов, нитратов, хлоридов, фторидов, сульфатов, фосфатов в пробах питьевой, природной и сточной воды методом ионной хроматографии.

16. ПНД Ф 14.1:2:4.132-98. (издание 2008 г.). , Методика выполнения измерения массовых концентраций ионов натрия, калия, магния, кальция, бария и аммония в пробах питьевой, природной и сточной воды методом ионной хроматографии.

17. ПНД Ф 14.1:2:4.139-98 (издание 2010 г.) Методика измерений массовых концентраций кобальта, никеля, меди, цинка, хрома, марганца,

железа и серебра, кадмия и свинца в пробах питьевых, природных и сточной водах методом атомно-абсорбционной спектрометрии.

18. ПНД Ф 14.1:2:4.140-98. (издание 2007 г.) Методика выполнения измерения массовых концентраций бериллия, ванадия, висмута, кадмия, кобальта, меди, молибдена, мышьяка, никеля, олова, свинца, селена, серебра, сурьмы и хрома в питьевых, природных и сточной водах методом атомно-абсорбционной спектрометрии (AAS).

19. ПНД Ф 14.1:2:4.168-2000. Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах питьевых, природных и сточных вод методом ИК-спектрометрии с использованием концентратомера КН-2. / ПЭП «Сибэкоприбор», Новосибирский институт органической химии. – М., 2004. – 24 с.

20. ПНД Ф 14.1:2:4.50-96 (издание 2011 г.) Методика измерений массовой концентрации общего железа в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой.

21. ПНД Ф 16.1:2.2.22-98. Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в почвах и донных отложениях методом ИК-спектрометрии. – М., 2005. – 21 с.

22. ПНД Ф 16.1:2.2.22-98. Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в почвах и донных отложениях методом ИК-спектрометрии. – М., 2005. – 21 с.

23. ПНД Ф 16.1:2.21-98. Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в пробах почв и грунтов флуориметрическим методом с использованием анализатора жидкости “Флюорат-02”./ НПФ “Люмэкс”. – 2007. - 21 с.

24. ПНД Ф 16.1:2.2.22-98 (издание 2005 г.) Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в минеральных, органогенных, органо-минеральных почвах и донных отложениях методом ИК-спектрометрии

25. ПНДФ 16.2.2:2.3:3.33-02 (издание 2005 г.) Методика выполнения измерений водородного показателя рН твердых и жидких отходов производства и потребления, осадков, шламов, активного ила, донных отложений потенциометрическим методом.

26. РД 52.18.575-96. Определение валового содержания нефтепродуктов в пробах почвы методом инфракрасной спектроскопии. Методика выполнения измерений. / НПО "Тайфун". - СПб: Гидрометеиздат, 1999. – 11 с.

27. РД 52.24.387-2006. Методика выполнения измерений содержания фосфора общего в пробах природных и очищенных сточных вод фотометрическим методом после окисления персульфатом.

28. РД 52.24.432 – 2005. Массовая концентрация кремния в поверхностных водах суши. Методика выполнения измерений фотометрическим методом в виде синей (восстановленной) формы молибдодокремниевой кислоты.

29. РД 52.24.493-2006. Массовая концентрация гидрокарбонатов и величина щелочности поверхностных вод суши и очищенных сточных вод. Методика выполнения измерений титриметрическим методом. – Ростов-на-Дону: Государственное учреждение «Гидрохимический институт», 2006.

30. РД 52.24.495-2005. Водородный показатель и удельная электрическая проводимость вод. Методика выполнения измерений электрометрическим методом.

31. Руководство по гидробиологическому мониторингу пресноводных экосистем / Под ред. В.А. Абакумова. – СПб.: Гидрометеиздат, 1992. – 318 с.

32. СанПиН 2.1.7.1287-03. Санитарно-эпидемиологические требования к качеству почвы, 2003.

