



ВОДНЫЕ РЕСУРСЫ

Журнал освещает теоретические и прикладные проблемы изучения природных вод: формирование водных ресурсов и управление ими, динамику водной среды, качество и охрану вод, гидрохимические и гидроэкологические процессы в водных объектах.



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Том 51, номер 1, 2024

Водные ресурсы и режим водных объектов

Измерение стволового сокодвижения как инструмент оценки транспирации в исследованиях водного баланса речного бассейна

Т. С. Губарева, С. Ю. Лупаков, В. В. Шамов, Б. И. Гарцман 3

Гидрофизические процессы

Турбулентная вязкость и гидравлическое сопротивление в приливных устьях рек

А. М. Алабян, Е. Д. Панченко 18

Гидрохимия, гидробиология, экологические аспекты

Содержание фтора в водах р. Лены с 1995 по 2021 г.

А. В. Савенко, В. С. Савенко, В. А. Ефимов 29

Загрязнение нефтепродуктами реки Камчатки

И. П. Блоков, Е. А. Васильева 33

Геоэкологические и гидрохимические особенности бассейна р. Аккем (Горный Алтай)

Е. В. Бородина 45

Многомерный статистический анализ в оценке токсичности поверхностных вод Волжских водохранилищ (на основе результатов биотестирования и химического анализа)

Р. А. Ложкина, Д. Г. Селезнев, И. И. Томилина, М. В. Гапеева 61

Влияние гидрологических условий разных участков крупного равнинного водохранилища на структуру планктона и сестона в целом

С. В. Быкова, М. В. Уманская, Н. Г. Тарасова, О. В. Мухортова, М. Ю. Горбунов, Е. С. Краснова 72

Трансформация углеводородов в донных осадках после аварийного разлива дизельного топлива в Норильске

Ю. С. Глянцева, И. А. Немировская 85

Геохимическая характеристика вод родников южной части городского округа Балашиха (Московская область)

О. А. Липатникова, Т. Н. Лубкова, Д. А. Яблонская, Л. А. Дмитриева 101

Чувствительность лабораторных тест-организмов к бихромату калия в природной воде р. Москвы

*Е. В. Оганесова, Т. А. Самойлов, Е. С. Дмитриева, Л. А. Духова,
В. В. Трофимова, С. Ю. Кладити* 115

Элементный состав водорослей рода *Spirogyra* (Zygnematales, Charophyta) литорали оз. Байкал

Н. Н. Куликова, Е. П. Чебыкин, Е. А. Волкова, О. А. Тимошкин, А. Н. Сутурин 125

ИЗМЕРЕНИЕ СТВОЛОВОГО СОКОДВИЖЕНИЯ КАК ИНСТРУМЕНТ ОЦЕНКИ ТРАНСПИРАЦИИ В ИССЛЕДОВАНИЯХ ВОДНОГО БАЛАНСА РЕЧНОГО БАССЕЙНА¹

© 2024 г. Т. С. Губарева^{a, b, *}, С. Ю. Лупаков^b, В. В. Шамов^b, Б. И. Гарцман^{a, b}

^a Институт водных проблем РАН, Москва, 119333 Россия

^b Тихоокеанский институт географии ДВО РАН, Владивосток, 690041 Россия

*e-mail: tgubareva@bk.ru

Поступила в редакцию 19.09.2022 г.

После доработки 01.02.2023 г.

Принята к публикации 01.06.2023 г.

Приведены результаты инструментальных измерений стволового сокодвижения с помощью датчиков сокодвижения (“sap-flowmeters”) в стволах пихты белокорой (*Abies nephrolepis*), анализ основных факторов процесса транспорта влаги в стволах деревьев и результаты моделирования часовых серий расходов ксилемного потока. Анализ факторов выполнен методом главных компонент, а воспроизведение индивидуальных серий ксилемного расхода — на основе модели множественной линейной регрессии. Оцененный объем транспортируемого потока влаги в экземплярах пихты в 2020 г. за вегетационный период в зависимости от диаметра дерева составил от 1720 до 5620 л, а среднесуточные скорости сокодвижения в ксилеме — от 0.3 до 1.0 см/ч. На основе регрессионного анализа установлена оптимальная структура эмпирической модели, которая включает в себя два предиктора — температуру и влажность воздуха. По калибровочным выборкам для каждого дерева определены эмпирические коэффициенты регрессионных уравнений. Результаты проверки на достаточно длинных тестируемых выборках показали, что модельные серии ксилемного расхода по полной выборке (с мая по октябрь) для трех экспериментальных деревьев из четырех достаточно близки к измеренным: коэффициент корреляции составляет 0.79–0.88, коэффициент Нэша–Сатклиффа — 0.62–0.85. Качество моделирования существенно улучшается в случае использования выборок по отдельным месяцам: коэффициент корреляции — 0.87–0.94, коэффициент Нэша–Сатклиффа — 0.73–0.97.

Ключевые слова: стволовое сокодвижение, ксилемный расход, транспирация, *Abies nephrolepis*, регрессионный анализ, гидрологическое моделирование.

DOI: 10.31857/S0321059624010018 EDN: EEROMF

ВВЕДЕНИЕ

Водный баланс речного бассейна определяется соотношением атмосферных осадков, речного стока и суммарного испарения. Первые два элемента достаточно надежно фиксируются инструментально, в отличие от испарения и его составляющих (транспирация растительным покровом, испарения с почвы и водной поверхности). Количественная оценка испарения — фундаментальная задача на стыке различных научных дисциплин. Получение соответствующих надежных данных при этом составляет пробле-

му, на данный момент далекую от полного решения.

В практике при калибровке гидрологических моделей потери влаги на испарение обычно задаются с помощью расчетных методов, что приводит к неопределенностям величин их параметров, а также отражается на конечных оценках стока и водного баланса в целом. Верификация методов расчета испарения и его составляющих часто затруднена, поскольку соответствующие наблюдения проводятся редко, а качество получаемых данных может быть невысоким.

В лесных ландшафтах в межпаводочные периоды эвапотранспирация становится основной гидрологической функцией малого речного бассейна [2, 9]. Это отчетливо проявляется в суточной динамике стока, которая обычно находится

¹ Часть работы, связанная с анализом данных, выполнена в рамках Государственного задания ИВП РАН (тема FMWZ-2022-0001).

Часть работы, связанная с выполнением мониторинга стволового сокодвижения, выполнена в рамках темы 122020900184-5 ТИГ ДВО РАН, а также при финансовой поддержке РФФИ (проект 19-05-00326).

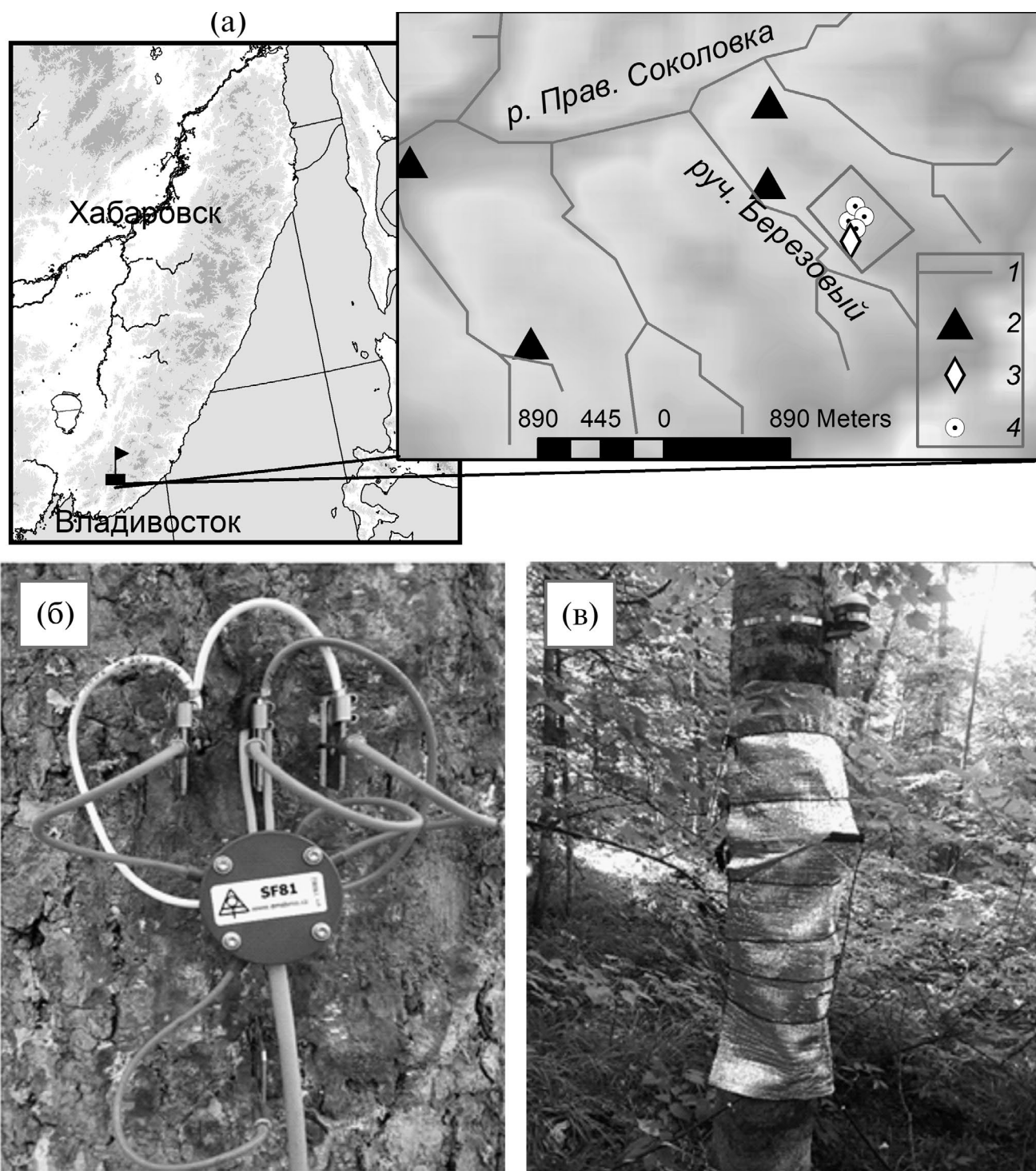


Рис. 1. Мониторинговая сеть водосбора руч. Березового: а – картосхема водосбора и размещение пунктов наблюдений; б – установленные в стволе sapflow-датчики; в – внешний вид измерительной системы. 1 – речная сеть, 2 – метеостанции, 3 – почвенный датчик, 4 – измеряемые деревья.

Таблица 1. Основные характеристики деревьев

№ дерева	Высота, м	Обхват L , см	Диаметр на уровне груди DBH , см	Толщина коры и флоэмы B , см	Площадь сечения водопроводящей ткани S_q , см ²
400	20	138.4	44.1	0.80	1415
205	13	66.1	21.0	0.60	303
105	17	72.0	22.9	0.65	367
109	17	71.0	22.6	0.75	350

в противофазе с колебаниями температуры воздуха. Такую динамику можно связать с интенсивностью физиологического испарения, на которое, по некоторым оценкам, приходится до 80–90% суммарного [15, 19]. Следовательно, информации о транспирации может быть достаточно для первичной оценки суммарного испарения с поверхности водосбора.

К настоящему времени развитая методическая база позволяет с высоким временным разрешением измерять характеристики потоков влаги в ксилеме (ксилемный поток – “sap flow”) в стволах деревьев [10, 11, 13, 14, 18]. На ее основе созданы различные варианты измерительных приборов, в которых подаваемое тепло применяется в качестве трассера. Трассерный метод положен в основу большинства измерительных систем, а существенные различия – в математических средствах обработки получаемых сигналов [23, 25]. Даже относительно простые методы мониторинга теплового потока в стволе дерева [13] эффективны для оценки движения влаги и ее потребления деревом [24].

В России специальные исследования стволового сокодвижения для оценки транспирации не имеют систематического характера [1, 4, 5, 20], а их объем весьма мал. На Дальнем Востоке РФ дефицит таких наблюдений особенно заметен [16], хотя оценки физиологического испарения в речных бассейнах необходимы для уточнения компонентов приповерхностного влагооборота в условиях муссонного климата. С целью привлечения данных о стволовом сокодвижении для исследований водного баланса бассейнов и гидрологического моделирования с 2019 г. организован его инструментальный мониторинг [3] на малом экспериментальном бассейне в верховьях р. Уссури (Приморский край, РФ). Данные наблюдений в 2020 г. за транспортом влаги в четырех стволах пихты белокорой (*Abies nephrolepis*)

являются предметом анализа при исследовании процесса транспирации в типичных ландшафтах южной дальневосточной тайги.

В задачи исследования входили анализ основных факторов процесса транспорта влаги в стволах деревьев и адаптация модели множественной линейной регрессии для воспроизведения индивидуальных серий ксилемного расхода по метеорологическим данным. Успешное их решение позволит определить оптимальную структуру статистической модели транспирации, которая могла бы представлять основу методики оценки объемов транспирации с водосбора, а также блока испарения в составе гидрологических моделей.

ОБЪЕКТЫ И КОМПЛЕКС НАБЛЮДЕНИЙ

Инструментальный мониторинг стволового сокодвижения и метеорологических параметров выполнялся на водосборе руч. Березового с мая по октябрь 2020 г. (рис. 1а). Объекты исследования – четыре взрослых экземпляра пихты белокорой (*Abies nephrolepis*) (рис. 1в; табл. 1), произрастающих на пробной площади в средней части склона западной экспозиции с уклонами поверхности ~22° на высоте ~780 м абс. [7, 21]. Расстояние между деревьями 10–15 м. Видовой состав древесной растительности типичен для южной тайги и в основном представлен пихтой белокорой (*Abies nephrolepis*) ~32%, елью аянской (*Picea ajanensis*) ~22%, кедром корейским (*Pinus koraiensis*) ~10%, черемухой Максимовича (*Cerasus maximowiczii*) ~12% и другими менее распространенными видами. В верхний ярус лесного покрова на склонах выходят преимущественно пихта, ель, кедр, липа. Наибольшее распространение здесь получили горнолесные бурые почвы, отличающиеся высокой пористостью, каменистостью, влагопроницаемостью и выраженным промывным режимом.

Для мониторинга стволового сокодвижения применялась измерительная система “EMS81” (Брно, Чехия), принцип измерения которой основан на методе теплового баланса участка дерева (Tissue Heat Balance (HB)) [11]. Основной принцип метода заключается в регистрации теплового потока, необходимого для поддержания постоянной разности температуры нагреваемого и не нагреваемого участков ствола в основной водопроводящей ткани – ксилеме, по которой происходит восходящее сокодвижение. Для этого на высоте ~1.3 м от поверхности земли в ствол дерева внедрялись три пластинчатых электрода на расстоянии 2 см друг от друга (параллельно), четвертый электрод (без нагрева) располагался на 10 см ниже (рис. 16). Совместно с электродами устанавливались термопары из медно-константанового сплава. Работа системы контролировалась электронным блоком “Microset 8X”, также выполняющим роль накопителя данных. С интервалом 2 мин проводились измерения интенсивности стволового сокодвижения Q_{tree} (кг/ч), которые усреднялись и регистрировались каждые 10 мин. Параллельно с помощью дендрометров “DR26E” (“EMS”, Чехия) измерялся обхват дерева L (см) с временным разрешением 10 мин.

Наблюдения за количеством осадков X (мм), температурой T_a (°C) и влажностью H (%) воздуха, скоростью ветра vW (м/с), солнечной радиацией SR (ватт/км²) проводились с помощью трех автоматических метеостанций “WS-GP1” (“Delta-T”, Великобритания). Объемная влажность почвы SWC (доли) на глубине 10 и 20 см контролировалась с помощью двух зондов “SM-100” (“Spectrum”, США), а температура почвы ST_{15} (°C) на глубине 15 см – датчиком “LM 34/8” (“EMS”, Чехия). Все метеорологические характеристики измерялись с 10-минутным интервалом. Дефицит насыщения водяного пара VPD (кПа) рассчитывался стандартным методом с учетом измеренных температуры и относительной влажности воздуха [12].

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Основной принцип метода теплового баланса участка дерева ТНВ, разрабатываемого с 1973 г. [11], заключается в регистрации теплового потока в заболони при ее внутреннем на-

греве. Заболонь – внешняя, наиболее молодая часть ксилемы, по которой преимущественно происходит восходящее сокодвижение. Три стальных электрода, ограничивающих участок ствола, в котором проводится измерение потока, проводят в ксилему электрический ток. Пространство вокруг электродов нагревается, при этом часть энергии нагрева рассеивается в окружающую среду благодаря теплопроводности ткани, а остальная часть уносится ксилемным потоком.

Тепловой баланс участка дерева представляется выражением [11]

$$P = Q\Delta Tc_w + \Delta T\lambda, \quad (1)$$

где P – входной тепловой поток, Вт; Q – массовый расход потока влаги через сечение измерительного сектора, кг/с; ΔT – разница температуры между нагретым и не нагретым участками древесины, К; c_w – удельная теплоемкость воды, Дж/(кг К); λ – коэффициент тепловых потерь, Вт/К.

Удельный массовый расход влаги в рассматриваемом сечении на 1 см окружности ствола Qw (кг/(с см)) выражается так:

$$Qw = Q / l, \quad (2)$$

l – ширина участка нагрева ствола, см. Способ расчета Qw основан на измерении теплового потока P , необходимого для поддержания заданной пользователем постоянной разности температуры ΔT , с учетом (1) и (2):

$$Qw = \frac{P}{\Delta Tc_w l} - \frac{\lambda}{c_w}. \quad (3)$$

В настоящем эксперименте $l = 5.5$ см, $\Delta T = 1^\circ\text{K}$. Если принять плотность древесного сока равной плотности воды, то единицы измерения Qw можно перевести в л/(с см), а полученные значения при необходимости пересчитать в соответствии с часовыми или суточными интервалами времени.

Для удобства представления данных и адекватного воспроизведения внутрисуточного хода сокодвижения используются единицы измерения с часовым шагом по времени. Тогда величина Qw (л/(ч см)) представляет объем транспортируемой ксилемной влаги в литрах за 1 ч на 1 см окружности ствола. В специальной литературе ее

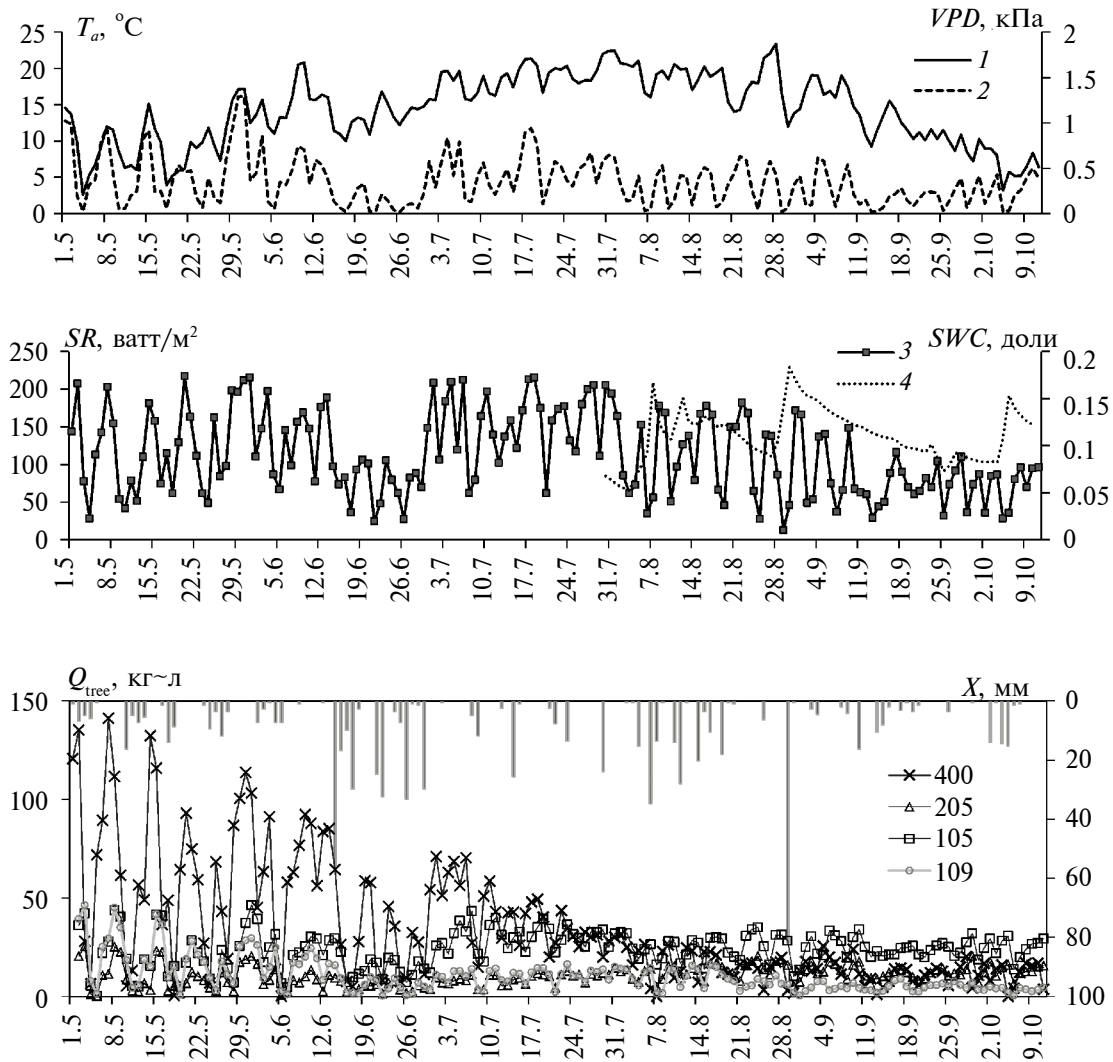


Рис. 2. Суточная динамика температуры воздуха T_a (1), дефицита насыщения водяного пара VPD (2), солнечной радиации SR (3), влажности почвы WSC (4), осадков X , ксилемных расходов Q_{tree} в стволах деревьев 400, 205, 105, 109.

принято называть интенсивностью сокодвижения [1]. Эта характеристика позволяет корректно сравнивать потоки между стволами разного диаметра.

Переход к оценке полного расхода ксилемного потока в сечении ствола Q_{tree} проводится по уравнению

$$Q_{tree} = Qw(L - 2\pi B), \quad (4)$$

где L — длина окружности ствола, см; B — суммарная толщина коры и флоэмы в месте измерения, см. За основную единицу измерения Q_{tree} с учетом сказанного выше примем (л/ч), можно также (л/с), (кг/с) и (кг/ч). Очевидно, что Q_{tree} представляет собой полный аналог гидрологической характеристики — расхода воды, а ствол

дерева — своеобразное русло, в выбранном контрольном сечении которого, например на уровне груди, возможна регистрация транспорта влаги. В дальнейшем расход ксилемного потока Q_{tree} для краткости будем называть ксилемным расходом.

Зная площадь сечения, где происходит сокодвижение, S_Q (см²), можно найти среднюю скорость потока влаги на участке ствола v (см/ч):

$$v = Q_{tree} / S_Q \times 10^3. \quad (5)$$

При анализе результатов измерений стелового сокодвижения следует учитывать два методических аспекта. Во-первых, хотя поток ксилемной влаги в стволе и поток транспирируемой влаги на листовых пластинах тесно связаны, их динамика

во времени не идентична. Процессы транспорта влаги внутри дерева обладают заметной инерцией, продолжают этим аналогию со временем добегания и регулируемыми свойствами речного бассейна. В связи с этим при сравнении часовых колебаний интенсивности сокодвижения и транспирации их динамика существенно различается, а различия имеют сложный характер.

В частности, при прекращении транспирации в ночные часы сокодвижение, по-видимому, почти никогда не прекращается [4]. С учетом того, что расход воды на транспирацию у растений в зоне умеренного климата составляет в среднем 98–99.8% поглощенной корнями влаги, при интервалах времени >1 сут объем стволового сокодвижения может быть приравнен к объему транспирации в связи с замыканием водного баланса на всех этапах транспорта влаги от корневой системы до кроны.

Хотя большая часть подаваемого в ствол дерева тепла движется с ксилемным потоком, некоторая ее часть (второй член уравнения (3)) теряется за счет нагревания тканей дерева, окружающих сегмент измерения. Величина потерь хорошо заметна при анализе хода часовых измерений сокодвижения в утренние часы до поступления солнечной энергии и при насыщенной влагой атмосфере (после длительного дождя). Регистратор фиксирует положительные величины потока влаги Q_{tree} , которые являются фиктивными Q_{fic} . При расчете фактического ксилемного расхода выполняется срезка Q_{fic} путем его вычитания из измеренных Q_{tree} . Значение Q_{fic} принимается из совместного анализа 10-минутных значений Q_{tree} и метеоданных.

К преимуществам системы EMS относят нагревание достаточно большой площади ствола, что положительно влияет на точность измерений, и отсутствие необоснованных эмпирических параметров [26]. Согласно оценкам [17], метод надежен, апробирован на множестве видов деревьев. Опыт применения в России в ряде задач датчиков “sap-flow” системы EMS изложен в [1, 6, 20, 22, 27].

Для исследования полученных данных, взаимосвязи между переменными, для выявления

главенствующих факторов, влияющих на сокодвижение, использовался метод главных компонент (МГК). Алгоритмы метода изложены в [8]. Для исследования предикторов, которые вносят наибольший вклад в вариацию исследуемой характеристики, использованы методы пошаговой регрессии и множественной линейной регрессии (МЛР). МЛР выступала как основное средство поиска адекватной эмпирической модели динамики Q_{tree} . Оценка качества модели проводилась с использованием следующих критериев: коэффициента детерминации R^2 , стандартной ошибки регрессии SE , ошибки дисперсии остатка $SS_{ост}$, коэффициентов корреляции r и Нэша–Сатклиффа NS .

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ СТВОЛОВОГО СОКОДВИЖЕНИЯ

Подготовка данных

Восстановление пропущенных значений выполнено на основе анализа связей между соседними деревьями [3]. Пропуски в записях Q_{tree} отмечались у двух деревьев – 105 и 109 – преимущественно в мае. Общее их число составило 57 и 81 соответственно при длине выборки значений 10-минутного разрешения, равной 23709.

За величину срезки у каждого ствола Q_{fic} приняты осредненные измеренные расходы в интервале с 3 до 5 ч утра 5 мая после трехдневных дождей при минимальном VPD (0.0051 кПа), отрицательной температуре (-2.2°C) и влажности воздуха, равной 99%. Далее все выборки разрешением 10 мин преобразовывались в часовое и в суточное разрешение. Длина часовой выборки составила 3951 наблюдение, суточной – 165. Общий период наблюдений составил 30.04.2022–11.10.2022.

Измерения Q_{tree} суточного разрешения

Динамика влаги, транспортируемой по тканям ксилемы, и метеорологических параметров за вегетационный период с суточным разрешением представлена на рис. 2. Сезонный ход Q_{tree} отличался высокой вариабельностью и обусловлен метеорологическими условиями, но не абсолютно

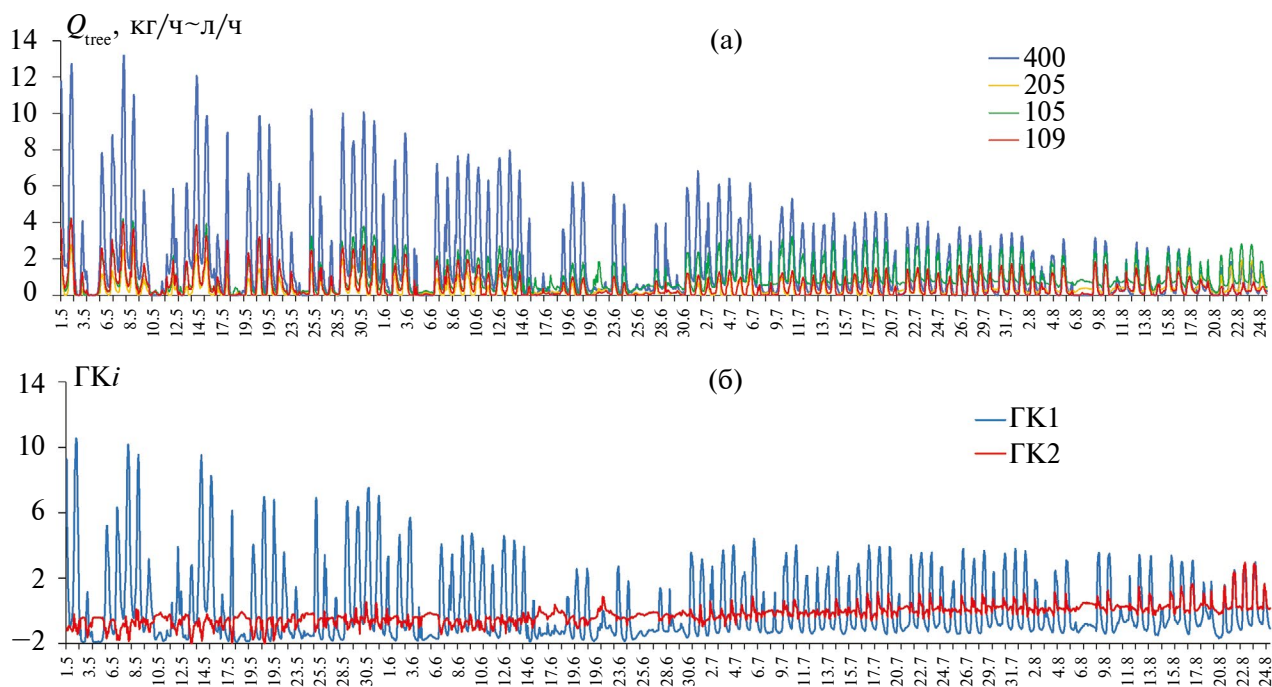


Рис. 3. Пример динамики часового разрешения: а – Q_{tree} , измеренные для деревьев 400, 205, 105, 109; б – GK1 и GK2 в МГК-модели I.

синхронен для всех деревьев. Наиболее высокая синхронность отмечалась в парах деревьев 400–109 ($R^2 = 0.83$) и 205–105 ($R^2 = 0.65$). Это обусловлено физиологией этих деревьев, доступностью почвенной влаги, режимом освещения кроны.

Абсолютные значения Q_{tree} у разных деревьев существенно разные, а суточные значения разнились в 3–5 раз, особенно это заметно в мае–июне. Взрослое дерево 400 с наибольшим обхватом ствола транспортировало гораздо больше воды, чем остальные деревья. Суммарный объем транспортированной им влаги за весь сезон составил 5620 л, превышая таковой для молодого дерева 109 в 3.3 раза. К концу июня происходил заметный спад сокодвижения одновременно с трендом снижения VPD , что было обусловлено продолжительной дождливой погодой. С июля по август на фоне повышенной температуры отмечались незначительная активизация транспортирующей способности и стабилизация в сентябре с последующим затуханием.

В суточных сериях наблюдений наиболее тесная связь между Q_{tree} и H выявлена для деревьев 400 и 109 ($R^2 = 0.69$ и 0.66 соответственно), для дерева 105 наилучшая связь отмечается между Q_{tree} и параметрами VPD и SR ($R^2 = 0.62$ и 0.50). Для дерева 205

относительно значимая связь проявлялась в парах $Q_{tree} - H$ и $Q_{tree} - VPD$ ($R^2 = 0.33$ и 0.35 соответственно).

Средние за год среднесуточные скорости ксилемного потока для дерева 400, обладающего наибольшим обхватом, составили 1 см/ч, для дерева 205 с наименьшим обхватом – 0.3 см/ч. Максимальная среднесуточная скорость для дерева 400 составила 4 см/ч.

Измерения Q_{tree} часового разрешения

При анализе серий Q_{tree} часового разрешения (рис. 3а) выявляются: устойчивый суточный цикл, выраженная синхронность между разными стволами, а также более тесные связи между Q_{tree} и метеорологическими параметрами по сравнению с данными суточного разрешения. Теснота связи R^2 в паре $Q_{400} - Q_{109}$ составила 0.85, $Q_{205} - Q_{105} = 0.81$, $Q_{400} - Q_{105} = 0.60$.

МГК-АНАЛИЗ ДАННЫХ ЧАСОВОГО РАЗРЕШЕНИЯ

Декомпозиция матрицы серий Q_{tree} ($I \times J$) (I – число измерений, соответствующих развертке по времени, J – переменные, соответствующие количеству измеряемых деревьев) размерностью

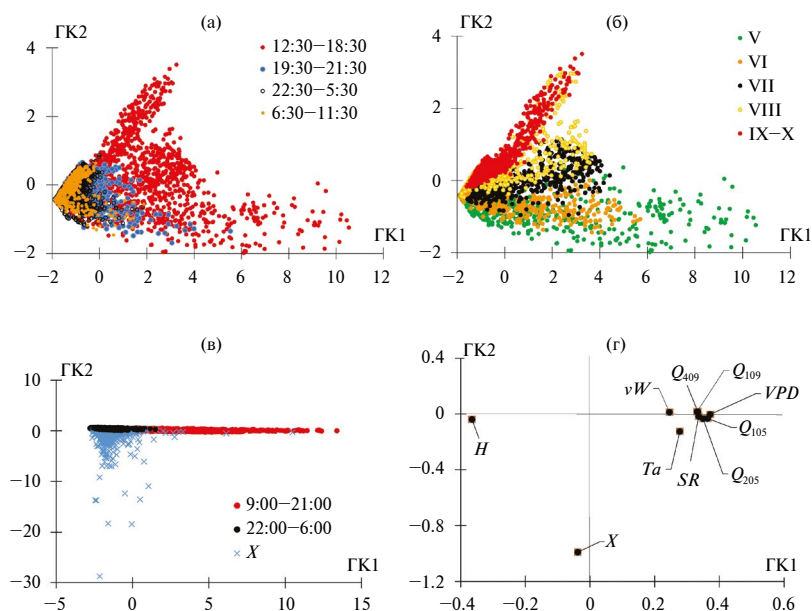


Рис. 4. Графики счетов ГК1–ГК2, демонстрирующие: а – внутрисуточные, б – сезонные изменения по МГК-модели I; в – внутрисуточные изменения по МГК-модели II; г – график нагрузок ГК1–ГК2 по МГК-модели II, демонстрирующий взаимосвязи между переменными. Точки соответствуют измерениям часового разрешения, арабские цифры – часовые диапазоны измерений, римские цифры – календарные месяцы, латинские буквы – исследуемые переменные, X на графике в – измерения во время атмосферных осадков.

3911×4 методом МГК позволяет построить надежную обобщенную МГК-модель (МГК-модель I), в которой сумма объясненной дисперсии ГК1 и ГК2 составляет 96% общего разброса данных, а отдельно ГК1 – 84%.

График счетов ГК1–ГК2 (рис. 4а, 4б), представляющий собой проекции всех измерений в новой системе координат, демонстрирует наличие внутрисуточных и сезонных колебаний. ГК1 отвечает за внутрисуточный цикл (рис. 4а): данные измерений, выполненных в дневные и вечерние часы, находятся преимущественно в области положительных значений по ГК1, а ночные и утренние – в области отрицательных.

Результаты майских и июньских измерений образуют на графике наиболее вытянутый кластер по ГК1, однако июньские данные измерений отличаются меньшим размахом колебаний. Измерения в июле–августе также образуют кластер, плотно примыкающий к предыдущему. Данные осенних наблюдений частично перекрывают кластер данных августа. На графике счетов ГК1–ГК2 (рис. 4б) подвыборки данных за

отдельные месяцы демонстрируют внутрисезонные изменения Q_{tree} .

Модельная динамика Q_{tree} , представленная ГК1 (рис. 3б), воспроизводит суточную цикличность и сезонную тенденцию снижения амплитуд. Динамика ГК2 также характеризуется суточной цикличностью, но с заметно меньшей амплитудой. Заметны некоторые особенности хода ГК2: сдвиг суточного локального максимума на 2–3 ч ранее максимума по ГК1; проявление двух локальных минимумов в утренние и вечерние часы; положительное смещение относительно ГК1 в ночные часы, в дождливую и пасмурную погоду; отсутствие ночного минимума. Перечисленные особенности заметно проявляются в июле–августе в сухую и жаркую погоду.

Наличие тесных связей между ГК1 и VPD в летние месяцы ($R^2 = 0.74–0.77$), ослабевающих в сентябре–октябре ($R^2 = 0.64$), позволяет утверждать, что ход ГК1 отражает интегральную динамику транспирации всех деревьев и контролируется преимущественно внешними факторами среды. Можно предположить, что динамику ГК2 (рис. 3б) определяет латентный фактор, ответ-

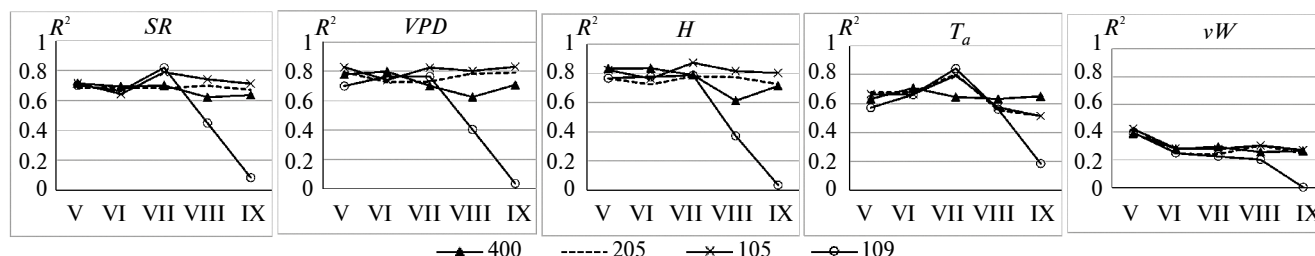


Рис. 5. Коэффициенты R^2 связей между Q_{tree} и метеорологическими параметрами. 400, 205, 105, 109 – номера деревьев.

ственный за передвижение влаги внутри дерева. Кроме того, динамике ГК2 присущ положительный сезонный тренд, в отличие от отрицательного сезонного тренда в ГК1 и в прямых измерениях. Совпадает направленность тренда в ГК2 и тренда динамики обхвата дерева, который к концу вегетационного периода увеличивается на 3–8 мм.

Полезным результатом МГК-анализа ксилемных расходов можно считать возможность получения более качественных регрессионных моделей для месячных подвыборок. Удовлетворительное качество МГК-модели в отношении измеренных Q_{tree} позволяет сделать предположение, что в перспективе ГК1 может представлять собой интегральную модель динамики сокодвижения исследуемого вида деревьев с адекватно воспроизводимыми цикличностью суточного хода и амплитудой сезонного затухания.

Проанализируем расположение данных в проекционном пространстве (МГК-модель II) и связи между переменными при МГК-разложении матрицы $(I \times J)$ (I представляет каждый момент измерения – образцы, J – переменные, включающие измеренные Q_{tree} и метеорологические факторы H , X , VPD , SR , T_a , vW) размерностью 3911×10 . Объясненная дисперсия суммы ГК1 и ГК2 достигает 74%. На графике счетов ГК1–ГК2 (рис. 4в) видно, что вся совокупность измерений по ГК1 делится на группы измерений, полученных в дневное время суток (отрицательные значения) и выполненных в ночное время, а также в пасмурные и дождливые дни (положительные значения). В целом по ГК1 переменные Q_{tree} положительно связаны с переменными VPD , SR , W , T_a и отрицательно коррелируют с H (рис. 4г). По ГК2 максимальная нагрузка приходится на переменную X . Это подчеркивает

нарушение цикличности внутрисуточного хода (отсутствие выраженного подъема утром и спада вечером). При включении в МГК-модель третьей главной компоненты – ГК3 – объясненная дисперсия суммы трех компонент достигает 83%, а максимальные нагрузки приходятся на переменные T_a – $|0.59|$ и vW – $|0.56|$, что указывает на значимость этих факторов в отдельных случаях.

ИНЕРЦИОННОСТЬ КОЛЕБАНИЙ КСИЛЕМНЫХ РАСХОДОВ

Внутрисуточная динамика колебаний Q_{tree} повторяет колебания измеренных метеорологических характеристик, но из-за инерционности процессов максимумы Q_{tree} запаздывают по времени, а характер связи между ними имеет вид петли гистерезиса. Для учета этого эффекта при дальнейшем моделировании был установлен сдвиг по времени между Q_{tree} и VPD , SR , T_a , H . Его анализ выполнялся по коэффициентам детерминации R^2 связей указанных пар характеристик без сдвижки метеорологических характеристик и со сдвижкой на 1 и 2 ч вперед. При сдвиге VPD , T_a и H на 1 ч и при сдвиге SR на 2 ч вперед теснота связи между Q_{tree} и указанными характеристиками максимальна.

Наиболее тесные корреляционные связи Q_{tree} с VPD , H , SR ($0.6 < R^2 < 0.85$) отмечаются у деревьев 400, 205, 105 на протяжении всего вегетационного сезона (рис. 5). Несколько слабее связь Q_{tree} с T_a ($R^2 < 0.7$), однако в августе у трех деревьев теснота связи растет, при этом R^2 достигает 0.80. Для всех деревьев для пары Q_{tree} – vW R^2 связи достигал максимума (0.4) в мае.

Индивидуальность проявляет дерево 109: после июля теснота связи между Q_{400} и всеми метеорологическими характеристиками ослабевает.

Таблица 3. Оценки качества МЛР для месячных подвыборок Q_{tree}

Месяц	Предикторы	400		205		105		109	
		R^2	SE	R^2	SE	R^2	SE	R^2	SE
V	T_a, H	0.84	1.23	0.81	0.27	0.84	0.40	0.78	0.46
	T_a, H, vW, SR, VPD	0.87	1.11	0.85	0.23	0.88	0.34	0.84	0.39
VI	T_a, H	0.86	0.79	0.81	0.14	0.80	0.29	0.82	0.24
	T_a, H, vW, SR, VPD	0.86	0.79	0.83	0.14	0.80	0.29	0.82	0.21
VII	T_a, H	0.79	0.70	0.84	0.16	0.88	0.25	0.86	0.18
	T_a, H, vW, SR, VPD	0.82	0.64	0.86	0.15	0.89	0.25	0.88	0.16
VIII	T_a, H	0.75	0.38	0.80	0.19	0.84	0.25	0.51	0.28
	T_a, H, vW, SR, VPD, WSC	0.77	0.36	0.82	0.18	0.84	0.24	0.59	0.25
IX–X	T_a, H	0.78	0.23	0.79	0.18	0.80	0.20	0.26	0.12
	T_a, H, vW, SR, VPD, WSC	0.79	0.22	0.80	0.17	0.84	0.18	0.43	0.10

Вероятная причина этого – сочетание физиологических и морфологических особенностей (возраст дерева, строение корневой системы и кроны, площадь покрытия хвои) и некоторых внешних факторов среды (доступность влаги в корнеобитаемом слое, открытость поверхности хвои потокам прямой солнечной радиации и др.).

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЧАСОВЫХ СЕРИЙ
РАСХОДОВ СТВОЛОВОГО СОКОДВИЖЕНИЯ

При моделировании часовых серий Q_{tree} решались две задачи. Во-первых, необходимо эффективное воспроизведение динамики Q_{tree} каждого дерева по легко измеряемым метеорологическим и морфологическим параметрам. Это обеспечи-

вает получение качественных оценок транспирации для отдельных деревьев различного обхвата и возраста, что в дальнейшем может стать основой методики оценивания бассейновой транспирации. Во-вторых, подобная статистическая модель может быть использована в существующих моделях речного стока. Из общих соображений следует, что структура такой модели должна быть максимально простой, включать только значимые предикторы, иметь возможность калибровки параметров по соответствию измеренного и модельного гидрографа.

Результаты метода пошаговой регрессии при жестко заданных условиях ($p\text{-value} < \lambda = 0.01$) показывают, что для Q_{400} и Q_{109} значимые предикторы – H, vW, SR , а для Q_{205} и Q_{105} – VPD, H, T_a, vW, SR .

Таблица 2. Оценки качества МЛР-аппроксимации Q_{tree} за весь период наблюдений

№ дерева	Предикторы	R^2	SE	$SS_{ост}$
400	H, vW, SR	0.66	1.15	5168
	H, vW, SR, G	0.73	1.02	4079
205	Ta, H, vW, SR, VPD	0.73	0.23	211
	H, vW, SR	0.70	0.25	236
	Ta, H, vW, SR, VPD, G	0.79	0.20	162
105	Ta, H, vW, SR, VPD	0.80	0.32	398
	H, vW, SR	0.75	0.36	504
	Ta, H, vW, SR, VPD, G	0.84	0.29	325
109	H, vW, SR	0.60	0.37	532
	H, vW, SR, G	0.65	0.35	475
ГК1	H	0.77	0.88	2998
	Ta, H	0.80	0.82	2599
	H, SR	0.80	0.82	2620
	H, VPD	0.79	0.83	2657
	H, vW	0.77	0.87	2935
	$Ta, H, GK1, G$	0.80	0.82	2592

Для этих наборов предикторов выполнена адаптация модели МЛР по каждому дереву за весь период измерений. Ошибки в определении предикторов модели в большинстве случаев $\leq 26\%$ и находятся в пределах доверительного интервала 95%. Качество регрессии этих вариантов модели по R^2 удовлетворительное (табл. 2). Сокращение количества предикторов до трех в регрессии для деревьев 205 и 109 незначительно ухудшает качество моделирования (табл. 3). В отдельных случаях ошибки коэффициентов предиктора WV возрастают до 224% для дерева 105. Другие просчитанные варианты МЛР с набором из трех других предикторов (не представлены в табл. 3) имеют практически такие же оценки нормированного R^2 для дерева 205 – в диапазоне 0.70–0.73, для дерева 105 – 0.77–0.79.

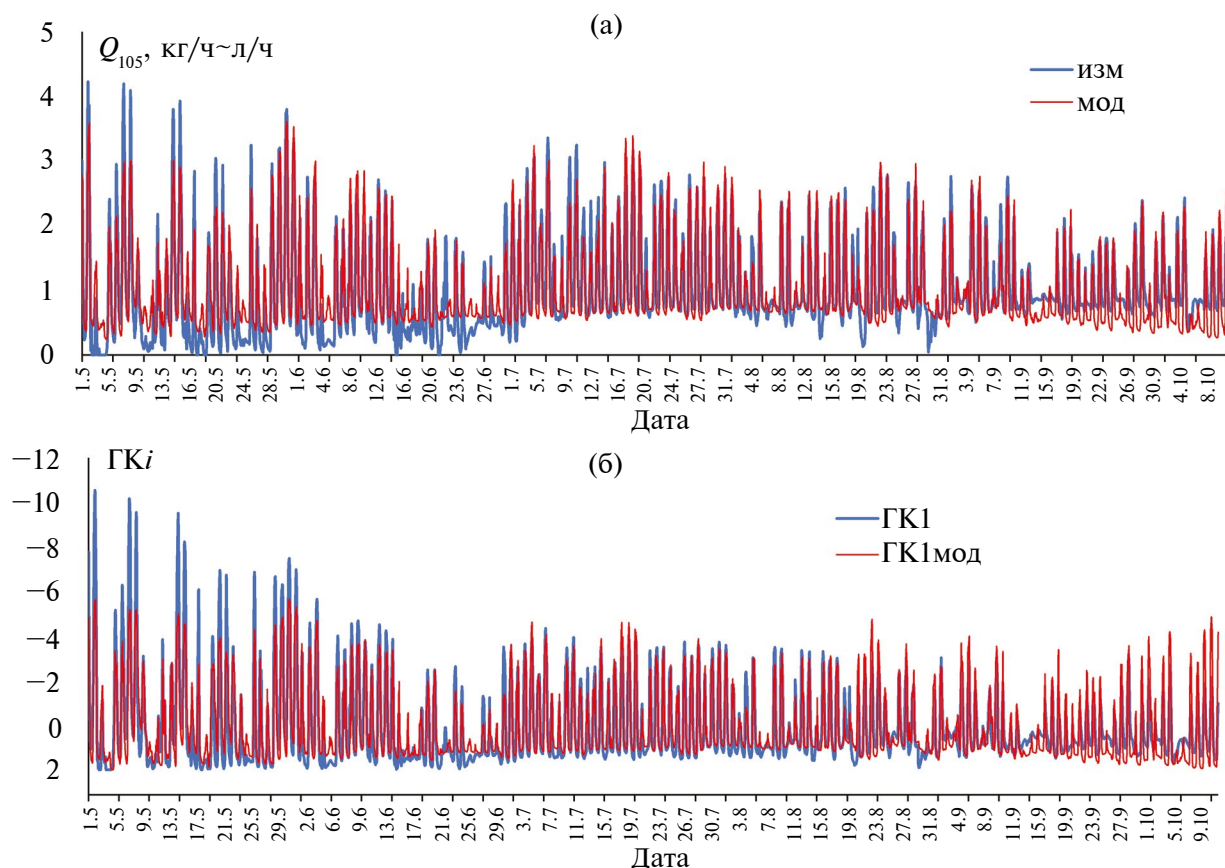


Рис. 6. Часовая динамика ксилемных расходов: а – Q_{105} , б – $GK1$ в МГК-модели I; изм – измеренный Q_{105} , мод – рассчитанный по МЛР (предикторы T_a, H, vW, SR, VPD), $GK1$ мод – рассчитанный по МЛР (предикторы T_a, H).

Все варианты приведенных моделей демонстрируют в целом хорошую способность описывать суточный цикл транспирации, но явно недооценивают суточные экстремумы, особенно в начале и в конце вегетационного периода. На рис. 6а приведен пример наилучшего варианта МЛР, где в качестве предикторов используется только метеорологическая информация.

Проверка качества моделирования с включением в набор предикторов параметра G (обхват ствола) показала, что оценки качества моделей существенно улучшаются (табл. 2). Поскольку G – индивидуальная морфологическая характеристика дерева, то это ограничивает применение данного предиктора в структуре модели для получения суммарных величин стлового сокодвижения (транспирации) со всего водосбора. Следует отметить, что при использовании всех измеряемых характеристик в качестве предикторов оценки качества моделей для каждого дерева улучшаются, но при этом ошибки коэффициен-

тов того или иного предиктора становятся значительными.

Поиск универсальной структуры регрессионной модели как для отдельных деревьев, так и для водосбора возможен на основе МГК-анализа. При достижении доли дисперсии $GK1 > 80\text{--}90\%$ в МГК-модели, построенной для совокупности серий наблюдений Q_{tree} одного вида деревьев и удовлетворительно описывающей динамику сокодвижения за вегетационный период, оставшиеся 10–20% дисперсии можно считать шумом, обусловленным разными факторами. Поскольку $GK1$ имеет достаточно высокий уровень объясненной дисперсии – 84%, то она может рассматриваться как модель сезонной динамики стлового сокодвижения, а в сочетании с регрессионным анализом можно оценить вклад отдельных независимых переменных в вариацию ксилемного расхода.

Недостатком МГК-модели можно считать масштабную неопределенность, присущую это-

Таблица 4. Параметры уравнения МЛР для прогноза Q_{tree} (a – свободный член; δ – стандартная ошибка, %; ДИ – доверительный интервал; “+” – попадание, “–” – непопадание в ДИ 5–95%)

Период, мес.	№ дерева	a	δ , %	ДИ	k_1 при T_a	δ , %	ДИ	k_2 при H	δ , %	ДИ
V–X	400	9.29	3	+	–0.0999	70	–	–0.0891	3	+
	205	1.38	4	+	0.0247	6	+	–0.0152	3	+
	105	2.47	3	+	0.0437	5	+	–0.0247	3	+
	109	2.38	4	+	0.00717	33	+	–0.0238	3	+
V	400	9.67	11	+	0.0560	59	–	–0.0973	10	+
	205	1.59	15	+	0.0199	38	+	–0.0179	12	+
	105	2.99	11	+	0.0325	33	+	–0.0315	10	+
	109	3.57	11	+	–0.00205	630	–	–0.0355	11	+
VI	400	4.87	23	+	0.209	15	+	–0.0662	12	+
	205	0.59	34	+	0.0384	15	+	–0.00967	16	+
	105	0.93	41	+	0.0823	13	+	–0.0145	19	+
	109	2.51	12	+	0.0116	73	–	–0.0258	9	+
VII	400	7.55	15	+	0.0194	133	–	–0.072	11	+
	205	1.26	18	+	0.0193	27	+	–0.0147	11	+
	105	2.95	14	+	0.0412	24	+	–0.0288	11	+
	109	0.16	165	–	0.0525	11	+	–0.00818	23	+
VIII	400	1.84	18	+	0.0768	9	+	–0.0286	8	+
	205	2.15	7	+	0.0166	21	+	–0.0214	5	+
	105	3.43	6	+	0.0238	18	+	–0.0315	5	+
	109	0.46	51	–	0.0456	11	+	–0.0104	16	+
IX–X	400	1.89	8	+	0.0301	13	+	–0.0196	7	+
	205	1.94	6	+	0.0198	14	+	–0.0186	5	+
	105	2.70	5	+	0.0230	16	+	–0.0219	6	+
	109	–0.14	54	–	0.0162	12	+	0.00134	49	+

Таблица 5. Оценки качества прогноза Q_{tree} по МЛР

№ дерева	Объем выборки	V–X 888/3021		V 144/582		VI 168/552		VII 144/600		VIII 168/624		IX–X 144/576	
		r	NS	r	NS	r	NS	r	NS	r	NS	r	NS
400	cal	0.83	0.69	0.92	0.84	0.92	0.85	0.90	0.81	0.89	0.79	0.87	0.79
	test	0.79	0.62	0.92	0.85	0.92	0.84	0.89	0.81	0.85	0.67	0.88	0.76
205	cal	0.87	0.75	0.92	0.82	0.90	0.82	0.94	0.99	0.90	0.80	0.93	0.86
	test	0.84	0.70	0.90	0.81	0.89	0.76	0.91	0.84	0.89	0.80	0.88	0.76
105	cal	0.91	0.82	0.93	0.87	0.90	0.82	0.95	0.93	0.92	0.85	0.91	0.82
	test	0.88	0.85	0.92	0.84	0.87	0.73	0.94	0.87	0.91	0.83	0.89	0.76
109	cal	0.79	0.63	0.88	0.77	0.91	0.82	0.94	0.86	0.79	0.88	0.57	0.33
	test	0.75	0.55	0.89	0.78	0.89	0.81	0.92	0.97	0.69	0.38	0.50	0.18

му классу формально-математических моделей и требующую ввода дополнительного параметра (константы) для получения решений для индивидуального дерева или водосбора в целом.

Проверка качества моделирования ГК1 на основе регрессионных уравнений, составленных для всего периода наблюдений с использованием метеопараметров в качестве предикторов,

показала, что при любом их наборе оценки достаточно близки (табл. 3). Поскольку характеристики T_a и H можно наиболее легко и надежно измерить, они могут быть использованы в качестве базового набора предикторов для модели.

Сопоставление динамики ГК1 с модельными значениями Q_{tree} , полученными по соответствующим регрессионным уравнениям (рис. 6),

показывает, что для вегетационного периода качество моделирования удовлетворительное, однако тенденция снижения амплитуды расходов к концу периода вегетации воспроизводится недостаточно хорошо. Суточные максимумы ксилемных расходов весной, в период интенсивного сокоддвижения, занижены, а низкие расходы, как правило, несколько завышены. Из этого следует, что для получения наиболее адекватной регрессионной модели полной серии измерений Q_{tree} необходимо включение параметра, который бы учитывал сезонный физиологический цикл.

При анализе регрессионных зависимостей, построенных для отдельного месяца по отдельным деревьям, в качестве базовых предикторов исследовались два набора — T_a , H и стандартный набор из пяти предикторов (дополнительно SWC в августе и в сентябре). Как показывают оценки моделей (табл. 3), качество аппроксимации Q_{tree} для деревьев 205 и 105 очень хорошее ($R^2 > 0.8$), незначительно хуже у дерева 400 и неудовлетворительное в августе–сентябре для дерева 109 ($R^2 < 0.6$). Варианты с пятью предикторами практически не улучшают аппроксимацию, поэтому в структуру прогностической модели vW , SR , VPD не включаются.

ПРОВЕРКА МОДЕЛЕЙ

Набор предикторов прогностической модели МЛР включает T_a , H . Период наблюдений (с мая по октябрь и по отдельным месяцам) случайным образом был разбит на калибровочную (cal) и проверочную ($test$) выборки, при этом калибровочная выборка включает дни с разнообразными погодными условиями. С использованием регрессионных уравнений вида $Q_{tree} = a + k_1 T_a + k_2 H$ и установленных по калибровочной выборке оценок их параметров (табл. 4) моделировались серии значений Q_{tree} по проверочным выборкам. Качество аппроксимации по r и NS приведено в табл. 5.

Для деревьев 205 и 105 коэффициенты параметров уравнения надежны, их оценки попадают в доверительный интервал с вероятностью 5–95%, стандартные ошибки $\leq 50\%$. Для дерева 400 ошибки в определении коэффициента параметра T_a в мае и июле достигают 60 и 133% со-

ответственно. Для дерева 109 систематически возникают большие ошибки в определении коэффициентов параметра T_a и a , их оценки выходят за пределы доверительного интервала, что в итоге может привести к неудовлетворительному результату в проверке.

Качество модели по $test$ -выборке для деревьев 205 и 105 высокое, r между измеренными и модельными сериями — 0.8–0.9, коэффициент NS — 0.70–0.89. Для дерева 400 качество аппроксимации по регрессионной модели как для отдельных месяцев, так и для всего периода также хорошее. Для дерева 109 надежную модель для августа и сентября–октября получить не удалось, в остальные месяцы качество моделей сопоставимо с качеством моделей других деревьев: r — в диапазоне 0.89–0.92, а $NS > 0.7$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты инструментальных измерений ксилемного расхода, выполненных в четырех экземплярах пихты белокорой (*Abies nephrolepis*) в 2020 г. в типичных ландшафтах южной дальневосточной тайги, показали, что объем транспортируемого потока влаги за вегетационный период в зависимости от диаметра дерева составляет от 1720 до 5620 л, а средние за сезон суточные скорости сокоддвижения в ксилеме — от 0.3 до 1.0 см/ч. В часовой динамике Q_{tree} наблюдается выраженный суточный ритм, при этом амплитуда суточных колебаний снижается от мая к октябрю. В целом, между исследованными деревьями отмечается согласованность динамики стволового сокоддвижения, но есть и различия, обусловленные такими их индивидуальными особенностями, как возраст дерева, строение корневой системы и кроны, площадь покрытия хвои.

МГК-анализ показал возможность использования ГК1 (проекции измерений по всем изученным экземплярам) для моделирования общей динамики расходов стволового сокоддвижения при достижении суммарной объясненной дисперсии 84% общего разброса данных. Результаты МГК-анализа демонстрируют, что наибольшее влияние на величину Q_{tree} оказывают влажность воздуха, дефицит насыщения водяного пара, солнечная радиация, температура воздуха, ко-

торые образуют тесные расчетные зависимости и могут быть использованы для построения регрессионной модели.

Для снижения эффекта гистерезиса, возникающего из-за инерционности процесса стволового сокодвижения по отношению к метеорологическим процессам, выявлен оптимальный временной сдвиг измерений метеорологических характеристик. Для влажности и температуры воздуха, а также дефицита насыщения водяного пара такой сдвиг составляет 1 ч вперед, для солнечной радиации – 2 ч вперед.

Выполнено моделирование динамики сокодвижения на основе линейных регрессионных зависимостей с различным набором предикторов. Оценка их качества показала, что оптимальная структура модели включает в себя два предиктора – влажность и температуру воздуха. По калибровочным выборкам для каждого дерева установлены эмпирические коэффициенты регрессионных уравнений. Результаты проверки по достаточно длинным тестируемым выборкам показали, что для периода с мая по октябрь модельные серии значений Q_{tree} для трех экспериментальных деревьев из четырех достаточно близки к измеренным: $r = 0.79–0.88$, $NS = 0.62–0.85$. Для месячных выборок для всех деревьев в большинстве случаев получен высокий результат: $r = 0.87–0.94$, $NS = 0.73–0.97$. Наблюдается снижение качества расчетов к концу вегетационного периода.

Авторы выражают благодарность А. В. Рубцову (Сибирский федеральный университет, Красноярск) за помощь в организации наблюдений за стволовым сокодвижением и ценные обсуждения по проблеме исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бенькова А.В., Рубцов А.В., Бенькова В.Е., Шапкин А.В. Сезонная динамика сокодвижения у деревьев *Larix sibirica* в Красноярской лесостепи // Журн. сибирского фед. ун-та. Сер. Биол. 2019. № 12. С. 32–47.
2. Гарцман Б.И., Шамов В.В., Третьяков А.С. Система воднобалансовых моделей малого речного бассейна // Геогр. и природ. ресурсы. 1993. № 3. С. 27–36.
3. Губарева Т.С., Лунаков С.Ю., Гарцман Б.И., Шамов В.В. и др. Возможности оценивания бассейновой транспирации на основе измерения стволового сокодвижения: постановка задачи // Гидросфера. Опасные проц. и явления. 2019. Т. 1. № 4. С. 504–532.
4. Кайбийяйнен Л.К. Экофизиология водного режима сосны и сосновых древостоев: Автореф. дис. ... докт. биол. наук. М.: ИЭМЭЖ, 1990. 45 с.
5. Кайбийяйнен Л.К., Сазонова Т.А., Тихов П.В. Транспирационные потоки в ксилеме и динамика потребления влаги // Лесоведение. 1981. № 2. С. 27–34.
6. Лунаков С.Ю., Губарева Т.С., Шамов В.В. и др. Возможности использования данных о стволовом сокодвижении в гидрологическом моделировании // Тихоокеан. география. 2021. Т. 2. № 6. С. 54–64.
7. Омелько А.М., Ухваткина О.Н. Особенности ГАР-динамики в хвойно-широколиственном лесу южного Сихотэ-Алиня // Растительный мир азиатской России: Вест. центр. сибирского ботанического сада СО РАН. 2012. Т. 1. № 9. С. 106–113.
8. Померанцев А.Л. Хемометрика в Excel. Учебное пособие. Томск.: Изд-во Томского политех. ун-та, 2014. 435 с.
9. Шамов В.В. Влагооборот на суше: системно-методологический и физико-геометрический анализ. Владивосток: Дальнаука, 2006. 172 с.
10. Burgess S.S., Adams M.A., Turner N.C. et al. An improved heat pulse method to measure low and reverse rates of sap flow in woody plants // Tree Physiol. 2001. V. 21. P. 589–598.
11. Čermák J., Kučera J., Nadezhdina N. Sap flow measurements with some thermodynamic methods, flow integration within trees and scaling up from sample trees to entire forest stands // Trees. 2004. № 8. P. 529–546.
12. Goff J.A., Grath S. Low-pressure properties of water from –160 to 212 F // Transactions Am. Soc. Heating Ventilating Engineering. 1946. V. 52. P. 95–122.
13. Granier A. Une nouvelle méthode pour la mesure du flux de sève brute dans le tronc des arbres // Annales des Sci. Forestières. 1985. V. 42. P. 193–200.
14. Green S.R., Clothier B.E., Jardine B. Theory and practical application of heat-pulse to measure sap flow // Agron. J. 2003. V. 95. P. 1371–1379.
15. Jasechko S., Sharp Z.D., Gibson J.J. et al. Terrestrial water fluxes dominated by transpiration // Nature. 2013. V. 496. № 445. P. 347–350.
16. Lopez M.L.C., Shiota T., Iwahana G., Maximov T.C. et al. Effect of increased rainfall on water dynamics of

- larch (*Larix cajanderi*) forest in permafrost regions, Russia: an irrigation experiment // *J. Forest Res.* 2010. V. 15. № 6. P. 365–373.
17. *Lundblad M., Lagergren F., Lindroth A.* Evaluation of heat balance and heat dissipation methods for sapflow measurements in pine and spruce // *Ann. For. Sci.* 2001. V. 58. P. 625–38.
18. *Marshall D.C.* Measurement of sap flow in conifers by heat transport // *Plant Physiol.* 1958. V. 33. P. 385–396.
19. *Miralles D.G., Gash J.H., Holmes T.R.H. et al.* Global canopy interception from satellite observations // *J. Geophys. Res.* 2010. V. 115. D16122.
20. *Oltchev A., Čermak J., Nadezhdina N. et al.* Transpiration of a mixed spruce-aspen-birch forest at the Valday Hills in Russia // *Boreal Environ. Res.* 2002. V. 7. P. 389–397.
21. *Omelko A., Ukhvatkina O., Zhmerenetsky A. et al.* From young to adult trees: How spatial patterns of plants with different life strategies change during age development in an old-growth Korean pine-broadleaved forest // *Forest Ecol. Manag.* 2018. V. 411. P. 46–66.
22. *Rubtsov A., Arzac A., Knorre A.A., Shashkin A.V., Benkova V.E., Vaganov E.A.* Stem growth and steam sap flow measurements of three conifer trees species in Siberia // *IOP Conf. Ser. Earth and Environmental Science.* 2020. Ser. 611. P. 012028.
23. *Smith D.M., Allen S.J.* Measurement of sap flow in plant stems // *J. Experimental Botany.* 1996. V. 47. № 12. P. 1833–1844.
24. *Sugiura H., Sakamoto D., Sugiura T., Asakura T., Moriguchi T.* Sap Flow Measurement in Japanese Pear Using the Granier Method // *J. Agricultural Meteorol.* 2009. V. 65. № 1. P. 83–88.
25. *Swanson R.H.* Significant historical developments in thermal methods for measuring sap flow in trees // *Agricultural and Forest Meteorol.* 1994. V. 72. № 1–2. P. 113–132.
26. *Tatarinov F., Kučera J., Cienciala E.* The analysis of physical background of tree sap flow measurement based on thermal methods // *Meas. Sci. Technol.* 2005. V. 16. P. 1157–1169.
27. *Urban J., Rubtsov A., Urban A. et al.* Canopy transpiration of a *Larix sibirica* and *Pinus sylvestris* forest in Central Siberia // *Agricul. and Forest Meteorol.* 2019. V. 271. P. 64–72.

УДК 556.546; 532.543

ТУРБУЛЕНТНАЯ ВЯЗКОСТЬ И ГИДРАВЛИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ
В ПРИЛИВНЫХ УСТЬЯХ РЕК¹© 2024 г. А. М. Алабян^{a, b, *}, Е. Д. Панченко^{a, b}^a Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, географический факультет
Москва, 119991 Россия^b Институт водных проблем РАН
Москва, 119333 Россия

*e-mail: andrei_alabyan@mail.ru

Поступила в редакцию 17.02.2023 г.

После доработки 17.02.2023 г.

Принята к публикации 01.06.2023 г.

В ходе полевых гидрометрических работ в устьях рек Беломорского бассейна получены данные, касающиеся особенностей динамики реверсивных приливных течений. Среди изученных в 2015–2022 гг. устьевых участков приливных рек наиболее интересные результаты получены в мезоприливном устье р. Кянды, впадающей в Онежский залив Белого моря, и в макроприливном устье р. Сёмжи, впадающей в эстуарий Мезени. Суть используемого метода полевых исследований состояла в синхронном измерении расходов воды акустическими доплеровскими профилографами и уровней воды автономными барометрическими регистраторами в двух поперечных сечениях, находящихся на разном удалении от устьевого створа реки, в течение полного полусуточного приливного цикла. Результаты данных измерений использовались для расчета членов уравнения движения системы Сен-Венана и коэффициентов гидравлического сопротивления. Установлено, что на приливных участках рек гидравлическое сопротивление существенно изменяется в течение приливного цикла. В периоды квазиустановившегося течения воды в обоих направлениях в прилив и отлив значения коэффициента гидравлического сопротивления Дарси–Вейсбаха составляют 0.04–0.07, что свойственно рекам со сходными морфологическими характеристиками русла. Однако в нескольких случаях, в периоды, близкие к смене направления течений, коэффициент гидравлического сопротивления принимал отрицательные значения. Одна из возможных трактовок этого феномена – отрицательная турбулентная вязкость, проявляющаяся в определенные фазы приливного цикла, когда энергия вихревых образований может передаваться поступательному движению водной массы.

Ключевые слова: реверсивные течения, Белое море, приливный цикл, гидравлическое сопротивление, диссипация энергии, турбулентная вязкость, устьевой участок реки.

DOI: 10.31857/S0321059624010026 EDN: EEMVNH

ВВЕДЕНИЕ

Со времен Исаака Ньютона сила сопротивления, возникающая между слоями движущейся воды (“жидкое трение”), выражается через касательное напряжение τ , принимаемое пропорциональным градиенту скорости u в направлении, перпендикулярном направлению движения y :

$$\tau = \rho \nu \frac{du}{dy}, \quad (1)$$

ρ – плотность воды, ν – коэффициент кинематической вязкости, который при ламинарном дви-

жении воды постоянен (зависит только от температуры и имеет порядок $10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$).

В конце XIX в. Ж. Буссинеск [28], анализируя уравнения О. Рейнольдса [33] для турбулентных потоков, предложил выражать ковариационные моменты пульсаций компонент скорости через турбулентный коэффициент вязкости ν_t аналогично коэффициенту ламинарной (молекулярной) вязкости в формуле (1):

$$\tau = -\overline{\rho u_i u_j} = \rho \nu_m \frac{du}{dy}. \quad (2)$$

При этом значение ν_t на несколько порядков превышает значение ламинарной вязкости и является характеристикой скорее режима течения, чем самой жидкости [25].

¹ Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 22-29-01184, <https://rscf.ru/project/22-29-01184/>).

В практической гидравлике жидкое трение характеризуется гидравлическим сопротивлением, которое принято выражать через эмпирические коэффициенты, связывающие среднюю скорость течения с уклоном трения $I_{тр}$ (называемого также “гидравлическим уклоном”), значения которого при равномерном движении соответствуют геометрическому уклону водной поверхности:

$$I_{mp} = \frac{u^2}{C^2 R} = \frac{n^2 u^2}{R^{4/3}} = \frac{\lambda u^2}{8gR}, \quad (3)$$

C – коэффициент Шези; n – коэффициент шероховатости Маннинга; λ – безразмерный коэффициент гидравлического сопротивления Дарси–Вейсбаха; g – ускорение свободного падения; R – гидравлический радиус потока, близкий по величине к его средней глубине h (при отсутствии ледостава).

Связь турбулентной вязкости, выраженной через среднее по вертикали значение коэффициента турбулентного обмена $A = \rho \nu_t$, с гидравлическим сопротивлением предложена В.М. Маккавеевым [12] исходя из анализа распределения скорости по вертикали для естественных русловых потоков:

$$A = \frac{\rho g h u}{2mC}, \quad (4)$$

m – параметр, равный 24 по Базену или 22.3 по Буссинеску [9].

Значения коэффициента кинематической вязкости ν в формуле (1) всегда положительны, что имеет строгое термодинамическое обоснование [19, 22]. Однако, по мнению А.С. Мони́на [18], механическое перенесение такой трактовки на турбулентные течения неправомерно и коэффициент вязкости ν_t может принимать как положительные, так и отрицательные значения в зависимости от особенностей механизма перехода кинетической энергии в тепловую (диссипация).

При турбулентном течении диссипация энергии обычно происходит путем ее передачи от осредненного движения к наиболее крупным турбулентным вихрям, от них к более мелким и т. д., пока размеры вихрей не станут соизмеримыми с размерами молекул и механическая

энергия не начнет переходить непосредственно в теплоту [10, 13, 19, 20, 22, 25]. При таком порядке передачи энергии (называемом “каскадом Колмогорова”) турбулентная вязкость положительна, однако если этот порядок нарушается, то коэффициент турбулентной вязкости может принимать и отрицательные значения [23].

ИСТОРИЯ ВОПРОСА ОБ “ОТРИЦАТЕЛЬНОЙ ВЯЗКОСТИ”

Предположение о возможности обратного перехода энергии поступательного движения водной массы в энергию вихревых структур высказано в первой половине XX в. Ф. Форхгеймером [26]: “Осредненное течение может превращаться не только в тепло и в вихри; пожалуй, и наоборот, благодаря уменьшению вихрей может появиться ускорение осредненного движения; однако относительно этого опытных данных нет”. В последующие десятилетия XX в. такое допущение поддерживалось в ряде отечественных и зарубежных теоретических аэро- и гидродинамических исследований [22, 29, 30], однако и противоположная точка зрения допускалась ведущими учеными того времени [3, 9].

Анализ проявлений отрицательной вязкости в современных газо- и гидродинамических экспериментах, выполненный профессором Саратовского государственного технического университета (СГТУ) Л.И. Высоцким [4], позволил ему сделать вывод, что “появившиеся в последнее время результаты высокоточных измерений распределения осредненных скоростей в трубах и погранслое на плоской пластине напрямую свидетельствуют в пользу существования слоя с отрицательной вязкостью, что является прямым подтверждением этого факта”. Данное направление исследований отрицательной вязкости продолжает развиваться в СГТУ [5, 8].

Применительно к крупномасштабным процессам феномен отрицательной турбулентной вязкости наиболее детально рассмотрен в книге В. Старра (Массачусетский технологический институт) [23] с предисловием А.С. Мони́на [18]. Будучи метеорологом, В. Старр детально исследовал эффекты отрицательной турбулентной вязкости главным образом в атмосферных

процессах, причем в атмосфере не только Земли, но и Солнца, Юпитера и Сатурна, а также применительно к спиральным галактикам и околосолнечной туманности. В практических приложениях динамической метеорологии передача вихревой энергии поступательному движению и отрицательная вязкость также допускаются [14, 27].

Из гидродинамических сюжетов В. Старром рассмотрены вопросы, связанные с океанической циркуляцией и меандрами Гольфстрима. Прогнозируя места возможного проявления отрицательной вязкости, он указывает: "...эффекты отрицательной вязкости не могут доминировать в стационарном режиме, так как вся кинетическая энергия нерегулярных движений была бы скоро исчерпана". При этом для поддержания квазистационарного режима в системе с преобладающим эффектом отрицательной турбулентной вязкости необходимы два условия: "а) Нерегулярные движения, которые переносят импульс против градиентов среднего течения, должны иметь источник турбулентной кинетической энергии...; б) Среднее течение должно подвергаться некоторому виду торможения, чтобы не возрастать беспредельно..." [18].

Этим условиям практически идеально соответствуют приливные устья, однако о них В. Старр в [23] упоминает лишь косвенно в связи с анализом приливных течений: "Перенос импульса происходит по направлению градиента средней скорости, что соответствует положительной турбулентной вязкости. Однако при некоторых условиях приливные течения... могут изменить направление градиента среднего течения на обратное, тогда как перенос импульса происходит по-прежнему вниз, создавая таким образом эффект отрицательной вязкости".

Упоминание о возможном проявлении отрицательной турбулентной вязкости в приливном устье р. Онеги содержится в статье [6]. На основе анализа трансформации эпюры вертикального распределения скорости в приливный цикл при ледоставе авторами [6] было установлено, что дважды за приливный цикл коэффициент турбулентного обмена (произведение коэффициента турбулентной вязкости и плотности воды) при-

нимает отрицательные значения. Анализируя этот факт, авторы делают весьма осторожный вывод: "Само по себе явление отрицательной вязкости — довольно распространенное в турбулентных процессах с наложенными внешними волновыми возмущениями [ссылка на 23], однако определенно утверждать, что и в нашем случае это закономерно, мы не можем, так как проверить ее статистическую обеспеченность нет возможности из-за отсутствия статистического ансамбля. Поэтому пока следует иметь в виду лишь возможность появления отрицательных значений "коэффициента" турбулентного обмена в приливном течении подо льдом".

В 2015–2022 гг. в приливных устьях рек Беломорского бассейна (Северная Двина, Онега, Мезень, а также малые реки Кянда, Тамица, Сёмжа, Лая) во время экспедиций кафедры гидрологии суши географического факультета МГУ выполнялись детальные гидрометрические измерения с использованием современного гидрологического и геодезического оборудования [2, 24, 32]. Изначально их целью был сбор данных для гидродинамического моделирования [11, 21], а также для решения частных гидроэкологических проблем [15, 16]. Однако при детальном анализе соотношения членов уравнений Сен-Венана при реверсивном движении водных масс на устьевых участках малых рек Кянды и Тамицы было обнаружено парадоксальное, на первый взгляд, явление — сильная изменчивость гидравлического сопротивления в приливный цикл вплоть до его отрицательных значений [1, 2].

В результате накопления фактического материала, расширения географии исследований, а также совершенствования методики работ [32] установлено, что данный результат не является следствием погрешности измерений. Одной из гипотез, в рамках которой может быть рассмотрен феномен изменчивости гидравлического сопротивления и его отрицательных значений, может быть допущение проявления отрицательной турбулентной вязкости, возникающей в реверсивном водном потоке в определенные фазы приливного цикла.

Ввиду того, что гидравлическое сопротивление отражает потерю водным потоком энергии,

его вариации в приливный цикл могут объясняться соотношением частей водного потока с “прямой” и “обратной” передачей энергии по каскаду Колмогорова. В случае, когда доминирует “прямой” переход энергии поступательного движения в энергию вихрей и далее в теплоту, сопротивление положительно. Если же “возврат” превосходит диссипацию, то сопротивление становится отрицательным: вместо потери энергии осредненным движением происходит его подпитка энергией пульсаций.

При определенном сочетании приливного и “стокового” расхода воды такая ситуация наблюдалась (и зафиксирована инструментально) на Кянде, Тамице и Сёмже на протяжении 0.5–1.5 ч после момента наступления полной воды, когда при практически горизонтальной водной поверхности скорость отливного течения увеличивалась [1, 2, 32].

МЕТОДЫ И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В рамках одномерной схематизации реверсивное течение на устьевом участке реки описывается уравнениями Сен-Венана, при этом уравнение движения может быть записано в следующем виде:

$$-\frac{\partial z}{\partial x} = \frac{\alpha_0}{g} \frac{\partial u}{\partial t} + \frac{\alpha u}{g} \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{h}{2\rho} \frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\lambda u |u|}{8gh}, \quad (5)$$

здесь x — продольная координата вдоль динамической оси потока, направленная вниз по течению; t — время; z — отметка свободной поверхности; α_0 — коэффициент Буссинеска (корректив кинетической энергии); α — коэффициент Кориолиса (корректив количества движения).

Левая часть уравнения (5) представляет собой “геометрический” уклон водной поверхности $I = -\frac{\partial z}{\partial x}$. Первый член правой части $\frac{1}{g} \frac{\partial u}{\partial t}$ характеризует локальное ускорение, второй член $\frac{u}{g} \frac{\partial u}{\partial x}$ — конвективное ускорение (их вместе называют “инерционными членами”). “Плотностной” член $\frac{h}{2\rho} \frac{\partial p}{\partial x}$ принимается во внимание, когда соленые морские воды поступают на устьевой участок реки и создают продольный градиент

плотности воды; если же этого не происходит, то его значением пренебрегают.

Четвертый “фрикционный” член правой части уравнения (5) представляет собой уклон трения $I_{тр}$, обычно выражаемый одной из формул вида (3), где квадрат средней скорости заменяется на произведение скорости и ее модуля, чтобы обеспечить действие силы трения в сторону, противоположную направлению течения [17, 31]:

$$I_{тр} = \frac{\lambda u |u|}{8gR}. \quad (6)$$

В основе такого подхода к параметризации гидравлического сопротивления — допущение, что при неустановившемся движении воды оно будет таким же, как в случае равномерного течения, с той же скоростью при тех же глубине и шероховатости русла.

Использование в уравнении (5) и формуле (6) коэффициента гидравлического сопротивления λ (а не гораздо более популярных в речной гидравлике коэффициентов Шези и Маннинга) обусловлено тем обстоятельством, что при несопадении знаков при скорости и уклоне трения в формулах вида (3) только он может принимать отрицательные значения.

Уклон трения вычисляется из уравнения (5) как разность геометрического уклона (левая часть) и остальных членов правой части уравнения. Коэффициент гидравлического сопротивления рассчитывается исходя из полученных величин уклона трения по формуле (6).

Для ориентировочной оценки коэффициента турбулентной вязкости зависимость (4) приведена для реверсивных потоков к виду, позволяющему получить отрицательные значения v_t при отрицательных значениях λ :

$$v_m = 0.025h |u| \frac{\lambda}{\sqrt{|\lambda|}}. \quad (7)$$

При этом замена коэффициента C на λ выполнялась исходя из соотношения (3).

Значения всех членов уравнения (5), за исключением фрикционного, могут быть рассчитаны непосредственно по данным высокоточных

полевых данных. Для этого в полный приливный цикл необходимо выполнить синхронные измерения уровня и расхода воды (средней скорости течения), а также солёности и температуры воды в двух поперечных сечениях, находящихся на различном удалении от устьевых створа реки [1, 2, 32]. Использование акустических доплеровских профилографов течения (Acoustic Doppler Current Profiler (ADCP)) в комплексе с автономными барометрическими регистраторами уровня воды (“логгерами”) позволяет обеспечить необходимую для анализа точность расчетов применительно по крайней мере к малым рекам. В устье малой реки время прохождения поперечника судном с ADCP занимает 3–5 мин., что позволяет принимать результат измерения как мгновенную величину расхода воды и среднюю скорость течения. (Возможность такого допущения для более крупных рек пока еще под вопросом, так как при ширине русла в несколько сотен метров и более время измерения расхода воды может оказаться соизмеримо с продолжительностью отдельных фаз полусуточного приливно-

го цикла, включая процессы разворота течений на приливе и отливе.)

Среди изученных в 2015–2022 гг. устьевых участков приливных рек Беломорского бассейна наиболее интересные результаты получены в мезоприливном устье р. Кянды, впадающей в Онежский залив Белого моря [1, 2] и в макроприливном устье р. Сёмжи, впадающей в эстуарий Мезени [32] (рис. 1).

Эти малые реки протекают в схожих физико-географических условиях, определяющих особенности водного режима. Они имеют преимущественно снеговое питание, по водному режиму относятся к восточноевропейскому типу с высоким весенним половодьем и низкой зимней меженью. Максимальные расходы воды на Кянде обычно наблюдаются в начале мая, на Сёмже – в середине или в конце мая. Летне-осенняя межень начинается в июне и заканчивается в ноябре, наименьший сток наблюдается обычно в августе, когда и выполнялись измерения. В ре-

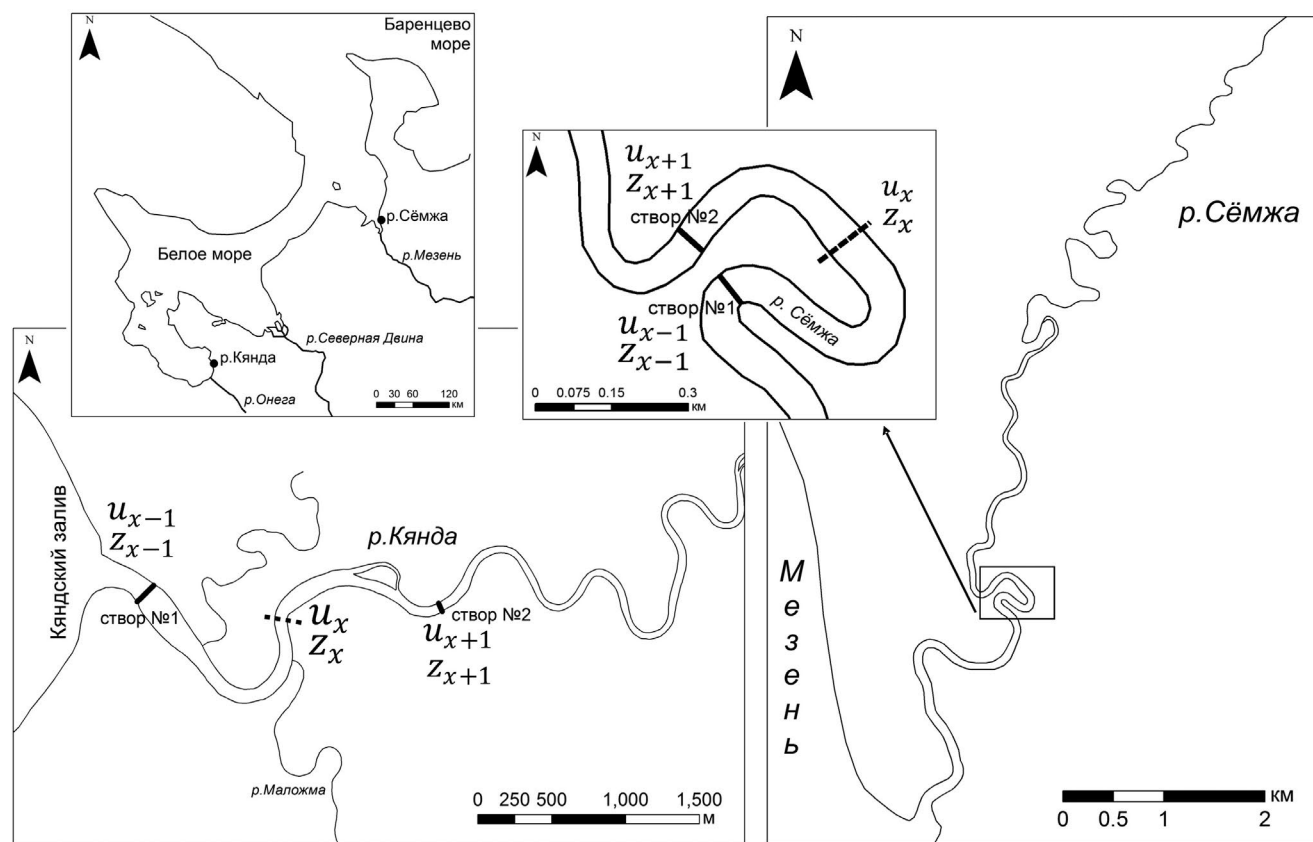


Рис. 1. Картограмма объектов исследования — рек Кянды и Сёмжи.

Таблица 1. Основные гидродинамические характеристики устьевых участков Сёмжи и Кянды по данным измерений в летнюю межень в 2015–2018 гг.

Характеристика	Единицы измерения	Сёмжа	Кянда
Наибольшая измеренная величина прилива в устьевом створе	м	7.0	2.2
Максимальный измеренный расход воды на приливе (в сторону реки) в устьевом створе	м³/с	–280	–138
Максимальный измеренный расход на отливе (в сторону моря) в устьевом створе	м³/с	245	85
Измеренный речной расход воды	м³/с	5	5
Средний уклон реки	‰	0.61	1.90
Средний уклон реки в нижнем течении	‰	0.26	0.20
Измеренная дальность проникновения прилива (приливных колебаний уровня воды)	км	21–22	10
Измеренная дальность проникновения обратных течений	км	>12	8
Измеренная дальность проникновения соленых вод	км	12.0	6.5
Максимальная соленость в устьевом створе	епс	18	20
Диапазон изменения плотности в створах измерений	кг/м³	1000–1010	1000–1016

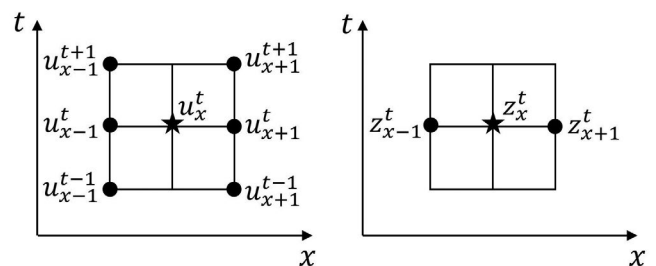
зультате в межень величины приливных и отливных расходов воды на 1–2 порядка превышают их стоковые значения (табл. 1).

Подробные измерения уровней и расходов воды для расчета членов уравнения движения были выполнены на устьевых участках Кянды и Сёмжи в условиях летней межени в 2016 и 2018 гг. соответственно. Величина прилива в период наблюдений в устьевом створе Кянды достигала 2.2 м, на Сёмже – 7.0 м. На Кянде в 2016 г. нижний створ соответствовал устьевому створу, верхний располагался в 2.8 км выше. На Сёмже в 2018 г. расстояние между створами составляло 0.9 км (3.6 и 4.5 км выше устьевого створа). Выбор участка исследования на омеговидной излучине русла Сёмжи сделан с целью обеспечения максимально точной увязки “нулей логгеров” в верхнем и нижнем створах (можно выполнить нивелировку уровня с одной стоянки при ширине перешейка <100 м).

Соленость и, соответственно, плотность воды на Сёмже в верхнем и нижнем створе изменялась практически одновременно, за счет чего плотностной уклон в течение всего периода не оказывал влияния на уклон трения. На Кянде в течение

приливного цикла между створами наблюдалось два пика градиента плотности (табл. 1), поэтому плотностной уклон учитывался при расчете уклона трения и коэффициента гидравлического сопротивления.

Расчет членов уравнения движения (3) проводился с применением конечно-разностной схемы (5–8) аналогично схеме, применяемой для численного решения дифференциальных уравнений в частных производных (рис. 2). При такой схематизации полученные значения гидродинамических характеристик можно считать относящимися к створу, расположенному посередине между створами измерений. Соответственно, принималось допущение об адекватности линейной интерполяции гидравлических параметров потока и

**Рис. 2.** Схема расчета членов уравнения движения.

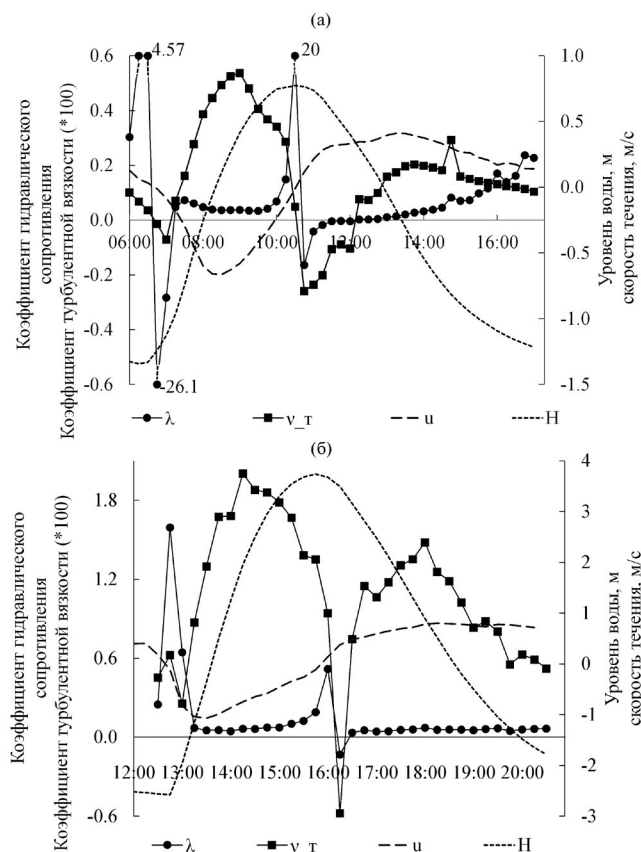


Рис. 3. Изменение коэффициента гидравлического сопротивления λ , коэффициента турбулентной вязкости ν_T , средней скорости течения u и уровня воды в ходе приливного цикла: а – на р. Кянда 04.08.2016; б – на р. Сёмжа 14.08.2018.

морфометрических характеристик русла между створами (что подтверждено данными промерных работ). Расчетный шаг по длине Δx составлял половину расстояния между створами измерений. Средний шаг по времени Δt подбирался в соответствии со скоростью перемещения фронта волны прилива $\frac{\Delta x}{\Delta t}$ и исходя из результатов полевых наблюдений был принят равным 15 мин.

Изменение скорости течения во времени для расчета локального ускорения рассчитывалось по формуле:

$$\frac{\partial u}{\partial t} \approx \frac{u_{x+1}^{t+1} + u_{x-1}^{t+1} - u_{x+1}^{t-1} - u_{x-1}^{t-1}}{4\Delta t}, \quad (8)$$

при этом $(u_{x+1}^{t+1} - u_{x-1}^{t-1}) / 2\Delta t$ соответствует изменению скорости течения в верхнем створе за 30 мин, $(u_{x-1}^{t+1} - u_{x-1}^{t-1}) / 2\Delta t$ – изменению в нижнем створе.

Расчет изменения скорости течения вдоль русла для определения конвективного ускорения проводился аналогично:

$$\frac{\partial u}{\partial x} \approx \frac{u_{x-1}^{t-1} + u_{x-1}^{t+1} - u_{x+1}^{t-1} - u_{x+1}^{t+1}}{4\Delta x}, \quad (9)$$

$(u_{x-1}^{t-1} - u_{x+1}^{t-1}) / 2\Delta x$ соответствует изменению скорости течения между створами на нижнем временном слое $(t-1)$; $(u_{x-1}^{t+1} - u_{x+1}^{t+1}) / 2\Delta x$ – на верхнем временном слое $(t+1)$.

Средняя скорость течения определялась по двум измеренным скоростям течения:

$$u = \frac{u_{x+1}^t + u_{x-1}^t}{2}. \quad (10)$$

Для расчета уклона водной поверхности в момент времени t использовались отметки уровней воды в нижнем и верхнем створе:

$$\frac{\partial z}{\partial x} \approx \frac{z_{x-1}^t - z_{x+1}^t}{2\Delta x}. \quad (11)$$

Аналогичная разность применялась при расчете плотностного члена. Коэффициенты Буссинеска и Кориолиса рассчитывались исходя из анализа скоростного поля потока на поперечнике, полученного с помощью ADCP при измерении расходов воды.

Таким образом, непосредственно по данным полевых измерений были рассчитаны члены уравнения движения (5), соответствующие локальному и конвективному ускорению, а также плотностной член и уклон водной поверхности. Уклон трения $I_{\text{тр}}$ определялся как их разность в соответствии с уравнением (5). Исходя из полученных значений $I_{\text{тр}}$ по формуле (6) рассчитаны значения коэффициента гидравлического сопротивления Дарси–Вейсбаха, а по формуле (7) – соответствующие им значения коэффициентов турбулентной вязкости.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Максимальные абсолютные значения геометрического уклона (как прямого, так и обратного), а также уклона трения на обеих реках отмечались в периоды квазиустановившегося течения на приливе и отливе [2, 32]. На Сёмже они были порядка 10^{-4} , на Кянде – 10^{-5} . Значе-

ния инерционных членов, напротив, достигали своих максимумов (порядка 10^{-6} – 10^{-5}) при нарастании и замедлении течений. Плотностной член для Сёмжи большую часть приливного цикла имел порядок 10^{-7} – 10^{-8} и только в начале приливного подъема уровня увеличился до 10^{-6} , однако оставался в несколько раз меньше инерционного члена. На Кянде изменение порядка плотностного уклона было от 10^{-8} до 10^{-6} , что соизмеримо с диапазоном изменения конвективного ускорения.

Установлено, что гидравлическое сопротивление существенно варьирует в приливный цикл (рис. 3). Коэффициент гидравлического сопротивления λ изменялся на Кянде в диапазоне от -26.0 до 20.0 , на Сёмже от -0.13 до 0.52 . В периоды квазиустановившегося течения воды как в прилив, так и в отлив значения коэффициента гидравлического трения — в диапазоне 0.04 – 0.07 . Соответствующий таким значениям λ диапазон значений коэффициентов шероховатости Маннинга n составляет 0.015 – 0.030 при характерной для этих рек глубине потока. Это вполне соответствует “обычным” рекам со сходными морфологическими характеристиками русла.

Наиболее “нетипичные” значения гидравлического сопротивления были зафиксированы в моменты смены направления течения. При развороте течений наблюдалось сначала резкое увеличение коэффициента гидравлического сопротивления, а потом в течение 0.5 – 1.5 ч — его резкое уменьшение. Отрицательные значения после смены направления течений зафиксированы и для Кянды, и для Сёмжи, а первичная оценка возможных ошибок расчета, связанных с инструментальной погрешностью измерений, не отбрасывала данные значения [32].

Турбулентная вязкость ν_t изменялась в приливный цикл на Сёмже от -0.006 до $+0.020$ $\text{м}^2/\text{с}$, на Кянде от -0.0026 до $+0.0054$ $\text{м}^2/\text{с}$. Полученные крайние в вариациях значения коэффициентов турбулентной вязкости на 3–4 порядка превышают молекулярную вязкость воды, что вполне согласуется с традиционными оценками [25].

При изучении взаимосвязи отрицательного гидравлического сопротивления и отрицатель-

ной турбулентной вязкости необходимо рассмотреть соотношение частей водного потока с передачей энергии в прямом и обратном направлении каскада Колмогорова. Если энергия пульсаций переходит в тепло и возвращается к осредненному течению в равных долях — то общее гидравлическое сопротивление транзитного потока равно нулю; если “возврат” превосходит диссипацию — то сопротивление становится отрицательным: вместо потери энергии осредненным движением происходит его подпитка энергией пульсаций и скорость осредненного течения увеличивается.

Отрицательные значения гидравлического сопротивления, наблюдающиеся после разворота течений на Кянде и Сёмже, свидетельствуют о преобладании в потоке обратного перехода энергии вихревых образований в энергию поступательного движения водной массы. Высокоточные измерения течения показывают, что в обоих створах при отли-

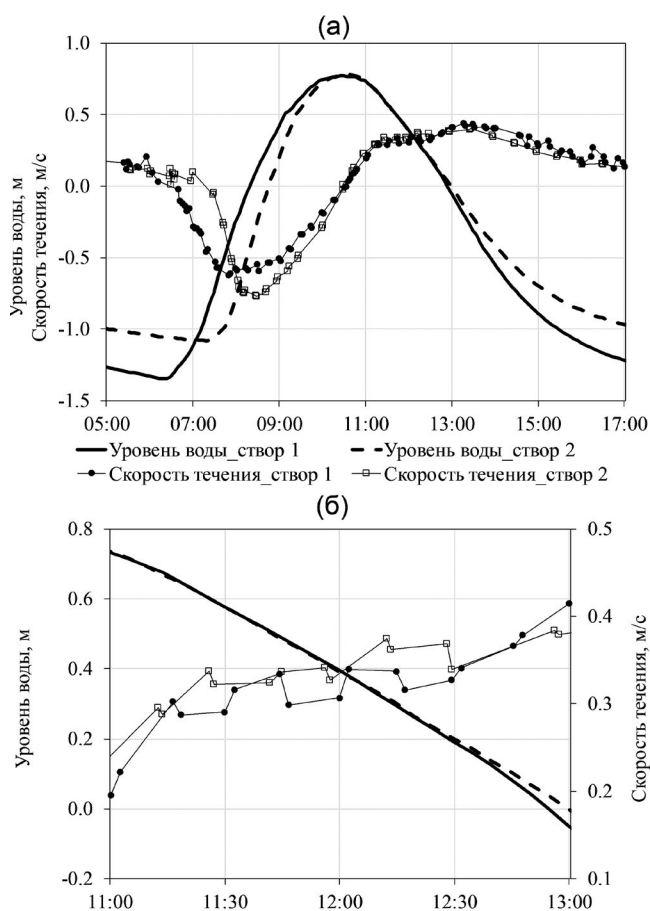


Рис. 4. Изменение средней скорости течения и уровней воды на р. Кянде 04.08.2016: а — в ходе приливного цикла; б — при отливном течении с 11 до 13 ч.



Рис. 5. Поверхность воды на приливном участке р. Кянды в момент разворота течения.

ве после разворота течения его скорость постепенно нарастает со временем при отсутствии уклона водной поверхности в сторону моря (рис. 4).

При горизонтальной свободной поверхности устьевого участка реки сила тяжести не может быть движущей силой, перемещающей массы воды в сторону моря, как это происходит в “нормальных” реках при наличии уклона водной поверхности. Во время измерений ветра не было, сила гидростатического давления, обусловленная разностью плотности речной и морской воды, была пренебрежимо мала и к тому же действовала в направлении, противоположном ускоряющемуся отливному течению. Силой, способной вызвать ускорение движения водной массы, могла бы быть некоторая “особая сила”, возникающая в результате высвобождения вихревой энергии при ее обратном переходе к поступательному движению и находящая свое формальное отражение в отрицательных значениях уклона трения и гидравлического сопротивления.

Анализируя природу гидравлического сопротивления в связи с вязкостью жидкости, М.А. Великанов [3] писал, что “именно процесс перехода механической энергии в теплоту, иначе говоря, диссипация энергии, и является источником того гидродинамического сопротивления, учет которого необходим при решении очень многих практических задач”. И далее, рассуждая о вихре-

вой структуре и перемещении некоторых малых объемов жидкости в турбулентном потоке, он указывает, что “мы... можем заменить эти беспорядочные движения их статистическим эффектом, а именно, особыми силами, аналогичными силам вязкости”. Таким образом, турбулентная вязкость им рассматривается как источник некоторой “особой силы” — хоть и аналогичной, но отнюдь не тождественной по своей природе силе молекулярного трения, определяющей положительные значения коэффициентов гидравлического сопротивления в рамках общепринятой параметризации уклона трения.

Предлагаемая схема возможного перераспределения энергии в реверсивном потоке позволяет интерпретировать и тот факт, что коэффициенты турбулентной вязкости и гидравлического сопротивления принимают наибольшие значения непосредственно перед разворотом течения. Это отражает интенсивный переход энергии осредненного движения к вихревому, а после разворота течения происходят “сработка” аккумулированной в вихрях энергии и ее обратный трансфер к осредненному движению водной массы.

Результаты гидрометрических измерений на приливных участках рек подкреплялись и результатами визуальных наблюдений за характером течений: во время выполнения измерений было отчетливо видно, что при развороте основного течения водная масса не стоит на месте, а представляет собой систему разномасштабных вихрей, хаотично перемещающихся по акватории устьевой области. В частности, на рис. 5 отчетливо видны следы пены, оконтуривающей крупные вихри, сходные по очертаниям с меандрами. После начала отлива вихри упорядочивались, формируя ускоряющееся транзитное течение в сторону моря.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные результаты анализа данных полевых измерений в устьях приливных рек Беломорского бассейна демонстрируют сильную изменчивость гидравлического сопротивления в ходе приливного цикла: перед разворотом течения оно увеличивается, а затем резко уменьшается вплоть до отрицательных значений. Одним

из возможных объяснений этого феномена может быть обратный трансфер энергии вихревого движения поступательному, что проявляется в отрицательной турбулентной вязкости аналогично тому, как это происходит в океане [7].

При этом следует понимать, что отрицательная вязкость — это (к сожалению) не столь полезный феномен, как сверхпроводимость или сверхтекучесть, а всего лишь причуда параметризации жидкого трения, принятого еще со времен Ньютона. Правомерность и целесообразность введения Буссинеском понятия турбулентной вязкости для выражения турбулентных напряжений Рейнольдса — все еще дискуссионный вопрос [5], хотя уже более столетия такой подход находит применение при решении практических задач.

В то же время правильное задание параметров турбулентной вязкости и зависящего от нее гидравлического сопротивления — условие корректного моделирования приливных течений. С практической точки зрения это важно при энергетическом, рекреационном и водотранспортном использовании устьевых областей рек России. Принимая во внимание, что практически все реки Российской Арктики из-за малых уклонов в их устьях должны рассматриваться при моделировании как приливные, учет обнаруженных эффектов необходим. Кроме того, приливные устья представляют собой уникальную природную лабораторию для исследования взаимодействия вихревых и поступательных движений водных масс, происходящих не только в приливных реках, но и в Мировом океане.

Следует заметить, что преобладание обратного перехода энергии от вихревого движения к поступательному в приливных устьях проявляется лишь при определенном “удачном” сочетании параметров речного стока и морского прилива. Критериальные оценки диапазона обнаруженных гидродинамических эффектов могут быть выполнены по мере накопления высокоточного материала натурных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алабян А.М., Панченко Е.Д. Гидравлическое сопротивление в приливных устьях и феномен “отрицательного трения” в речной гидравлике // Инженерные изыскания. 2017. № 3. С. 24–32.
2. Алабян А.М., Панченко Е.Д., Алексеева А.А. Особенности динамики вод в приливных устьях малых рек бассейна Белого моря // Вестн. Московского ун-та. Сер. 5, География. 2018. № 4. С. 39–48.
3. Великанов М.А. Динамика русловых потоков. Т. 1. Структура потока, М.: Гос. изд-во тех.-теорет. лит., 1954. 324 с.
4. Высоцкий Л.И. Существуют ли зоны с отрицательной вихревой вязкостью в продольно-однородных турбулентных потоках? // Инженерно-строител. журн. 2013. № 2. С. 48–53.
5. Высоцкий Л.И., Высоцкий И.С. Продольно-однородные осредненные турбулентные потоки. СПб.: Лань, 2015. 672 с.
6. Дебольский В.К., Зырянов В.Н., Мордасов М.А. О турбулентном обмене в приливном устье при наличии ледяного покрова // Динамика и термика рек и водохранилищ. М.: Наука, 1984. С. 279–290.
7. Жмур В.В., Белоненко Т.В., Новоселова Н.В. и др. Вытягивание мезомасштабных вихрей океана в субмезомасштабных вихревых нитях как способ передачи энергии по каскаду размеров. Проявление свойств отрицательной турбулентной вязкости при вытягивании вихрей // Моря России: вызовы отечественной науки. Севастополь, 2022. С. 47–48.
8. Калякин А.М., Чеснокова Е.В., Тесля М.В. Некоторые свойства границы в потоках с отрицательной турбулентной вязкостью // Социально-экономические проблемы жилищного строительства и пути их решения в период выхода из кризиса. Саратов: СГТУ, 2010. С. 208–211.
9. Караушев А.В. Речная гидравлика. Л.: Гидрометеопиздат, 1969. 416 с.
10. Колмогоров А.Н. Локальная структура турбулентности в несжимаемой жидкости при очень больших числах Рейнольдса // ДАН СССР. № 4. 1941. С. 299–303.
11. Лебедева С.В., Алабян А.М., Крыленко И.Н., Федорова Т.А. Наводнения в устье Северной Двины и их моделирование // Геориск. 2015. № 1. С. 18–25.
12. Маккавеев В.М. Вопросы структуры осредненного поля скоростей турбулентных водных потоков // Тр. ГГИ. Вып. 22 (76). 1950.
13. Маслоу С.А. Неустойчивость и переход в сдвиговых течениях // Гидродинамические неустойчивости и переход к турбулентности / Под ред. Х. Суинни, Дж. Голлаба. М.: Мир, 1984. С. 218–270.

14. *Машкович С.А., Вейль И.Г.* О влиянии точности данных о горизонтальной структуре тропического циклона на численный прогноз его перемещения // *Метеорология и гидрология*. 2004. № 9. С. 14–20.
15. *Мискевич И.В., Алабян А.М., Демиденко Н.А. и др.* Формирование высокой мутности вод в малых приливных эстуариях Белого и Баренцева морей // *Вестн. Московского ун-та. Сер. 5, География*. 2022. Т. 4. С. 142–153.
16. *Мискевич И.В., Алабян А.М., Коробов В.Б. и др.* Исследования короткопериодной изменчивости гидролого-гидрохимических характеристик устья реки Кянда в Онежском заливе Белого моря (28 июля – 15 августа 2016 г.) // *Океанология*. 2018. Т. 58. № 3. С. 369–373.
17. *Михайлов В.Н.* Динамика потока и русла в не-приливных устьях рек. М.: Гидрометеиздат, 1971. 260 с.
18. *Монин А.С.* Предисловие к русскому изданию книги В. Старра “Физика явлений с отрицательной вязкостью”. М.: Мир, 1971. С. 5–8.
19. *Монин А.С., Яглом А.М.* Статистическая гидромеханика. Механика турбулентности. Ч. 1. М.: Наука, 1965. 640 с.
20. *Обухов А.М.* О распределении энергии в спектре турбулентного потока // *Изв. АН СССР. Сер. геогр. и геофиз.* 1941. № 4–5.
21. *Панченко Е.Д.* Моделирование проникновения осолоненных вод в устья малых рек бассейна Белого моря // *Моря России: исследования береговой и шельфовой зон*. Севастополь, 2020. С. 454–456.
22. *Слезкин Н.А.* Динамика вязкой жидкости. М.: Гостехиздат, 1955. 512 с.
23. *Старр В.* Физика явлений с отрицательной вязкостью. М.: Мир, 1971. 261 с.
24. *Терский П.Н., Панченко Е.Д., Горин С.Л. и др.* Исследования зимнего режима устьев рек Белого моря в 2017–2020 гг. // *Океанология*. 2021. Т. 61. № 6. С. 1006–1008.
25. *Фидман Б.А.* Турбулентность водных потоков. Л.: Гидрометеиздат, 1991. 240 с.
26. *Форхгеймер Ф.* Гидравлика. М.; Л.: ОНТИ, 1935. 616 с.
27. *Arakawa H.* On the time rate of work done by the eddy stresses in the free air, and the maintenance of westerlies in middle latitudes // *J. Meteorol.* 1953. 10. № 5. P. 392–393.
28. *Boussinesq J.* Theorie de l’ecoulement tourbillonnant et tumultueux des liquides dans les lits rectilignes a grande section. Paris: Gauthier-Villars, 1897. 88 p.
29. *Charney J.G.* On the physical basis for numerical prediction of large scale motions in the atmosphere // *J. Meteorol.* 1949. № 6. P. 371–385.
30. *Lorenz E.N.* Interaction between a mean flow and random disturbances // *Tellus*. 1953. V. 5. № 3. P. 238–250.
31. *McDowell D.M., O’Connor B.A.* Hydraulic behavior of estuaries. London: Macmillan Press., 1977. 292 p.
32. *Panchenko E., Alabyan A.* Friction factor evaluation in tidal rivers and estuaries // *METHODSX*. 2022. V. 9. P. 101669. DOI: 10.1016/j.mex.2022.101669
33. *Reynolds O.* On the dynamical theory of incompressible viscous fluids and the determination of the criterion // *Philosophical transactions of the Royal Society*. 1884. A. CL 26. 123 p.

УДК 550.42

СОДЕРЖАНИЕ ФТОРА В ВОДАХ р. ЛЕНЫ с 1995 по 2021 г.¹

© 2024 г. А. В. Савенко^а, *, В. С. Савенко^а, В. А. Ефимов^а

^а Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва, 119991 Россия

* e-mail: Alla_Savenko@rambler.ru

Поступила в редакцию 21.12.2022 г.

После доработки 17.05.2023 г.

Принята к публикации 01.06.2023 г.

Методом прямой потенциометрии с фторидным ионоселективным электродом определены средние концентрации — 0.110 и 0.082 мг/л — растворенного фтора в водах р. Лены в 1995 и 2021 гг. на спаде и пике весенне-летнего половодья. Результаты измерений сравниваются с данными предшествующих исследований, проведенных в 1954–1980 гг.

Ключевые слова: фтор, растворенная форма, речные воды, Лена.

DOI: 10.31857/S0321059624010031 **EDN:** EEKZMF

В связи с важной ролью фтора в физиологических процессах [1, 4, 17] и его значительным вкладом в антропогенное загрязнение окружающей среды [16] изучение содержания фтора в поверхностных и подземных водах давно является предметом обширных исследований, проводимых в России и других странах [3, 14, 15, 17]. Несмотря на это, огромные территории, как правило, с небольшой плотностью населения, до сих пор остаются малоизученными в отношении распространенности фтора в водных объектах. К таким территориям относится Сибирь, особенно ее арктические и приарктические районы.

При недостаточном объеме гидрохимической информации большое значение имеют сведения о составе вод крупных рек, усредненно характеризующие большие водосборные территории и временные тренды (при их наличии), обусловленные глобальными изменениями климата и влиянием окружающей среды. В настоящей статье приведены новые данные о содержании фтора в водах р. Лены и некоторых ее притоков, полученные в 1995 и 2021 гг., которые сопоставлены с опубликованными результатами предшествующих наблюдений, охватывающих период 1954–1980 гг.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Материалом для исследования послужили пробы воды из поверхностного горизонта р. Лены в нижнем течении, включая дельту, и некоторых ее притоков (рек Туолбы, Синей и Виллой), которые по просьбе авторов статьи отбирались сотрудниками Института океанологии им. П. П. Ширшова РАН в рейсе НИС “Профессор Маккавеев” со 2 июля по 2 августа 1995 г. и сотрудниками кафедры гидрологии суши географического факультета МГУ во время экспедиции с 3 по 5 июля 2021 г. Расположение точек отбора проб показано на рис. 1. В 1995 г. работы проводились во время спада весенне-летнего половодья, в 2021 г. — во время его пика. Средние расходы воды на гидропосту Росгидромета у с. Кюсюр в эти периоды составили 35820 ± 11340 и 45530 ± 500 м³/с.

Пробы воды сразу отфильтровывали через мембранный фильтр с диаметром пор 0.45 мкм в тщательно вымытые тefлоновые (1995 г.) или полипропиленовые (2021 г.) герметичные флаконы для определения в лаборатории содержания фторидов и хлоридов. Концентрацию растворенного фтора определяли методом прямой потенциометрии с использованием фторидного ионоселективного электрода и хлорсеребряного электрода сравнения в насыщенном растворе KCl в присутствии ацетатного солевого буфера с pH

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект 21-17-00181).

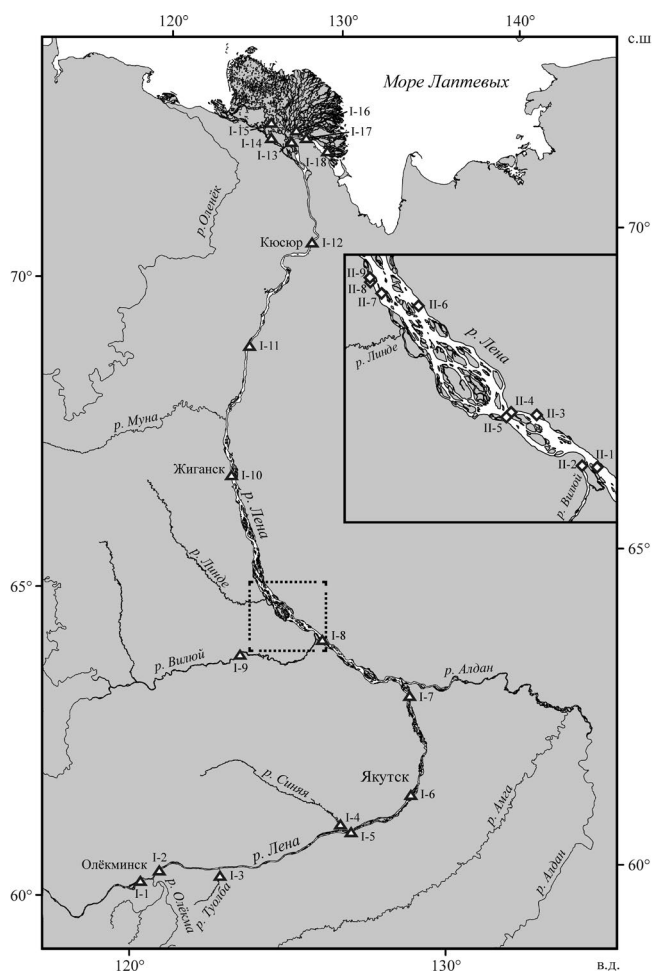


Рис. 1. Расположение точек отбора проб воды в нижнем течении р. Лены в 1995 (I-1–I-18) и 2021 (II-1–II-9) гг.

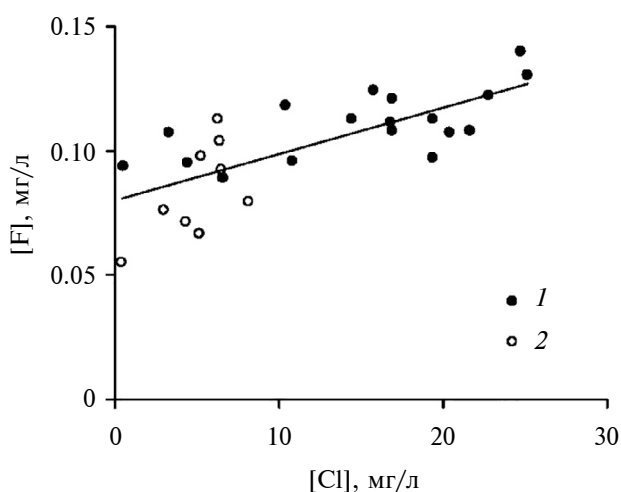


Рис. 2. Зависимость между концентрациями фтора и хлора в водах нижнего течения р. Лены. 1 – спад весенне-летнего половодья 1995 г.; 2 – пик весенне-летнего половодья 2021 г.

6.3 [12]. Чувствительность методики составила 0.02 мг F/л при погрешности измерений $\leq 1\%$. Концентрацию хлоридов измеряли объемным меркуриметрическим методом [10] в 1995 г. и методом капиллярного электрофореза на установке Капель 103Р [6] в 2021 г. с погрешностью $\pm 3\%$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Измеренные концентрации фторидов и хлоридов и отношение F/Cl в водах нижнего течения р. Лены приведены в табл. 1, откуда следует, что указанные величины в 1995 и 2021 гг. различались незначительно. Согласно [9], среднемноголетняя концентрация фтора в р. Лене составляла 0.23 мг/л в 1954–1974 гг. и 0.075 мг/л в 1976–1980 гг. при объеме водного стока 505 и 530 км³/год. По данным авторов статьи, концентрация фтора в нижнем течении р. Лены и ее притоках на спаде весенне-летнего половодья в 1995 г. находилась в диапазоне от 0.089 до 0.140 мг/л при среднем значении 0.110 мг/л, что близко соответствует среднему содержанию фтора в реках мира, равному 0.100 мг/л, по оценкам в [5]. Величина массового отношения F/Cl при этом составляла в среднем 0.0095, что также близко к аналогичному показателю для рек мира. В 2021 г. на пике весенне-летнего половодья концентрация фтора была ниже (0.055–0.113 мг/л при среднем значении 0.082 мг/л), а среднее отношение F/Cl выше – 0.020. Это отражает сезонную изменчивость условий, в которых формируется химический состав речного стока, заключающуюся в смене соотношения различных источников питания при большей вариации содержания хлоридов по сравнению с фтором. Данные 1995 и 2021 гг. описываются общей корреляционной связью между концентрациями фтора и хлоридов (рис. 2):

$$[F, \text{мг/л}] = 0.080 + 0.00189[Cl, \text{мг/л}],$$

$$r = 0.74.$$

Данные по содержанию фтора в водах р. Лены в 1995 и 2021 гг. хорошо согласуются с данными за 2018–2020 гг. для замыкающего створа р. Оби в разные фазы гидрологического режима [11], где оно было минимальным во время весенне-летнего половодья (0.079 мг/л), увеличивалось до 0.095 мг/л в летне-осенний период и до 0.103 мг/л в зимнюю межень.

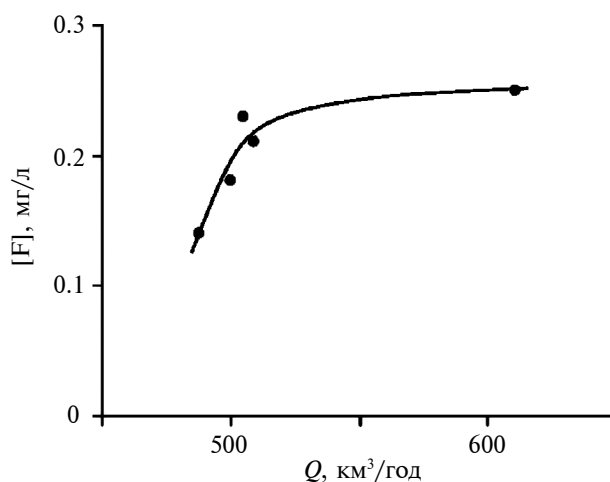
Таблица 1. Содержание фтора, хлора и отношение F/Cl в водах нижнего течения р. Лены в 1995 и 2021 гг.

Номера точек по рис. 1	Концентрация, мг/л		F/Cl × 10³
	F	Cl	
Спад весенне-летнего половодья 1995 г.			
I-1	0.121	16.90	7.14
I-2	0.111	16.80	6.60
I-3	0.094	0.49	192.00
I-4	0.107	3.32	32.20
I-5	0.113	14.40	7.84
I-6	0.122	22.80	5.36
I-7	0.130	25.20	5.16
I-8	0.140	24.80	5.65
I-9	0.097	19.40	4.99
I-10	0.108	16.90	6.40
I-11	0.108	21.60	4.99
I-12	0.113	19.30	5.85
I-13	0.118	10.50	11.30
I-14	0.095	4.43	21.40
I-15	0.107	20.40	5.25
I-16	0.124	15.80	7.85
I-17	0.096	10.90	8.83
I-18	0.089	6.60	13.50
Среднее арифметическое	0.111	15.00	19.60
Среднее геометрическое	0.110	11.60	9.50
Пик весенне-летнего половодья 2021 г.			
II-1	0.055	0.44	125.00
II-2	0.067	5.12	13.00
II-3	0.113	6.30	17.90
II-4	0.076	3.04	25.00
II-5	0.104	6.36	16.30
II-6	0.079	8.19	9.69
II-7	0.092	6.50	14.20
II-8	0.071	4.37	16.30
II-9	0.098	5.27	18.50
Среднее арифметическое	0.084	5.07	28.50
Среднее геометрическое	0.082	4.11	19.90

Остаются неясными причины повышенного содержания фтора в водах р. Лены по результатам систематических наблюдений в 1954–1976 гг. (табл. 2). В связи с этим обратим внимание на один факт, связанный с методикой колориметрического определения фтора, которая была использована в работах [7–9]. Для указанного временного периода наблюдается возрастание концентрации фтора при увеличении объема годового водного стока (рис. 3), что свойственно

Таблица 2. Содержание фтора в водах р. Лены в разные годы

Период наблюдений, годы	Водный сток Q , км ³ /год (фаза водного режима)	Концентрация фтора [F], мг/л	Ссылка
1954–1956	488	0.140	[7]
1954–1974	505	0.230	[9]
1973	500	0.180	[8]
1974	611	0.250	То же
1976	509	0.210	«
1976–1980	530	0.075	[9]
02.07–02.08.1995	Спад половодья	0.110	Данная работа
03–05.07.2021	Пик половодья	0.082	То же

**Рис. 3.** Зависимость концентрации фтора в водах р. Лены от объема водного стока в 1954–1976 гг.

не растворенным компонентам, а взвешенным веществам, тогда как содержание растворенных компонентов при увеличении водного стока, как правило, снижается [2]. До разработки фторидного ионоселективного электрода в 1968 г. и его широкого внедрения в практику гидрохимических исследований для определения фтора в природных водах использовали колориметрические методы, в которых пробы воды подвергаются сильному подкислению. Присутствующие в анализируемых пробах воды в кислой среде даже в небольшом количестве тонкие взвеси, не задерживаемые бумажными фильтрами, частично растворяются, и содержащийся в них фтор переходит в раствор. При низких концентрациях

растворенного фтора это может приводить к существенному завышению результатов колориметрических анализов [13].

ВЫВОДЫ

Измеренное методом прямой потенциометрии с фторидным ионоселективным электродом содержание растворенного фтора в водах р. Лены в 1995 и 2021 гг. на спаде и пике весенне-летнего половодья составляет 0.110 и 0.082 мг/л, что близко к содержанию фтора в р. Оби в 2018–2020 гг. и соответствует средней концентрации фтора в мировом речном стоке растворенных веществ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Авцын А.П., Жаворонков А.А., Риш М.А., Строчкова Л.С. Микроэлементозы человека (этиология, классификация, органопатология). М.: Медицина, 1991. 496 с.
2. Алевин О.А. Основы гидрохимии. Л.: Гидрометеоздат, 1970. 444 с.
3. Аничкина Н.В. Исследования биогеохимии фтора в компонентах геосистем // Науч. обозрение. Биол. науки. 2016. № 3. С. 5–23.
4. Габович Р.Д., Минх А.А. Гигиенические проблемы фторирования питьевой воды. М.: Медицина, 1979. 200 с.
5. Гордеев В.В. Геохимия системы река–море. М., 2012. 452 с.
6. Комарова Н.В., Каменцев Я.С. Практическое руководство по использованию систем капиллярного электрофореза “Капель”. СПб.: Веда, 2006. 212 с.
7. Коновалов Г.С. Вынос микроэлементов главнейшими реками СССР // ДАН СССР. 1959. Т. 129. № 4. С. 912–915.
8. Коновалов Г.С., Коренева В.И. Вынос микроэлементов речным стоком с территории СССР в моря в современный период // Гидрохимические материалы. 1979. Т. 75. С. 11–21.
9. Коновалов Г.С., Коренева В.И. Изменение стока растворенных веществ с речных водосборов в моря в условиях антропогенного воздействия // Тр. II Международ. симпоз. “Геохимия природных вод”. Л.: Гидрометеоздат, 1985. С. 46–54.
10. Лурье Ю.Ю. Унифицированные методы анализа вод. М.: Химия, 1971. 375 с.
11. Савенко А.В., Савенко В.С., Ефимов В.А. Современное содержание фтора в водах реки Оби // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 5, География. 2023. Т. 78. № 6. С. 132–138.
12. Савенко В.С. Введение в ионометрию природных вод. Л.: Гидрометеоздат, 1986. 77 с.
13. Савенко В.С., Шмидеберг Н.А. К методике определения малых концентраций фтора в природных водах // Гидрохимич. материалы. 1977. Т. 65. С. 96–101.
14. Янин Е.П. Фтор в окружающей среде (распространенность, поведение, техногенное загрязнение) // Экол. экспертиза. 2007. № 4. С. 2–98.
15. Edmunds W.M., Smedley P.L. Fluoride in natural waters // Essentials Medical Geol. Dordrecht: Springer, 2013. P. 311–336.
16. Klee R.J., Graedel T.E. Elemental cycles: A status report on human or natural dominance // Ann. Rev. Environ. Res. 2004. V. 29. № 1. P. 69–107.
17. Weinstein L.H., Davison A.W. Fluorides in the environment: Effects on plants and animals. Wallingford; Cambridge: CABI Publ., 2004. 296 p.

УДК 632.15

ЗАГРЯЗНЕНИЕ НЕФТЕПРОДУКТАМИ РЕКИ КАМЧАТКИ

© 2024 г. И. П. Блоков^{а, *}, Е. А. Васильева^{а, **}

^а Университет Адам
Бишкек, 720010 Кыргызская Республика

* e-mail: ivan.blokov@gmail.com

** e-mail: valyon@bk.ru

Поступила в редакцию 14.03.2023 г.

После доработки 14.03.2023 г.

Принята к публикации 25.08.2023 г.

В 2001–2002 гг. загрязнение нефтепродуктами замыкающего створа р. Камчатки очень быстро увеличилось. В течение девяти лет из десяти в период с 1992 по 2001 г. нефтепродукты там не определялись, а с 2003 г. ежегодно переносимая их масса стала превышать 2.5 тыс. т. Поэтому авторы проанализировали доступные интегральные данные о загрязнении этой реки, а также организовали скрининговое исследование загрязнения ее притоков. В результате подтвердилась достоверность предположения о скачкообразном росте: загрязнение в 1992–2001 гг. было многократно ниже, чем в 2002–2021 гг. Перенос через замыкающий створ вырос с <1500 до 6400 т в год (среднее значение). Это загрязнение обеспечивается большей частью притоков на значительной протяженности реки. Проведенные натурные измерения позволяют предположить, что общее попадание нефтепродуктов в р. Камчатку может достигать 30–40 тыс. т в год. Исследование воздействия одной затампонированной разведочной скважины показывает, что это — источник нефтяного загрязнения. Количество выдаваемых разрешений на разведочное бурение в одном из районов, значительная часть которого расположена в бассейне р. Камчатки, за 28 лет достоверно коррелирует с массой нефтепродуктов, переносимых через замыкающий створ. Поэтому попадание нефти в воду из разведочных скважин, возможно, — одна из основных причин или основная причина скачкообразного роста загрязнения. Такие результаты удалось получить при нескольких интегральных подходах, среди них эффективный — установление взаимосвязи между “естественным” и “административным” показателями. Для того чтобы сократить загрязнение одной из крупнейших нерестовых рек России, требуется продолжить изучение, провести картирование его основных источников и в дальнейшем ликвидировать их.

Ключевые слова: Камчатка, загрязнение, нефтепродукты, скважина, разведочное бурение.

DOI: 10.31857/S0321059624010047 **EDN:** EEJHWL

ВВЕДЕНИЕ

В реках России повышенные концентрации нефтепродуктов наблюдаются нередко. В их ряду особенно выделяется р. Камчатка. На ее замыкающем створе рассчитанная за 2002–2021 гг. Средняя концентрация нефтепродуктов была >0.25 мг/л, т. е. 5 ПДК. В этот период, даже в год, когда переносилась наименьшая масса нефтепродуктов, средняя концентрация была >0.1 мг/л, т. е. 2 ПДК. А максимальные зафиксированные концентрации нефтепродуктов, наблюдавшиеся на р. Камчатке в районе п. Ключи (замыкающий створ), достигали 201 ПДК [11] — 10 мг/л. Надо отметить, что загрязнение нестабильно, в разные периоды концентрация могла быть и значительно меньше, и значительно больше. А средняя концентрация показывает общий уровень загрязнения реки.

Задачей исследования было в первую очередь установление распространенности нефтезагрязнения и скрининговый поиск возможных источников.

НЕФТЯНОЕ ЗАГРЯЗНЕНИЕ

Воздействие нефтепродуктов

Нефтепродукты, находящиеся в окружающей среде, негативно действуют на все живые организмы. Однако наиболее серьезному воздействию подвергаются гидробионты на ранней стадии развития. Это проявляется в повышенной гибели, аномалиях, нарушении развития икринок и личинок, изменении времени эмбриогенеза, а также в ответных реакциях защитных систем, в частности антиоксидантной и иммунной [25].

Значительное число исследований дает количественную оценку воздействия разных нефтепродуктов на речные и морские организмы. Так, для молоди рыб медианные летальные концентрации (вызывающие гибель 50% организмов) в экспериментах, продолжавшихся 49–96 ч, были в среднем 0.5–3 мг/л, а для молоди семги и морских рыб Приразломного месторождения – 0.08–7 мг/л. Водорастворимая фракция нефти во многих случаях токсична для эмбрионов и личинок рыб в очень низких (0.004–0.00025 мг/л) концентрациях [16]. При концентрации 0.2 мг/л через 23 дня с начала развития икры в некоторых случаях погибали все эмбрионы и личинки [2].

Еще один аспект загрязнения нефтепродуктами – возможное изменение вкуса рыбы, употребляемой человеком. При содержании нефти >0.1 мг/л “портятся вкусовые качества питьевой воды” [3]. Некоторые авторы отмечают, что “содержание в воде нефтепродуктов выше 0.1 мг/л придает мясу рыбы неустрашимый при любых технологических обработках привкус и специфический запах нефти” [9].

Воздействие ликвидированных скважин

Один из источников загрязнения окружающей среды нефтепродуктами – нефтяные и газовые скважины. Ликвидация таких скважин не гарантирует их безопасности и может привести к аварийным ситуациям [20]. По свидетельству ученых и специалистов, “имеется множество примеров экологических катастроф, связанных с брошенными, законсервированными и ликвидированными скважинами” [15]. При бурении нарушается существующий природный баланс в залегании пластов различных горных пород, что даже после проведения ликвидационных мероприятий может привести к утечкам и разливам.

В 2022 г. в ходе проводимой Росприроднадзором инвентаризации ликвидированных и законсервированных буровых скважин было обследовано порядка 25% объектов, чье местоположение было установлено, состояние только 53% осмотренных скважин визуально было оценено как удовлетворительное, а 38% (1537 скважин) сква-

жин были законсервированы или ликвидированы с нарушениями. Состояние 366 объектов было оценено как опасное [27].

Ситуация в мире с загрязнением рек нефтепродуктами

Многие реки в мире загрязнены нефтепродуктами. Естественные источники нефтепродуктов в реках встречаются, но о масштабных естественных выходах нефти на суше авторам не известны. На Камчатке существуют естественные выходы нефти, два наиболее исследованных – в кальдере вулкана Узон и в районе р. Богачевки [21]. Скорость поступления нефти невелика, исторические данные показывают, что максимальный приток нефти уже пробуренной скважины в районе естественных выходов был <1.5 т в сутки, т. е. <500 т в год [1]. Основным источником этого загрязнения рек – человеческая деятельность: нефтепродукты поступают из выпусков очистных сооружений, от разливов, с диффузными стоками с дорог и с освоенных территорий (в первую очередь урбанизированных).

Как правило, при оценке такого загрязнения используются данные о концентрациях нефтепродуктов. Однако сами по себе концентрации показывают состояние протекающей воды, но не отражают общего воздействия на окружающую среду. Наиболее “естественная” оценка – информация об объемах загрязняющих веществ, переносимых через речные створы. С одной стороны – это реальная масса веществ, имеющая очевидное химико-физическое значение, с другой – это интегральный показатель, отражающий попадание нефтепродуктов во всей реке выше по течению. Данный показатель нелинеен, на его формирование также влияет испарение, разложение и оседание нефтепродуктов, а также их поглощение живыми организмами.

Во многих странах проводились разовые оценки объемов нефтепродуктов, переносимых реками, хотя при характеристиках загрязнения рек они используются не всегда. Так, специальная группа, созданная национальными академиями США (The National Academies), устанавливала общее количество нефтепродуктов (углеводородов), выносимых в океан отдельными реками и в целом

с территории Северной Америки, а также общий вынос с других материков. При этом измерения показали, что североамериканские реки, протекающие через индустриализованные территории, переносят существенное количество нефтепродуктов (сотни и тысячи тонн). Самое большое количество углеводородов за год в США переносит р. Саскуэханна (5100 т), следующие по массе — реки Гудзон (4400 т), Делавэр (2300 т), Джеймс (1800 т) и Миссисипи (1600 т). В то же время в относительно нетронутых регионах загрязнены мало или вообще не загрязнены, например, реки Коппер и Суситна на Аляске [28, 29].

В Российской Федерации перенос нефтепродуктов через замыкающие створы — несколько десятилетий один из интегральных показателей загрязнения. Этот показатель определяется и публикуется в ежегодниках “Качество поверхностных вод Российской Федерации” для 31–34 рек [11]. Продолжительность рядов наблюдений позволяет рассматривать эту информацию за долгосрочный период.

Для р. Камчатки масса нефтепродуктов, переносимых через замыкающий створ, в основном варьирует от 2 до 15 тыс. т в год. Получается, что самые загрязненные реки США переносят меньше углеводородов, чем р. Камчатка.

При этом долгосрочные исследования загрязнения российских рек нефтепродуктами с использованием элементов корреляционного анализа достаточно редки. Так, можно рассмотреть исследование р. Оки [10], включавшее в себя изучение ее загрязнения нефтепродуктами в период с 1990 по 2017 г. Интересна работа по исследованию р. Волги [24]. В ней показано, что за 25-летний период (1991–2015 гг.) на замыкающем створе Верхнее Лебяжье наблюдается достоверная корреляция массы выносимых нефтепродуктов с объемом годового водного стока. Применительно к р. Камчатке долгосрочные исследования (28 лет — с 1990 по 2018 г.) также проводились [8]. Они показали, что для р. Камчатки “характерно незначительное число многолетних трендов концентраций растворенных веществ. Среди главных ионов увеличение содержания в воде характерно только для сульфат-ионов”. Это свидетельствует о том, что скачкообразного

изменения для многих веществ, кроме нефтепродуктов, в р. Камчатке не наблюдалось.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Данные за продолжительные периоды

Для проводившегося исследования использовались данные за 30-летний период. Ретроспективные данные за такой период получены из нескольких источников.

Информация о ежегодном переносе нефтепродуктов через замыкающий створ и ежегодном стоке р. Камчатки за 29 лет (с 1992 по 2021 г.) опубликована в Ежегодниках Росгидромета [11]. Именно эта информация была использована при расчетах в настоящей статье. Данные о переносе нефтепродуктов и стоке за 2021 г. любезно предоставлены Росгидрометом, они использованы при расчетах.

Материалы, позволяющие оценить активность разведочного бурения в Быстринском районе Камчатки, находятся в архиве Быстринского муниципального района. В нем были выбраны постановления и иные разрешительные документы на разведочное бурение на территории района. Эти данные собраны за 28 лет — с 1992 по 2018 г. (в архив района не передаются данные последних трех лет).

Скрининговые исследования притоков

В летне-осенний период 2022 г. были проведены натурные исследования для большей детализации информации о загрязнении нефтепродуктами р. Камчатки и ее притоков. Исследование проб проводилось в два этапа. В августе 2022 г. были отобраны пробы на основных притоках Камчатки на протяжении 700 км течения реки (начиная от притока Правая Камчатка), включая исследование воды в самой реке. В сентябре была исследована вода преимущественно в притоках второго порядка и около старой скважины на р. Кашкан.

Точечные пробы отбирались на основе ГОСТ Р 59024-2020 [7] и ГОСТ 17.1.5.05-85 [5] (этот стандарт действовал на момент отбора проб). Для анализа проб использован метод колоримет-



Рис. 1. Ежегодный водный сток и перенос нефтепродуктов через замыкающий створ р. Камчатки.

трической экстракции с применением спектрофотометра фирмы “Nash Company” — “DR/2000” (№ 16493-97 в Государственном реестре средств измерения). Норма погрешности метода в соответствии с ГОСТ 27384-2002 [6] составляет 50% (ряд исследований и нормативных документов указывает на меньшую погрешность (например, [14]), но так как при натурном исследовании технической возможности проводить несколько исследований (с целью их статистической обработки) не было, то в дальнейшем исходили из 50% нормы погрешности, но использовали ее только для иллюстративных целей). Порог чувствительности метода, реализуемого на использованной аппаратуре, составляет 20 ПДК (1 мг/л).

Для исследования отбирались точечные пробы, по возможности — в основном потоке реки. Метод отбора проб не предполагал возможности детального исследования водотоков и проведения точных подсчетов, основной задачей исследования было установление наличия и степени нефтяного загрязнения того или иного водотока. Эта специфика отбора проб также вызвана удаленностью исследуемых точек и их сложной транспортной доступностью.

Для целей данного исследования выбрана 21 точка (как для максимального покрытия водосбора, так и с точки зрения доступности и целесообразности), в том числе 14 — непосредственно на притоках р. Камчатки (реки Быстрая и Козыревка указаны отдельно как притоки первого порядка, так как часть воды р. Быстрой попадает в р. Ко-

зыревку, а часть — непосредственно в р. Камчатку), 6 — на притоках второго порядка и одна — на самой реке. Кроме того, исследовано влияние одной затампонированной скважины.

Общие подходы/методы

Для проверки визуальной оценки “скачкообразности” изменения применены методы математической статистики. Корреляционный анализ использован для оценки взаимосвязей как между стоком реки и массой переносимых нефтепродуктов, так и между этой массой и решениями на разведочное бурение. Для установления корреляции проводилась проверка выборки на нормальность и логарифмическую нормальность, расчет корреляции проводился в зависимости от результатов этой проверки. Далее рассчитывались коэффициенты корреляции Пирсона, а при отсутствии нормальности использовались непараметрические методы — коэффициенты ранговой корреляции Спирмена и Кендалла.

Статистические методы обработки результатов натурных исследований в работе не применялись из-за их малого количества. Так как их задачей была только скрининговая оценка, то расчеты переноса нефтепродуктов проводились только для полученных результатов без специальной оценки погрешности. Данные натурных исследований могут служить индикатором множественности источников загрязнения, оценки их количества. Своего рода проверка результатов

Таблица 1. Результаты исследований притоков (в нижнем течении) р. Камчатки, август 2022 г.

Название (направление притока)	Площадь водосбора, км ²	Среднее значение среднегодового стока за 5 лет, м ³ /с	Доля площади водосбора*, %	Доля стока от среднего, %	Результат измерений концентрации, долей ПДК рыбхоз	Оценка массы нефтепродуктов, переносимых в р. Камчатку, т
Андриановка (западный)	1190	31.4	2.6	4.1	20	990
Быстрая (западный)	3830	26.5 25.6	8.4	3.5	0	0
Жупанка (Жупановка) (западный)	386	0.34	0.85	0.045	0	0
Ильчинец (северный)	729	Нет данных	1.6	Нет данных	40	770**
Кашкан (восточный)	73	1.48	0.16	0.19	40	93
Кирганик (западный)	1460	26.3	3.2	3.5	20	830
Козыревка (западный), водосбор указан без водосбора Быстрой	4610	56.5	10.1	7.4	0	0
Правая Камчатка (восточный)	218	5.63	0.48	0.74	70***	620
Радуга (северный)	1040	29.1	2.3	3.8	80	3670
Шапина (восточный)	3420	52.9	7.5	7.0	60	5000
Итого/среднее	16956		37	30	33****	12000

* Доля рассчитывалась от площади водосбора выше замыкающего створа, которая составляет 45600 км² [16].

** Расчет сделан на основании доли площади водосбора из-за отсутствия данных о стоке.

*** Среднее значение зафиксированных 100 ПДК и 40 ПДК.

**** Среднее значение концентраций.

может быть проведена путем сравнения переноса нефтепродуктов исследованными притоками и через замыкающий створ.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Резкое изменение массы переносимых нефтепродуктов

Данные о переносе нефтепродуктов и стоке для р. Камчатки проиллюстрированы на рис. 1. В соответствии с руководящим документом Росгидромета [17], нижний предел обнаружения нефтепродуктов составляет 0.02 мг/дм³, а измерение массовых концентраций нефтепродуктов (на основании которых рассчитывается перенос) проводится начиная с 0.04 мг/дм³. Поэтому для р. Камчатки в качестве верхней границы массы

переносимых нефтепродуктов, которые теоретически могут не быть обнаружены, принимается 1500 т в год (перенос при максимальном наблюдавшемся стоке и постоянной концентрации 0.04 мг/дм³).

Из рис. 1 видно, что масса переносимых нефтепродуктов скачкообразно выросла с 2002 г. Следует отметить, что больше ни на одной из рек территории Российской Федерации (по которым Росгидрометом в Ежегодниках [12] публикуется информация о переносе нефтепродуктов через их замыкающие створы) такие скачки не наблюдаются.

Для проверки визуальной оценки “скачкообразности” изменения применены методы математической статистики. Два критерия (Колмо-

рова—Смирнова и Шапиро—Уилка) применены к величинам переноса в 2002—2021 гг. (20 наблюдений). Оказалось, что эта выборка значимо отличается от нормального распределения. Но по этим критериям она не имеет значимого отличия от логарифмически нормального распределения, которое является одним из распространенных распределений, применяемых в гидрологических расчетах (например, [4, 12, 13]). Средняя масса переносимых нефтепродуктов за рассматриваемый период составляет 6.4 тыс. т, нижняя граница доверительного интервала для среднего — 4.7 тыс. т (с вероятностью 99.9%). Расчеты показывают, что вероятность наблюдения величины переноса нефтепродуктов <1.5 тыс. т составляет <0.15%. При этом источники поступления нефтепродуктов государственным органам неизвестны.

Корреляция переноса нефтепродуктов со стоком

Для периода, когда загрязнение реки нефтепродуктами было каждый год отлично от нуля и >1.5 тыс. т (с 2002 по 2021 г.), возможно проверить наличие связи между стоком и массой переносимых нефтепродуктов. Так как величина стока не соответствует ни нормальному, ни логарифмически нормальному распределению, то расчет корреляции Пирсона (для проверки наличия линейной связи) возможен, но ненадежен, а стандартные оценки достоверности не могут быть применены. Использование непараметрических методов в данном случае предпочтительно. Результаты вычислений показывают наличие достоверной ($P = 98\%$) статистически значимой умеренной корреляции — корреляции Спирмена и Кендалла равны 0.47 и 0.36 соответственно. Наличие связи массы загрязняющих веществ и стока может свидетельствовать о наличии диффузных источников.

Результаты натурных наблюдений

Натурные наблюдения в 2022 г. также показали, что в притоках Камчатки концентрация нефтепродуктов достигала 5 мг/л (погрешность здесь не приводится, если учитывать норму погрешности метода, то максимальное значение находится в промежутке 2.5—7.5 мг/л). Сравнение результатов исследования влияния нефте-

продуктов на водные организмы, особенно на икру и личинок, описанных выше, с измеренными концентрациями дает основания полагать, что негативное влияние нефтепродуктов на р. Камчатке очень существенно.

Перечень притоков, площади их водосборов [26] и средние величины их среднегодовых стоков за 5 лет [18], а также результаты натурных измерений на притоках в других точках приведены в табл. 1, 2 и 3, расположение точек отбора проб указано на рис. 2. Доли площадей водосборов и доли стоков различаются, так как на разных участках на Камчатке модули годового стока могут различаться в 1.6 раза [23]. Концентрация нефтепродуктов в самой р. Камчатке, измеренная ниже по течению от района Больших Щёк, составила 20 ПДК.

Таблица 2. Результаты исследований притоков второго порядка р. Камчатки (сентябрь 2022 г.)

Название	В какой приток впадает	Результат измерений концентрации, долей ПДК _{рыбхоз}
Анавгай	Быстрая	60
Ипуин	Левая Шапина (Шапина)	0
Ковавля (Кававля)	Быстрая	60
Куюл	Анавгай	0
Первая Катава	Андриановка	0
Уксичан	Быстрая	0
Среднее		20

Таблица 3. Результаты иных исследований загрязнения

Река	Точка отбора	Результат измерений концентрации, долей ПДК _{рыбхоз}
Кашкан	100 м выше скважины № 2 по течению реки	0
	80 м выше скважины № 2 по течению реки	0
	30 м выше скважины № 2 по течению реки	0
	30 м ниже скважины № 2 по течению реки	60
	2 км ниже скважины № 2 по течению реки	60
Камчатка	Устье, 50 км вниз по течению от Больших Щёк	20

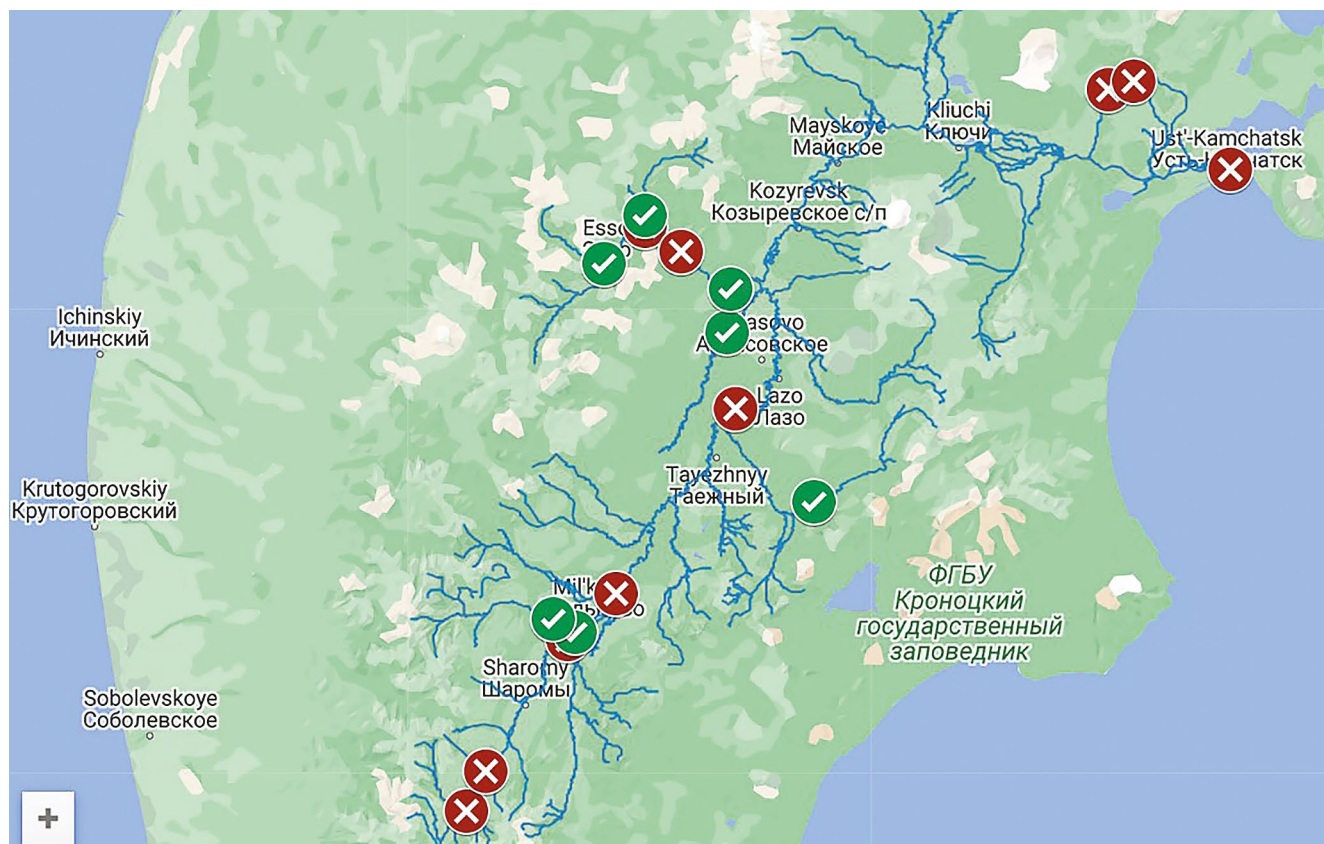


Рис. 2. Территория отбора проб. Точки отбора — кружки с крестиками.

Оценки на основе натурных исследований

Как видно из табл. 1, водосбор исследованных притоков составляет 37% от всего водосбора, а сток — 30% от ежегодного среднего стока. Эти соотношения позволяют оценить массу нефтепродуктов, которая может переноситься притоками в р. Камчатку. Оценка совокупного переноса указанными притоками получилась в результате суммирования для всех притоков соответствующих концентраций, умноженных на средние объемы годового стока. Оценка выноса нефтепродуктов в р. Камчатку всеми обследованными притоками составляет 12 000 т. Кроме того, рассчитана средняя концентрация нефтепродуктов, которую можно сравнивать с концентрациями, оказывающими явные негативные воздействия.

Сделанные выше оценки выноса очень грубы и предварительны, такой расчет не дает возможности оценить погрешность и может служить только для сравнения результатов этих расчетов

с данными измерений на замыкающем створе с целью сопоставления значений. Расчет массы нефтепродуктов, переносимой притоками, сделан с рядом существенных допущений. В частности, использованы данные точечных проб, однократно отобранных в части потока с наиболее быстрым течением, и не учтен фактический объем стока конкретного притока в 2022 г. Кроме того, по пути к замыкающему створу нефтепродукты в р. Камчатке оседают, испаряются, разлагаются и поглощаются живыми существами, обитающими в реке. Поэтому совокупное попадание нефтепродуктов из притоков больше, чем количество, измеренное на замыкающем створе.

В целом, применение результатов натурных исследований ко всему водосбору реки позволяет охарактеризовать общее попадание нефтепродуктов в р. Камчатку, средняя оценка составляет 30–40 тыс. т. Если применить норму погрешности методики (а это далеко не единственный элемент, определяющий погрешность), то средняя оценка — 15–60 тыс. т. В то же время результаты



Рис. 3. Затампонированная скважина, от которой исследовано загрязнение (съемка 2022 г.).



Рис. 4. Ежегодная выдача разрешений на разведочное бурение в Быстринском районе.

расчета общего переноса в створе в районе Больших Щёк (на основании данных о стоке и концентрации) дают оценку в 21 тыс. т. Таким образом, расчеты на основе измерений в притоках и в основном русле дают схожие оценки, превышающие даже максимальные ежегодные оценки переноса.

В табл. 2 показано, что водосбор “чистых” притоков составляет более половины рассмотренных, а их сток — более трети.

Как видно из табл. 1 и 2, во многих притоках и первого, и второго порядка загрязнение не обнаружено, хотя оно могло быть ниже, чем порог

чувствительности использованного метода. Отсутствие загрязнения или его ограниченность в значительном количестве притоков могут свидетельствовать о том, что существует ограниченное количество источников загрязнения. Такие источники находятся в бассейнах далеко не всех притоков второго и даже первого порядка. При этом не наблюдается связи наличия загрязнения в притоке с основным направлением его течения.

Влияние обследованной скважины

Для оценки возможности влияния разведочных скважин на загрязнение нефтепродукта-

ми проведено исследование воды в р. Кашкан в районе расположения скважины с надписью “№ 2” (рис. 3) с координатами 54.1527° с.ш. и 157.9787° в.д. Как показано в табл. 3, пробы воды в р. Кашкан, отобранные на расстоянии 30 м и 2 км ниже скважины по течению, были загрязнены нефтепродуктами в 60 раз выше нормы, в то время как три пробы, взятые на 30–100 м выше по течению, показали отсутствие загрязнения. Можно обоснованно предположить, что именно с этой скважиной связано загрязнение нефтепродуктами р. Кашкан. Годовой вклад этой скважины можно оценить в ~90 т (так как измерения проводились на расстоянии 1–3 км до устья). Это позволяет предположить, что максимальное количество скважин, дающих вклад в нефтяное загрязнение реки, может достигать 300–350 штук. К сожалению, без дальнейших исследований проверить это невозможно, так как данных о количестве и расположении разведочных скважин, пробуренных в период с 1990 г. по начало 2000-х гг., в открытом доступе нет.

Антропогенное воздействие

За 30-летний период с 1992 по 2021 г. никаких скачкообразных природных изменений в водосборном бассейне р. Камчатки не произошло. Одновременно за этот период на территории водосбора не происходило никакого существенного роста хозяйственной деятельности, не началась добыча нефти, не выросло население. Единственным видом хозяйственной деятельности во многих точках в регионе было прежде всего бурение разведочных скважин и их ликвидация. Вся остальная деятельность (строительство баз, развитие туризма и др.) было представлено единичными объектами.

Водосборные площади рек Быстринского района, впадающих в Камчатку, — одни из самых больших среди других районов. Основные реки района — Быстрая и Козыревка [26] — впадают в р. Камчатку, их водосборная площадь >20% (сам район занимает >1/2 водосборной территории до замыкающего створа). Поэтому он взят как тестовый для оценки ситуации с бурением. Собраны “исторические” данные с 1992 по 2018 г. о постановлениях местной администрации на разведочное бурение, находя-

щихся в архиве Быстринского муниципального района Камчатского края (в 2022 г. в архив еще не поступили данные за 2019–2021 гг.). Данные о количестве разрешений на разведочное бурение (ежегодные и с накоплением) приведены на рис. 4. Важно учесть, что этот район охватывает хотя и значительную, но все же только часть водосбора реки. В результате бурения на его территории в воду попадает только часть нефтепродуктов. Поэтому верность гипотезы, что один из существенных источников загрязнения — ликвидированные скважины, должна подтверждаться достоверной, но не высокой, а умеренной корреляцией с данными о разрешениях на бурение.

По данным графика на рис. 4 можно предположить, что связь между выдачей разрешений и появлением в реке значительного количества нефтепродуктов существует. Однако визуально достаточно сложно дать оценку типу этой связи. Чтобы численно установить наличие связи, необходимо учесть, что значительное число разрешений выдавалось достаточно поздно — весной или даже во второй половине года. Соответственно, сами работы не обязательно начинались в год получения разрешения. Работы могли начаться и на год позже, в том числе из-за необходимости использования различных способов транспортировки в разные сезоны: зимники, водные перевозки. Кроме того, бурение могло продолжаться несколько месяцев, а ликвидационное тампонирование могло начаться только после его завершения. Поэтому цикл работ от выдачи разрешения до ликвидации скважины мог составлять 1–3 года. С целью минимизации влияния такого “размывания” по времени для расчетов использованы трехлетние скользящие средние (и для разрешений, и для выноса). В качестве характеристики ликвидированных скважин рассмотрено накопленное количество разрешений, так как, если часть нефтепродуктов поступала из ликвидированных скважин, то это количество “копилось”, хотя также существенно зависело от величины стока.

Для проверки наличия связи для трехлетних скользящих средних рассчитаны коэффициенты ранговой корреляции Спирмена и Кендалла, а также коэффициент корреляции Пирсона. В силу отсутствия нормального распределения

коэффициент корреляции Пирсона имеет только иллюстративный характер. Полученные результаты приведены в табл. 4. Они с очень высокой вероятностью подтверждают наличие положительной корреляции, которая разными методами оценивается несколько по-разному — от умеренной до сильной.

Таблица 4. Коэффициенты ранговой корреляции Спирмена и Кендалла и коэффициент корреляции Пирсона (P — доверительный интервал)

Коэффициент	Значение	$P = 95\%$
Спирмена	0.77	0.53–0.89
Кендалла	0.57	0.28–0.86
Корреляции Пирсона*	0.82	—

* Обе рассматриваемые выборки значимо отличаются от нормального распределения, поэтому здесь невозможно применить стандартный расчет границ доверительного интервала.

На основе этих расчетов можно заключить, что существует взаимосвязь между разрешениями, выданными на разведочное бурение, и количеством нефтепродуктов, загрязнявших р. Камчатку. По коэффициентам Спирмена и Кендалла вероятности того, что такая взаимосвязь отсутствует, составляет лишь доли процента ($<0.025\%$).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования, описанные в настоящей статье, состоят из нескольких частей. Первая часть — статистический анализ данных за длительный период. Похожие исследования проводились, однако никто не ставил задачи выявить достоверность скачкообразного изменения степени загрязнения и его масштаб. Такое резкое изменение загрязнения, обычно ассоциированного с промышленностью или крупными населенными пунктами, в малонаселенном районе представляется достаточно маловероятным.

При возможной высокой степени влияния нефтепродуктов на окружающую среду выявление его источников — самая актуальная задача, связанная с рекой. Предварительный анализ — выявление наличия корреляционной связи между загрязнением и стоком — дал основание для предположения о появлении нового фактора,

который создают антропогенные источники загрязнения. Натурные исследования и отработка архива позволили обоснованно предположить, что источником загрязнения могут быть старые скважины.

Получение результатов, описанных в статье, стало возможным благодаря одновременному применению трех интегральных подходов в комбинации с разовыми натурными исследованиями. Во-первых, использован “естественный” интегральный критерий — оценка массы нефтепродуктов, протекающих через замыкающий створ р. Камчатки. Во-вторых, этот критерий рассмотрен за продолжительный период (при отсутствии скачкообразных изменений внешних природных условий). В-третьих, также рассмотрен “административный” параметр — количество решений на разведочное бурение, выданных за продолжительный период. Полученные результаты дали возможность запланировать точечные исследования, достаточные для предварительных выводов. Новым является подход, комбинирующий административные данные и натурные исследования уровня загрязнения за продолжительный период и позволяющий оценить вероятность существования фактора, ведущего к загрязнению.

В соответствии с [22], “для ликвидационного тампонирования скважины, пройденной в скальных и полускальных породах, применяют цемент”. Нельзя исключить, что в 2000-е гг. из-за сложности и высокой стоимости перевозки даже там, где это необходимо, цемент не применялся или применялся в очень ограниченных количествах. Ретроспективно установить это в настоящее время (т. е. спустя более 20 лет) невозможно, поэтому единственное, что можно сделать — провести обследование и выявить скважины, которые служат источником нефтепродуктов.

В 2001–2002 гг. резко и существенно увеличилось загрязнение р. Камчатки нефтепродуктами. Возросшее с 2002 г. загрязнение статистически достоверно отличается от загрязнения в предыдущее десятилетие. До 2002 г. значимого количества нефтепродуктов, переносимых через замыкающий створ р. Камчатки, не наблюдалось (в период с 1992 по 2001 г. масса была <1500 т

в год). С 2003 по 2021 г. средняя переносимая масса составила 6400 т в год.

В период, когда переносимое через замыкающий створ количество нефтепродуктов отличалось от нуля (2002–2021 гг.), оно умеренно коррелировало со стоком р. Камчатки, что свидетельствует о возможном появлении диффузных источников.

Скрининговые исследования в 2022 г. показали, что существенное количество притоков р. Камчатки загрязнено нефтепродуктами, поэтому их попадание в р. Камчатку происходит из значительного количества источников. В отсутствие значительных природных явлений эти источники, вероятнее всего, — антропогенные.

Достоверная корреляция между накопленным количеством разрешений, выданных на ведение разведочного бурения, и переносом нефтепродуктов через замыкающий створ также позволяет предположить, что рост загрязнения нефтепродуктами обусловлен человеческой деятельностью, а именно — связан с затампонируемыми скважинами.

Необходимо дальнейшее исследование реки и притоков, выяснение источников нефтепродуктов и принятие мер для прекращения загрязнения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васильев В.Г. Перспективы нефтегазоносности континентальной части Дальнего Востока и Северо-Востока СССР // Геология нефти и газа. 1961. № 10. С. 30–36.
2. Газимагомедова И.К., Рабаданова М.М. Физиолого-биохимические показатели рыб в раннем онтогенезе при нефтяном загрязнении водной среды // Вестн. Дагестанского гос. ун-та. Сер. 1. Естественные науки. 2016. № 4. С. 106–113.
3. Галиулин Р.В., Башкин В.Н., Галиулин Р.А., Арабский А. К. Способ защиты подземных вод от загрязнения нефтью // Деловой журн. Neftegaz.RU. 2020. № 10 (106). С. 104–108.
4. Гарцман Б.И., Шамоу В.В., Губарева Т.С. Речные системы Дальнего Востока России: четверть века исследований. Владивосток: Дальнаука, 2015. 492 с.
5. ГОСТ 17.1.5.05-85. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков, М.: Стандартинформ, 2012. 12 с.
6. ГОСТ 27384-2002 Межгосударственный стандарт. Вода. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств. М.: Стандартинформ, 2012. 9 с.
7. ГОСТ Р 59024-2020. Вода. Общие требования к отбору проб. М.: Рос. ин-т стандартизации, 2022. 31 с.
8. Даниленко А.О., Коваленко А.А., Косменко Л.С., Кондакова М.Ю., Решетняк О.С. Метод оценки стационарного состояния водных объектов на примере рек полуострова Камчатка // Современные проблемы гидрохимии и мониторинга качества поверхностных вод. Ростов-на-Дону: Гидрохим. ин-т, 2020. Ч. 1. С 34–39.
9. Демьянова Н.А., Сентюрова М.В., Васильев С.И., Надежкин И.В. Удаление тонких нефтяных пленок с водной поверхности // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2013. № 10. С. 46–49.
10. Джамалов Р.Г., Власов К.Г., Григорьев В.Ю., Галагур К.Г., Решетняк О.С., Сафронова Т.И. Масштаб и многолетняя динамика загрязнения бассейна Оки // Вода и экология: проблемы и решения. 2021. № 2 (86). С. 40–53.
11. Ежегодники “Качество поверхностных вод Российской Федерации”. 1993–2022 гг.
12. Иванько Я.М., Чернигова Д.Р. Гидрология: Учебное пособие для студентов, обучающихся по направлению подготовки 35.03.08 — Водные биоресурсы и аквакультура. Иркутск: Иркутский ГАУ, 2018. 168 с.
13. Михалев М.А. Инженерная гидрология: Уч. пособие. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2006. 360 с.
14. Николаева Я.О., Саитов Э.Н. Совершенствование методов контроля содержания органических примесей в обратном конденсате на ТЭС и ТЭЦ // Вестн. науки и образования. 2019. № 1–1 (55).
15. Пономаренко Д.В., Белоусов Г.А., Журавлев С.В. О надежности ликвидации скважин, выполнивших свое назначение // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. 2012. № 4. С. 16–19.
16. Пряжевская Т.С., Черкашин С.А. Влияние нефтеуглеводородов на ранний онтогенез рыб // Изв. ТИНРО. 2007. Т. 149. С. 359–365.
17. РД 52.24.476-2007. Руководящий документ “Массовая концентрация нефтепродуктов в водах. Методика выполнения измерений ИК-фотометрическим методом”. Ростов-на-Дону: Росгидромет, 2007. 33 с.

18. Ресурсы поверхностных вод СССР: основные гидрологические характеристики (за 1971–1975 гг. и весь период наблюдений). Т. 20. Камчатка / Сост. *И.В. Антонова и др.*, под ред. *В.Ч. Здановича, Н.А. Нечаевой*. Л.: Гидрометеоиздат, 1980. 276 с.
19. *Руднева И.И.* Оценка токсичности нефтепродуктов с помощью биомаркеров икры морских рыб // Биодиагностика состояния природных и природно-техногенных систем. Материалы XVI Всерос. науч.-практ. конф. с международ. участием. Кн. 1 / Отв. редактор *Т.Я. Ашихмина*. Киров: ВятГУ, 2018. 332 с.
20. *Сафаров Р.С., Сеидахмедов Н.С., Рагимов Р.Г.* Проблемы ликвидации нефтяных и газовых скважин // Безопасность труда в пром-ти. 2019. № 4. С. 25–30.
21. *Севастьянов В.С., Карпов Г.А., Бычков А.Ю., Кузнецова О.В., Федулов В.С.* Влияние гидротермолиза на распределение изотопов углерода и водорода по фракциям органического вещества. Природа нефтепроявлений в кальдере вулкана Узон на Камчатке // Геохимия. 2019. Т. 64. № 3. С. 227–236. doi: 10.31857/S0016-7525643227-236
22. *Стрик Ю.Н., Ильяш В.В.* Бурение разведочных скважин. Пособие по специальности 011100 – Геология, 080100 – Геологическая съемка, поиски и разведка месторождений полезных ископаемых. Воронеж: ВГУ, 2004. 62 с.
23. *Фролова Н.Л., Становова А.В., Горин С.Л.* Режим стока воды в нижнем течении реки Камчатки и его многолетняя изменчивость. Исследования водных биологических ресурсов Камчатки и северо-западной части Тихого океана. Петропавловск-Камчатский: КамчатНИРО, 2014. Вып. 32. С. 73–78.
24. *Шапоренко С.И., Георгиади А.Г.* Современные тенденции водохозяйственной деятельности на водосборе Волги и изменений ее водности: их возможное влияние на гидрохимические характеристики устьевой зоны // Тр. ИБВВ РАН. 2018. № 83 (86). С. 7–22.
25. *Altin D., Brakstad O., Hansen B.H., Farkas J., Nordtug T.* Does microbial biodegradation of water-soluble components of oil reduce the toxicity to early stages of fish? // Environ. Sci. Technol. 2018. V. 162. P. 59–62.
26. http://amurbvu.ru/files/SKIOVO_KAMCHATKA.pdf
27. <https://t.me/radionovasg/708>
28. National Academies of Sciences, Engineering, and Medicine, 2003. Oil in the Sea III: Inputs, Fates, and Effects. Washington, DC: The National Acad. Press, 2022. 277 p. <https://doi.org/10.17226/10388>
29. National Academies of Sciences, Engineering, and Medicine, 2022. Oil in the Sea IV: Inputs, Fates, and Effects. Washington, DC: The National Acad. Press, 2022. 97 p. <https://doi.org/10.17226/26410>

УДК 550.461:556.314(235.222)

ГЕОЭКОЛОГИЧЕСКИЕ И ГИДРОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ БАСЕЙНА р. АККЕМ (ГОРНЫЙ АЛТАЙ)¹

© 2024 г. Е. В. Бородина*

Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН, Новосибирск, 630090 Россия

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

Поступила в редакцию 28.12.2022 г.

После доработки 15.08.2023 г.

Принята к публикации 15.08.2023 г.

Получены результаты по количественному определению методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) 54 элементов в воде малых рек, озер, в талых водах ледника и снежников, а также 49 элементов в донных илах бассейна р. Аккем. Изучены физико-химические характеристики водных объектов. Состав природных вод и донных илов отражает металлогенические особенности состава подстилающих рудовмещающих пород. Несмотря на наличие природных источников тяжелых металлов в верхнем течении р. Аккем и ее притоках, концентрации токсичных веществ в большинстве исследованных объектов $\leq$ ПДК в питьевой воде.

Ключевые слова: ICP-MS, тяжелые металлы, Аккем, Горный Алтай.

DOI: 10.31857/S0321059624010054 **EDN:** EEEAGQ

ВВЕДЕНИЕ

Бассейн р. Аккем занимает восточную часть природного парка “Белуха” и расположен в Катунском физико-географическом районе Центрально-Алтайской провинции (рис. 1). Административно относится к Усть-Коксинскому району Республики Алтай, с юга граничит с Республикой Казахстан. Здесь расположена наиболее высокогорная и труднодоступная часть парка. В орографическом отношении основная часть бассейна расположена на северном макросклоне восточного фланга Катунского хребта [9]. Рельеф территории бассейна р. Аккем типично горный, в южной его части – альпийский. Климат резко континентальный (особенно суровый в верхней части долины, у подножья г. Белухи – 4509 м) с низкой среднегодовой температурой и высококонтрастным тепловым режимом на разных высотах. Аккемская озерная экосистема представлена проточными озерами с крутосклонными скалисто-осыпными и заболоченными ландшафтами [9, 19].

В верхнем течении Аккема выше Аккемского озера территория водосбора сложена среднекембрийскими метаморфическими породами каимской свиты, прорванными силурийскими гранитоидами каледонского интрузивного цикла. В окрестностях Аккемского озера – верхнекембрийские осадочные породы катунской свиты. Ниже по течению Аккема залегают осадочные нижнеордовикские породы текелинской свиты, средне-верхнекембрийские породы катунской свиты, нижне-среднекембрийские породы кучерлинской свиты, прорванные герцинскими средне-верхнедевонскими гранитоидами [3, 4].

Почвообразующие породы в долине Аккема – песчаники и сланцы. Каменистые россыпи в верховье сменяются подбурами таежными и бурными лесными кислыми почвами в нижнем течении реки [18]. В районе Аккемского озера преобладают горно-тундровые дерновые и торфянисто-перегнойные почвы, в меньшей степени распространены горно-луговые дерновые грубогумусные почвы [9].

Под северным склоном Белухи в районе Аккемского ледника отмечены площадные шлиховые ореолы рассеяния Cu (халькопирит), выше

¹ Работа выполнена по государственному заданию ИГМ СО РАН при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

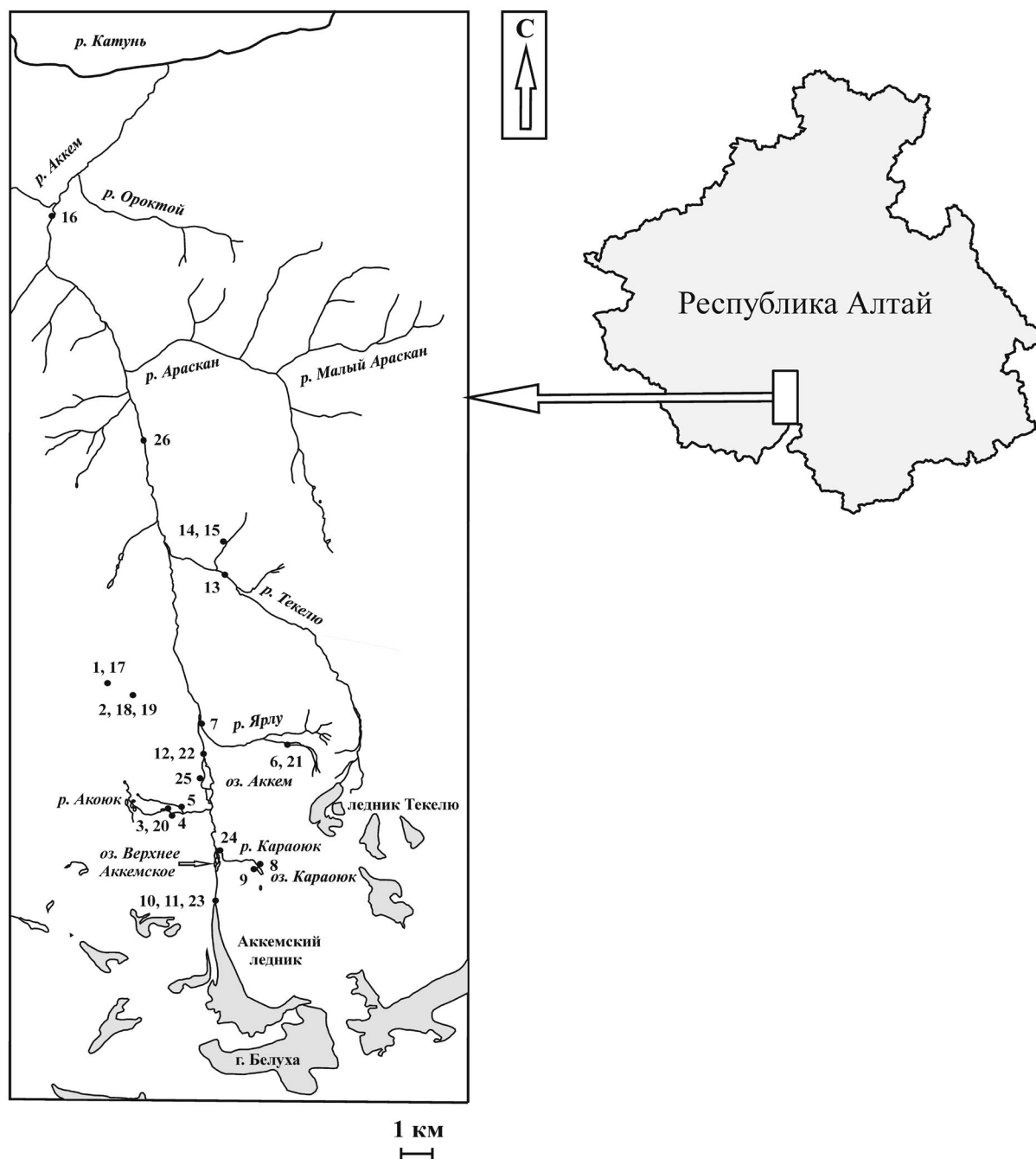


Рис. 1. Картограмма бассейна р. Аккем с притоками, использованы данные [3, 4]. Точками отмечены места отбора проб воды и исследования физико-химических параметров. Цифры на схеме соответствуют порядковым номерам в табл. 1.

Верхнего Аккемского озера – W (шеелит) и Pb (галенит, церуссит), в долине р. Акоюк – рудопроявления Cu и Mo, в районе Аккемского озера – W (шеелит) и Cu. У истоков р. Ярлу находится мелкое месторождение (Аккемское) Mo. В долине р. Ярлу, а также на всем протяжении р. Аккем зафиксированы площадные шлиховые ореолы рассеяния Pb (галенит) и Cu (халькопи-

рит, халькозин), в долине р. Текелю – Pb (галенит, церуссит) [10–12].

Река Аккем берет начало из Аккемского ледника (ледника Родзевича). Ее длина 36 км, средняя высота водосбора – 3000 м. Наиболее крупные притоки: левый – Акоюк, правые – Караюк, Ярлу, Текелю, Араскан, Ороктой. По

Таблица 1. Физико-химические показатели водных объектов (в заголовках столбцов: 1, 17 – снег, фирн, водораздельный хребет между долинами рек Аккема и Кучерлы; 2, 18 – снег, фирн, перевал Кара-Тюрек; 3, 20 – долина Семи озер, нижнее озеро, исток р. Акоюк; 4 – водопад на р. Акоюк (долина Семи озер); 5 – левый приток р. Акоюк (долина Семи озер); 6, 21 – р. Ярлу, верхнее течение; 7 – р. Ярлу, 350 м выше устья; 8 – оз. Караюк (Горных духов), исток р. Караюк; 9 – оз. Караюк, северный берег; 10 – лед, ледник Аккемский; 11, 23 – р. Аккем, исток из грота ледника Аккемского; 12, 22 – оз. Аккем, исток р. Аккем, метеостанция; 13 – р. Текелю, нижнее течение; 14 – выход грунтовых вод в долине правого притока р. Текелю; 15 – дождь, долина правого притока р. Текелю; 16 – р. Аккем, нижнее течение; 19 – перевал Кара-Тюрек, ручей, талые воды снежника; 24 – р. Караюк, устье; 25 – оз. Аккем, западный берег; 26 – р. Аккем, среднее течение). Здесь и в табл. 2 под номерами – даты отбора пробы воды; б/Обр-1–21, б/Обр-2–21 – физико-химические показатели водных объектов исследованы без отбора проб; минер., мг/л – минерализация; эл. пров., мкСм – электропроводность)

Показатель	1	2	3	4	5	6
	16.08.2021 В-29–21	16.08.2021 В-30–21	17.08.2021 В-32–21	17.08.2021 В-33–21	17.08.2021 В-34–21	17.08.2021 В-35–21
Координаты	49°56'21" с.ш. 86°29'32.6" в.д.	49°56'05.1" с.ш. 86°30'23.6" в.д.	49°53'49.4" с.ш. 86°31'26.7" в.д.	49°53'45.2" с.ш. 86°31'42.3" в.д.	49°53'51.1" с.ш. 86°32'00" в.д.	49°55'13.8" с.ш. 86°35'07.2" в.д.
Высота, м	2860	3090	2450	2360	2300	2270
$t_{\text{возд}}, ^\circ\text{C}$	–	–	16.1	18.2	21.6	18.3
$t_{\text{воды}}, ^\circ\text{C}$	–	–	6.5	8.4	10.5	13.6
минер., ppm	4.1	4.9	43.4	43.0	28.4	256
pH	8.2	8.3	7.3	6.8	7.5	7.8
ОВП (Eh), мВ	95	185	170	111	115	103
Показатель	7	8	9	10	11	12
	17.08.2021 В-36–21	18.08.2021 В-37–21	18.08.2021 В-38–21	18.08.2021 В-39–21	18.08.2021 В-40–21	18.08.2021 В-41–21
Координаты	49°55'40.4" с.ш. 86°32'33" в.д.	49°52'40.9" с.ш. 86°34'23.7" в.д.	49°52'40.4" с.ш. 86°34'21.6" в.д.	49°51'41" с.ш. 86°33'02.9" в.д.	49°51'41" с.ш. 86°33'02.9" в.д.	49°54'50.7" с.ш. 86°32'41.9" в.д.
Высота, м	1970	2500	2500	2320	2320	2040
$t_{\text{возд}}, ^\circ\text{C}$	18.0	13.8	16.2	16.0	16.0	11.4
$t_{\text{воды}}, ^\circ\text{C}$	8.6	11.5	9.5	–	0.9	4.7
минер., ppm	174	17.7	17.8	9.3	8.0	22.5
pH	7.7	8.0	7.6	8.2	9.3	8.8
ОВП (Eh), мВ	110	138	128	170	100	106
Показатель	13	14	15	16	17	18
	19.08.2021 В-42–21	19.08.2021 б/Обр-1–21	19.08.2021 б/Обр-2–21	22.08.2021 В-49–21	29.07.2017 В-26–17	29.07.2017 В-27–17
Координаты	49°58'38.3" с.ш. 86°33'10.7" в.д.	49°59'13.8" с.ш. 86°33'13.9" в.д.	49°59'13.8" с.ш. 86°33'13.9" в.д.	50°05'50.2" с.ш. 86°27'41.9" в.д.	49°56'21" с.ш. 86°29'32.6" в.д.	49°56'05.1" с.ш. 86°30'23.6" в.д.
Высота, м	1860	2190	2190	980	2860	3090
$t_{\text{возд}}, ^\circ\text{C}$	16.5	16.8	–	16.5	18.0	–
$t_{\text{воды}}, ^\circ\text{C}$	8.0	0.8	–	6.6	–	–
минер., ppm	47.7	22.9	–	42.0	4.2	2.3
эл. пров., мкСм	–	–	–	–	9.3	3.5
pH	7.2	7.3	8.3	7.4	8.4	8.5
ОВП (Eh), мВ	190	192	170	185	116	124

Показатель	19	20	21	22	23	24
	29.07.2017	30.07.2017	30.07.2017	30.07.2017	31.07.2017	31.07.2017
	В-28–17	В-29–17	В-30–17	В-31–17	В-32–17	В-33–17
Координаты	49°56'05.1" с.ш. 86°30'23.6" в.д.	49°53'49.4" с.ш. 86°31'26.7" в.д.	49°55'13.8" с.ш. 86°35'07.2" в.д.	49°54'50.7" с.ш. 86°32'41.9" в.д.	49°51'41" с.ш. 86°33'02.9" в.д.	49°53'02.3" с.ш. 86°33'06.3" в.д.
Высота, м	3090	2450	2270	2040	2320	2095
$t_{\text{возд}}, ^\circ\text{C}$	11.0	17.0	21.4	15.6	14.4	14.0
$t_{\text{воды}}, ^\circ\text{C}$	10.3	11.4	19.4	8.8	4.7	7.6
минер., ppm	3.2	35.9	280	16.2	8.4	27.1
эл.пров., мкСм	5.1	56.0	417	25.8	13.1	42.3
pH	8.9	7.2	8.0	7.4	7.5	7.4
ОВП (Eh), мВ	54	45	50	70	92	141
Показатель	25	26				
	31.07.2017	01.08.2017				
	В-34–17	В-35–17				
Координаты	49°54'31.4" с.ш. 86°32'42.3" в.д.	50°01'15.9" с.ш. 86°30'47.4" в.д.				
Высота, м	2040	1390				
$t_{\text{возд}}, ^\circ\text{C}$	17.4	15.1				
$t_{\text{воды}}, ^\circ\text{C}$	9.2	10.5				
минер., ppm	25.5	30.4				
эл.пров., мкСм	40.2	47.2				
pH	7.1	7.0				
ОВП (Eh), мВ	121	82				

долине Аккема проходит один из самых популярных туристских маршрутов к уникальным памятникам природы республиканского значения: горе Белухе, Аккемскому озеру, водопаду Текелю и множеству других активно посещаемых рекреационных объектов. Природные комплексы вдоль туристических троп в долине р. Аккем и в окрестностях Аккемского озера испытывают наибольшее антропогенное воздействие [19].

Актуальность экологических исследований в бассейне р. Аккем связана с высокой уязвимостью высокогорных экосистем перед антропогенным и трансграничным загрязнением. При этом для большинства изученных объектов физико-химические, гидрохимические и геохимические исследования проведены впервые. Необходимость контроля экологического состояния уникальных природных объектов возрастает в связи с высокой рекреационно-туристской на-

грузкой, а также с присутствием на их территории месторождений и рудопроявлений тяжелых металлов.

МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ

Получены результаты по количественному определению 54 элементов в воде малых рек, озер, в талых водах ледника и снежников, а также 49 элементов в донных илах бассейна р. Аккем. Концентрации растворенных форм металлов в воде и элементный состав донных осадков определены методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS), относительная погрешность ≤10%. В 2021 г. анализы водных проб (В-29–21–В-49–21) и донных осадков (В-35–21–В-42–21) выполнены на масс-спектрометре высокого разрешения ELEMENT (фирма “Finnigan MAT”, Германия) в Центре коллективного пользования

Многоэлементных и изотопных исследований СО РАН (Новосибирск); ниже предела обнаружения в воде — Be, W (<0.05 мкг/л). Исследования в 2017 г. (В-26—17—В-35—17) выполнены на квадрупольном масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой “Agilent 7500a” (США) и атомно-абсорбционном спектрофотометре “AA280FS” (США) в ИХТТМ СО РАН (Новосибирск). Отбор проб воды проводился в период с 16 по 22 августа 2021 г. и с 29 июля по 1 августа 2017 г. Пробы отбирались в соответствии с нормативными документами [1, 15, 22] в местах максимального водообмена. Не допускалось взмучивание донных отложений. Пробы отбирали в стерильные одноразовые полипропиленовые пробирки объемом 50 мл (фирмы “Corning”, США). Емкости и крышки предварительно ополаскивали не менее трех раз отбираемой для анализа водой [1, 16].

Для масс-спектрального анализа использовались профильтрованные и законсервированные кислотой пробы. На месте отбора пробы фильтровали через мембранные фильтры и консервировали очищенной азотной кислотой, которая использовалась в дальнейшем при выполнении масс-спектрального анализа этих проб. Для фильтрации применялись одноразовые шприцевые фильтрующие насадки “Minisart NML” (фирма “Sartorius”, Германия) с размером пор 0.45 мкм. Фильтрат подкислялся до $\text{pH} < 2$ из расчета 3–5 мл концентрированной азотной кислоты на 1 л пробы [5, 6, 15].

Пробы снега и фирна объемом 150–200 мл отбирали в стерильные одноразовые полипропиленовые пробирки на глубине ≥ 10 см для минимизации поверхностного загрязнения частицами пород и влияния дождевых осадков. Затем они были растоплены при комнатной температуре, профильтрованы через мембранные фильтры, законсервированы очищенной азотной кислотой и помещены в такие же стерильные одноразовые полипропиленовые пробирки, как и пробы воды. Пробы транспортировали в темных контейнерах, хранили в прохладном месте, анализировали не позже 1 мес. с момента отбора [5, 6, 22]. Донные отложения отбирались в точках отбора водных проб одноразовой полипропиленовой пробиркой с глубины до 10 см, высушива-

лись при комнатной температуре, измельчались в агатовой ступке.

В ходе полевых работ непосредственно в водных объектах и в нефильтрованных пробах талого снега и льда были исследованы физико-химические характеристики — температура, pH, окислительно-восстановительный потенциал (ОВП, Eh), электропроводность и общая минерализация. Измерения проводились в точках отбора проб с помощью приборов: “PH-200”, “ORP-200” и “COM-100” (“HM Digital”, Южная Корея). Высокая точность полученных данных гарантирована техническими характеристиками приборов [17]. Географические координаты определялись с помощью GPS-навигатора (“Garmin Ltd”, США).

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Исследования физико-химических характеристик водных объектов проводились в августе 2021 г. и в июле—августе 2017 г. В 2021 г. температура воздуха была 22–11°C, температура воды 14–1°C. В 2017 г. температура воздуха была 21–11°C, температура воды 19–5°C. Минерализация (и электропроводность) воды в реках и озерах широко варьировали: 256–8.0 мг/л в 2021 г.; 280–3.2 мг/л (417–5.1 мкСм) в 2017 г. pH — 9.3–6.8 в 2021 г., 8.9–7.0 в 2017 г. ОВП — 192–100 мВ в 2021 г., 141–45 мВ в 2017 г. Талые снеговые и ледниковые воды имели следующие физико-химические показатели: минерализация (и электропроводность) — 9.3–4.1 мг/л в 2021 г.; 4.2–2.3 мг/л (9.3–3.5 мкСм) в 2017 г. pH и ОВП в 2021 г. — 8.3–8.2 и 185–95 мВ, в 2017 г. — 8.5–8.4 и 124–116 мВ соответственно. Показатели дождевых осадков в 2021 г. следующие: pH — 8.3, ОВП — 170 (табл. 1).

Долина Аккема — типично альпийского типа, дренируется озерно-речной системой, представленной р. Аккем с притоками и двумя проточными моренно-подпрудными озерами. В районе истока долина реки узкая с крутыми склонами, покрытыми крупновалунными осыпями (курумами). Водный поток размывает мощные ледниковые отложения, большое количество взвеси ледниковых илов делает воду

Таблица 2. Результаты ИСР-MS-определения содержания растворенных форм элементов в водных пробах, мкг/л (1 – ПО-21 – пределы обнаружения для анализов, выполненных в 2021 г.; 2, 18 – снег, фирн, водораздельный хребет между долинами рек Аккема и Кучерлы; 3, 19 – снег, фирн, перевал Кара-Тюрек; 4, 20 – перевал Кара-Тюрек, ручей, талые воды снежника; 5, 21 – долина Семи озер, нижнее озеро, исток р. Аюк; 6 – водопад на р. Аюк (долина Семи озер); 7 – левый приток р. Аюк (долина Семи озер); 8, 22 – р. Ярлу, верхнее течение; 9 – р. Ярлу, 350 м выше устья; 10 – оз. Караюк, исток р. Караюк; 11 – оз. Караюк, северный берег; 12 – лед, ледник Аккемский; 13, 24 – р. Аккем, исток из грота ледника Аккемского; 14, 23 – оз. Аккем, исток р. Аккем, метеостанция; 15 – р. Текелю, нижнее течение; 16 – р. Аккем, нижнее течение; 17 – ПО-17 – пределы обнаружения для анализов, выполненных в 2017 г.; 25 – р. Караюк, устье; 26 – оз. Аккем, западный берег; 27 – р. Аккем, среднее течение; 28 – нормативы качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения [20]; 29 – ПДК питьевой воды согласно СанПиН 1.2.3685–21 [23]; 30 – СанПиН 2.1.4.1116–02: нормативы качества расфасованных питьевых вод, первая категория [24]; 31 – СанПиН 2.1.4.1116–02: нормативы качества расфасованных питьевых вод, высшая категория [24]; подчеркнуты показатели > ПДК)

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8
	ПО-21	16.08.2021 В-29–21	16.08.2021 В-30–21	16.08.2021 В-31–21	17.08.2021 В-32–21	17.08.2021 В-33–21	17.08.2021 В-34–21	17.08.2021 В-35–21
Na	5	114	127	23	367	383	812	2787
Mg	3	22	11	26	2819	2761	509	<u>19503</u>
Al	2	10	<u>108</u>	5	8	7	13	<u>84</u>
Si	30	<30	<30	<30	346	358	726	780
P	1	9.3	4.7	6.3	1.4*	1.3*	1.9*	2.3
K	20	284	272	36*	191	215	137	<u>3904</u>
Ca	30	91	124	97	6694	6908	6597	<u>32555</u>
Sc	0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	0.005*
Ti	0.15	0.18*	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15
V	0.015	0.03*	0.02*	0.02*	0.07	0.07	0.05	0.08
Cr	0.02	0.06	0.10	0.02*	0.14	0.14	0.08	0.18
Mn	0.07	7.9	0.96	5.6	0.58	0.15	0.29	<u>595</u>
Fe	1	10.4	8.1	3.0	3.2	2.5	10.9	33.1
Co	0.002	0.023	0.014	0.027	0.006	0.006	0.014	1.10
Ni	0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	3.6
Cu	0.08	0.24	0.21	0.16	0.37	0.70	<u>1.58</u>	<u>1.97</u>
Zn	0.1	1.06	<u>35.0</u>	0.77	0.28	0.75	0.89	1.13
Rb	0.02	0.12	0.09	0.03*	0.05	0.07	0.06	2.06
Sr	0.18	0.56	0.26*	0.60	80.7	82.1	25.4	<u>1249</u>
Mo	0.005	0.005*	0.01*	0.01*	0.37	0.36	0.05	<u>7.8</u>
Ag	0.002	0.088	0.165	<0.002	<0.002	0.005	0.002*	0.004*
Cd	0.005	0.008*	<0.005	0.007*	<0.005	<0.005	<0.005	0.037
Sn	0.01	<0.01	0.01*	<0.01	<0.01	0.01*	<0.01	0.29
Sb	0.005	0.01*	0.02	0.01	0.02	0.02	0.04	0.11
Te	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.02
Ba	0.1	0.57	0.22	0.35	1.7	1.8	1.6	14.6
Pb	0.007	0.287	0.492	0.069	0.010*	0.015	0.015	0.063
Bi	0.001	0.010	0.021	0.001*	0.001*	0.005	0.002	0.004
U	0.001	0.003	0.001*	0.002*	0.234	0.207	0.012	7.38
Сумма	—	551	692	169	10513	10722	8835	61532
Компонент	9	10	11	12	13	14	15	16
	17.08.2021 В-36–21	18.08.2021 В-37–21	18.08.2021 В-38–21	18.08.2021 В-39–21	18.08.2021 В-40–21	18.08.2021 В-41–21	19.08.2021 В-42–21	22.08.2021 В-49–21
Na	1880	238	242	107	169	339	808	785
Mg	<u>7961</u>	557	565	30	261	703	1451	1269
Al	<u>76</u>	<u>41</u>	37	<u>72</u>	<u>129</u>	<u>87</u>	<u>47</u>	<u>93</u>
Si	1111	264	288	45*	273	419	911	1007
P	1.8*	1.5*	1.6*	7.5	4.3	2.4	2.5	3.4
K	1755	713	702	170	975	1223	961	1104
Ca	<u>32992</u>	3115	3150	47*	1160	4071	9489	8171
Sc	0.005*	<0.005	<0.005	<0.005	0.012	0.008*	<0.005	0.008*
Ti	<0.15	<0.15	<0.15	2.10	6.74	3.73	<0.15	3.81
V	0.08	0.05	0.04	0.08	0.32	0.23	0.13	0.24
Cr	0.19	0.06	0.06	0.10	0.32	0.25	0.17	0.31
Mn	<u>49.4</u>	0.45	0.38	3.7	5.8	7.5	1.3	6.0

Fe	4.7	1.4*	2.8	46.6	<u>121</u>	72.1	10.7	71.4
Co	0.130	0.004	0.004	0.042	0.084	0.054	0.010	0.049
Ni	0.5*	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4
Cu	<u>1.46</u>	0.52	0.49	0.42	0.62	0.60	0.77	<u>1.05</u>
Zn	0.62	0.69	1.24	1.65	2.13	0.93	0.97	1.49
Rb	0.70	0.63	0.64	0.33	0.92	1.10	0.47	0.91
Sr	<u>536</u>	16.8	16.2	0.43	5.6	24.5	89.8	65.2
Mo	<u>4.2</u>	0.15	0.15	0.01	0.21	0.46	<u>1.2</u>	0.72
Ag	<0.002	0.004*	<0.002	0.171	0.002*	<0.002	<0.002	0.005
Cd	0.016	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	0.008*	0.008*
Sn	0.10	<0.01	<0.01	<0.01	0.01*	0.02*	0.01*	0.02*
Sb	0.07	0.03	0.03	<0.005	0.02	0.03	0.04	0.04
Te	<0.01	<0.01	<0.01	0.02*	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Ba	12.4	1.9	1.9	0.49	1.1	1.3	2.5	2.5
Pb	0.024	0.011*	0.012*	0.079	0.058	0.036	0.019	0.048
Bi	0.002	0.004	0.001*	0.005	0.005	0.002	0.016	0.002
U	2.69	0.137	0.135	0.033	0.140	0.436	0.367	0.483
Сумма	46388	4950	5008	443	3117	6957	13778	12586
Компонент	17 ПО-17	18 29.07.2017 В-26-17	19 29.07.2017 В-27-17	20 29.07.2017 В-28-17	21 30.07.2017 В-29-17	22 30.07.2017 В-30-17	23 30.07.2017 В-31-17	24 31.07.2017 В-32-17
Li	0.001	—	—	—	—	4	0.13	0.023
Al	1	<u>68</u>	3.8	—	—	<u>54</u>	<u>41</u>	<u>40</u>
Sc	0.001	0.022	0.033	—	0.056	—	0.065	—
Ti	0.001	1.1	1	0.2	0.55	1.8	5.5	4
V	0.01	0.055	—	0.025	0.032	0.088	0.15	0.14
Mn	0.001	3.5	1.1	6.2	1.2	<u>29</u>	7.5	4.3
Fe	0.1	81	38	29	34	<u>140</u>	87	73
Ga	0.001	—	—	—	0.12	0.77	0.13	—
Ge	0.001	—	—	—	—	0.17	—	—
As	0.001	—	—	—	—	0.63	—	—
Se	0.001	—	<u>4.6</u>	1.5	—	<u>3.6</u>	—	<u>2.4</u>
Rb	0.001	0.61	0.027	0.054	—	1.7	0.92	0.75
Sr	1	0.035	—	1.2	73	12	15	6.5
Y	0.001	0.032	0.076	—	0.031	0.22	—	—
Zr	0.001	—	—	—	—	—	—	0.066
Mo	0.01	—	—	—	—	<u>6.1</u>	—	—
Ru	0.001	—	—	—	—	—	0.053	—
Pd	0.001	—	—	—	—	0.44	—	—
Ag	0.01	—	0.27	—	0.087	0.1	0.54	0.23
Cd	0.005	0.12	—	—	—	—	—	—
Sn	0.005	—	—	—	—	—	0.078	0.12
Sb	0.005	—	—	—	—	—	—	—
Cs	0.001	—	—	—	—	2.8	—	—
Ba	0.1	—	—	—	0.71	12	2.2	—
Ce	0.001	0.83	0.93	0.88	0.91	1.5	0.92	0.76
Pr	0.001	0.1	0.095	0.067	0.094	0.13	0.062	0.076
Nd	0.001	0.51	0.51	0.54	0.41	0.54	0.27	0.25
Sm	0.001	—	—	—	—	0.065	—	—
Eu	0.001	0.03	—	—	0.024	0.037	—	—
Gd	0.001	0.098	—	—	0.059	0.078	0.078	0.059
Dy	0.001	—	—	—	—	0.074	—	—
Ho	0.001	0.01	0.017	—	—	0.01	—	—
Er	0.001	—	—	—	—	0.056	—	—
Yb	0.001	—	—	—	—	—	—	—
Re	0.001	—	—	—	—	—	0.22	0.35
Tl	0.001	—	—	—	—	—	0.093	—
Pb	0.01	2.8	1.6	—	0.071	0.12	—	0.028
Bi	0.0005	1.2	1.2	0.95	2.1	—	0.29	0.41

Th	0.001	—	—	0.017	—	—	0.03	—
U	0.001	0.049	—	—	0.14	7.1	0.34	0.19
Компонент	25 31.07.2017 В-33–17	26 31.07.2017 В-34–17	27 01.08.2017 В-35–17	28	29 ПДК	30 Первая	31 Высшая	
Li	—	0.094	—	80	30	30	30	
Na	—	—	—	120 000	200 000	200 000	20 000	
Mg	—	—	—	40 000	50 000	65 000	5000–50 000	
Al	—	31	31	40	200	200	100	
Si	—	—	—	—	25 000	10 000	10 000	
P	—	—	—	50**	3500	—	—	
K	—	—	—	10 000***	12 000****	20 000	2000–20 000	
Ca	—	—	—	180 000	100 000****	130 000	25 000–80 000	
Sc	0.069	0.02	0.085	—	—	—	—	
Ti	0.69	3.4	4.4	60	100	—	—	
V	—	0.065	0.17	1	100	—	—	
Cr	—	—	—	20	50	50	30	
Mn	—	10	5.1	10	100	50	50	
Fe	28	62	61	100	300	300	300	
Co	—	—	—	10	100	100	100	
Ni	—	—	—	10	20	20	20	
Cu	—	—	—	1	1000	1000	1000	
Zn	—	—	—	10	5000	5000	3000	
As	—	1.7	—	50	10	10	6	
Se	—	—	—	2	10	10	10	
Rb	0.56	0.78	0.96	100	—	—	—	
Sr	27	28	50	400	7000	7000	7000	
Zr	—	—	0.036	70	—	—	—	
Mo	—	—	—	1	70	70	70	
Ag	2.6	0.33	0.44	—	50	25	25	
Cd	—	—	—	5	1	1	1	
Sn	0.17	—	—	112	2000	—	—	
Sb	—	0.047	—	—	5	5	5	
Te	—	—	—	3	10	—	—	
Cs	—	—	—	1000	—	—	—	
Ba	—	—	—	740	700	700	100	
Ce	0.81	0.75	1	—	—	—	—	
Pr	0.067	0.084	0.1	—	—	—	—	
Nd	0.3	0.16	0.33	—	—	—	—	
Sm	—	0.054	—	—	—	—	—	
Gd	—	—	0.088	—	—	—	—	
Yb	0.038	—	0.053	—	—	—	—	
Re	0.25	0.13	0.17	—	—	—	—	
Tl	—	0.02	—	—	0.1	—	—	
Pb	—	—	6.9	6	10	10	5	
Bi	0.1	0.078	0.37	—	100	—	—	
Th	0.02	0.023	0.025	—	—	—	—	
U	0.27	0.35	0.4	—	15	—	—	

* Концентрации элементов близки к пределу обнаружения, погрешность до 100% (данные по содержанию этих элементов следует считать оценочными).

** Фосфат-ион (олиготрофные водоемы).

*** Для водоемов с минерализацией до 100 мг/л.

**** Согласно Директиве 80/778/ЕС, 1980 [7] и Директиве 98/83/ЕС, 1998 [8].

мутной и придает ей белый цвет (от алтайского Ак-кем — “белая вода”). Река впадает в Верхнее Аккемское озеро и вытекает из него, а ниже по течению — из Аккемского озера, расположенных на разных уровнях глубокой троговой долины, разработанной четвертичным ледником (Аккемским). Конечная морена, которая запруживала Верхнее Аккемское озеро, значительно размыта, поэтому оно наполняется водой только в период половодья, в остальное время его котловину прорезают многочисленные протоки и рукава р. Аккем. Южная оконечность Аккемского озера заболочена, ее граница непостоянна, а котловина заполнена ледниковым илом с сетью рукавов р. Аккем. С севера озеро ограничено конечной мореной, берега заболочены. В средней части озеро достигает максимальной глубины 15 м, берега представлены крутыми склонами гор [9, 19].

В воде р. Аккем от истока к нижнему течению минерализация возрастает в 5 раз (от 8 до 42 мг/л), суммарное содержание растворенных форм элементов, в том числе Na, Mg, Si, Ca, Cu, Sr, Mo, Ag, Sb, Ba, U, — в 4 раза (от 3.1 до 12.6 мг/л). Содержание Al, Ti, Fe, Co, Zn, Bi, напротив, в истоке реки выше, чем на нижних участках. Содержания Al, Ti, V, Cr, Fe в истоке Аккема из грота ледника — максимальные из всех исследованных объектов (табл. 1, 2).

Крупные притоки Аккема реки Акоюк (левый) и Караюк (правый) имеют висячие троговые долины по бортам долины р. Аккем вблизи ее истока из Аккемского ледника. Верхняя часть долины р. Караюк сложена скальными выходами и курумами, сменяющимися мохово-лишайниковыми, ерниковыми тундрами и низкотравными альпийскими лугами на маломощных каменистых почвах. Долина р. Акоюк более обширная и заболоченная, с повышенным водообменом за счет талых вод снежников г. Акоюк, промывающих более мощный почвенно-грунтовый слой. Вероятно, поэтому минерализация и суммарное содержание элементов в воде р. Акоюк в 2.0–2.5 раза выше, чем в р. Караюк. Истоки р. Акоюк и многочисленные ручьи формируются вблизи снеговой линии в зоне каменистых тундр и вызывают разноуровневую систему небольших ледниковых озер, ниже по течению дренируют

высокогорные морены и почвы в зоне альпийских и субальпийских лугов. В воде р. Акоюк содержания Mg, Ca, Cr, Sr, Mo в 2–5 раз выше, чем в р. Караюк. Напротив, в р. Караюк выше, чем в р. Акоюк, содержание Rb — в 12 раз; Al, K — в 4–5 раз. Левый приток р. Акоюк собирает воду с заболоченного высокогорного плато вдали от основного русла р. Акоюк, и элементный состав этой воды несколько отличается от преобладающего состава поверхностных вод долины. В воде притока по сравнению с водой р. Акоюк содержание Na, Si, Fe, Co, Cu в 2–4 раза выше; Mg, Sr, Mo, Bi — в 3–7 раз ниже, а U — в 18 раз ниже (табл. 1, 2).

Минимальная среди изученных водных объектов минерализация (3.2 мг/л) зафиксирована в ручье, стекающем со снежника на перевале Кара-Тюрек и в истоке р. Аккем из грота Аккемского ледника (8.0 мг/л), а максимальная (256–280 мг/л) — в верхнем течении р. Ярлу. Даже в нижнем течении после впадения множества ручьев минерализация воды в реке остается высокой — 174 мг/л. Русло реки размывает тонкодисперсные песчано-глинистые отложения, которые в большом количестве переходят во взвесь, в результате чего вода в реке мутная и имеет насыщенный зеленовато-белый цвет. Часть компонентов этих взвесей переходит в раствор, повышая содержание в нем как макро-, так и микроэлементов. Таким образом, р. Ярлу выделяется среди других водных объектов бассейна р. Аккем максимальной концентрацией в воде растворенных форм элементов — 62 мг/л, что значительно выше, чем в истоке р. Аккем в районе метеостанции — 7.0 мг/л. Из всех изученных объектов в воде Ярлу отмечены наибольшие содержания Na, Mg, Si, K, Ca, Mn, Co, Ni, Cu, Rb, Sr, Mo, Cd, Sn, Sb, Te, Ba, U.

Реки Ярлу и Текелю протекают по смежным долинам, представленным среднегорьем с альпийскими лугами, вниз по течению сменяющимися кедрово-лиственничным лесом. Однако воды этих рек значительно различаются по составу. Проба воды была взята на правом берегу р. Текелю у подножья 600-метрового обрыва Скинчак в 1 км от водопада Текелю ниже по течению. Минерализация воды р. Текелю (48 мг/л) и суммарное содержание элементов (14 мг/л) —

в 5 раз ниже, чем в Ярлу. В воде р. Текелю содержание Mn в 455 раз; Co — в 110; Mg, Sr, U — в 13–20; Ni, Mo, Ba — в 6–9; Na, K, Ca, Fe, Cu, Rb, Sb, Pb — в 3–4 раза меньше, чем в Ярлу. И только содержание Bi в р. Текелю в 4 раза выше, чем в р. Ярлу, — максимальное среди исследованных рек и озер. По сравнению с р. Аккем в районе метеостанции в р. Текелю минерализация и суммарное содержание растворенных форм элементов в 2 раза выше за счет более высокого содержания макроэлементов (Na, Mg, Si, Ca). Содержание Bi в Текелю — в 8, Sr, Mo — в 3–4 раза выше, чем в Аккеме. При этом содержание Mn, Fe, Co в Аккеме в 5–7 раз выше, чем в Текелю (табл. 1, 2).

В гляциально-нивальном ландшафтно-климатическом поясе были взяты пробы льда Аккемского ледника, снега и фирна снежников на перевале Кара-Тюрек и на водораздельном хребте рек Аккем и Кучерлы на высотах 2320–3090 м н.у.м. Суммарное содержание растворенных форм элементов в леднике и снежниках (0.7–0.4 мг/л) в среднем в 27 раз ниже, чем в реках. Однако количество некоторых элементов в талых водах выше, чем в реках и озерах. Например, максимальное в исследованных пробах содержание P (9.3 мкг/л) — в пробах снега и фирна на водораздельном хребте между долинами рек Аккем и Кучерлы, максимальное содержание Ag (0.17 мкг/л) — в Аккемском леднике и в снежнике на перевале Кара-Тюрек, максимальное содержание Zn (35 мкг/л), Pb (0.49 мкг/л) и Bi (0.021 мкг/л) — в пробах снега и фирна на перевале Кара-Тюрек.

Проба массивного льда (B-39–21) была взята из внутренней зоны Аккемского ледника, вскрывшейся в результате обрушения крупных глыб ледникового грота, дающего начало р. Аккем. Минерализация талых ледниковых вод — 9.3 мг/л, воды в истоке Аккема из грота ледника — 8.0 мг/л. Суммарное содержание растворенных форм элементов в истоке Аккема — 3.1 мг/л, что в 7 раз выше, чем в ледниковых водах — 0.4 мг/л. Минерализация талых вод снежника на перевале Кара-Тюрек — 2.3–4.9 мг/л, воды в ручье, стекающем с этого снежника, — 3.2 мг/л. В снежнике общее содержание элементов (0.7 мг/л) в 4 раза выше, чем в ручье (0.17 мг/л).

Большинство химических элементов мигрирует в ионных, молекулярных или коллоидных растворах в сочетании с суспензиями. Характерна также миграция тонкой мути и более крупных взвешенных частиц. Кроме ионной формы растворенные неорганические соединения находятся в форме молекул и коллоидных частиц [27]. Поэтому минерализация нефитрованных вод будет выше суммарного содержания в них элементов в растворенной форме. В данном случае эта разница гораздо больше для ледника и ручья, стекающего со снежника. Это значит, что большая часть элементов в ледниковых водах и ручье находится не в ионной форме, а в виде молекулярных или коллоидных растворов.

Во льду выше, чем в воде истока Аккема, содержание Ag, а в Аккеме выше содержание большинства элементов: Ca (в 25 раз); Mo (в 16); Sr (в 13); Mg (в 9); Si, K, Ti, V, Cr, Fe, Rb, Sb, U (в 3–6 раз). В снежнике на перевале Кара-Тюрек выше, чем в стекающем с него ручье, содержание: Ag (в >80 раз); Zn (в 46); Al, Bi (в 21); Na, K, Cr, Fe, Rb, Pb (в 3–8 раз). В ручье содержание Mg, Mn, Sr в 2–6 раз выше, чем в снежнике (табл. 1, 2).

В табл. 3 и на рис. 2 представлены результаты ICP-MS-определения элементного состава донных илов рек Аккем, Ярлу, Текелю в сравнении с составом эталонного образца байкальского ила (BIL-1) и континентальной коры. Нормированные по примитивной мантии PM [29] тренды распределения редких и редкоземельных элементов в донных илах имеют сходные с трендами BIL-1 и континентальной коры уровни содержания и геохимические характеристики. Для них характерны обогащение легкими лантаноидами $((La/Yb)_{PM} - 9.6-6.2)$ и крупноионными литофильными элементами LILE $((Rb/Sm)_{PM} - 8.3-4.3)$, слабо фракционированный тренд распределения средних и тяжелых лантаноидов $((Sm/Yb)_{PM} - 2.6-2.1, (Gd/Yb)_{PM} - 2.0-1.3)$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Состав поверхностных вод обусловлен ландшафтно-геоморфологическими, климатическими, литолого-геохимическими особенностями

водосборных территорий, составом и свойствами почв и почвообразующих пород [21]. В условиях резко континентального климата с длительным морозным периодом, значительной долей снежно-ледникового питания горных рек, промывающих маломощный почвенно-грунтовый слой на скальном фундаменте, формируются низкоминерализованные кальциевые поверхностные воды, характерные для горных регионов: в долине р. Аккем ультрапресные (<48 мг/л), в верховье р. Ярлу — пресные (<256 мг/л). рН рек и озер соответствует нейтральной и слабощелочной среде до щелочной, талые воды ледника и снежников и дождевые воды — слабощелочные. ОВП изученных объектов соответствует окислительной

(195–100 мВ) и переходной (45–95 мВ) геохимической обстановке.

Исходный химический состав поверхностных вод определяется составом атмосферных осадков, талых снеговых и ледниковых вод с последующим обогащением в результате поверхностного и подземного стока, фильтрации осадков через почвенный покров, поступления в них трещинных вод из пород геологического основания [13]. Металлогенические особенности состава коренных пород на водосборной площади влияют на элементный состав донных илов русел рек, но в меньшей степени, чем на состав поверхностных вод.

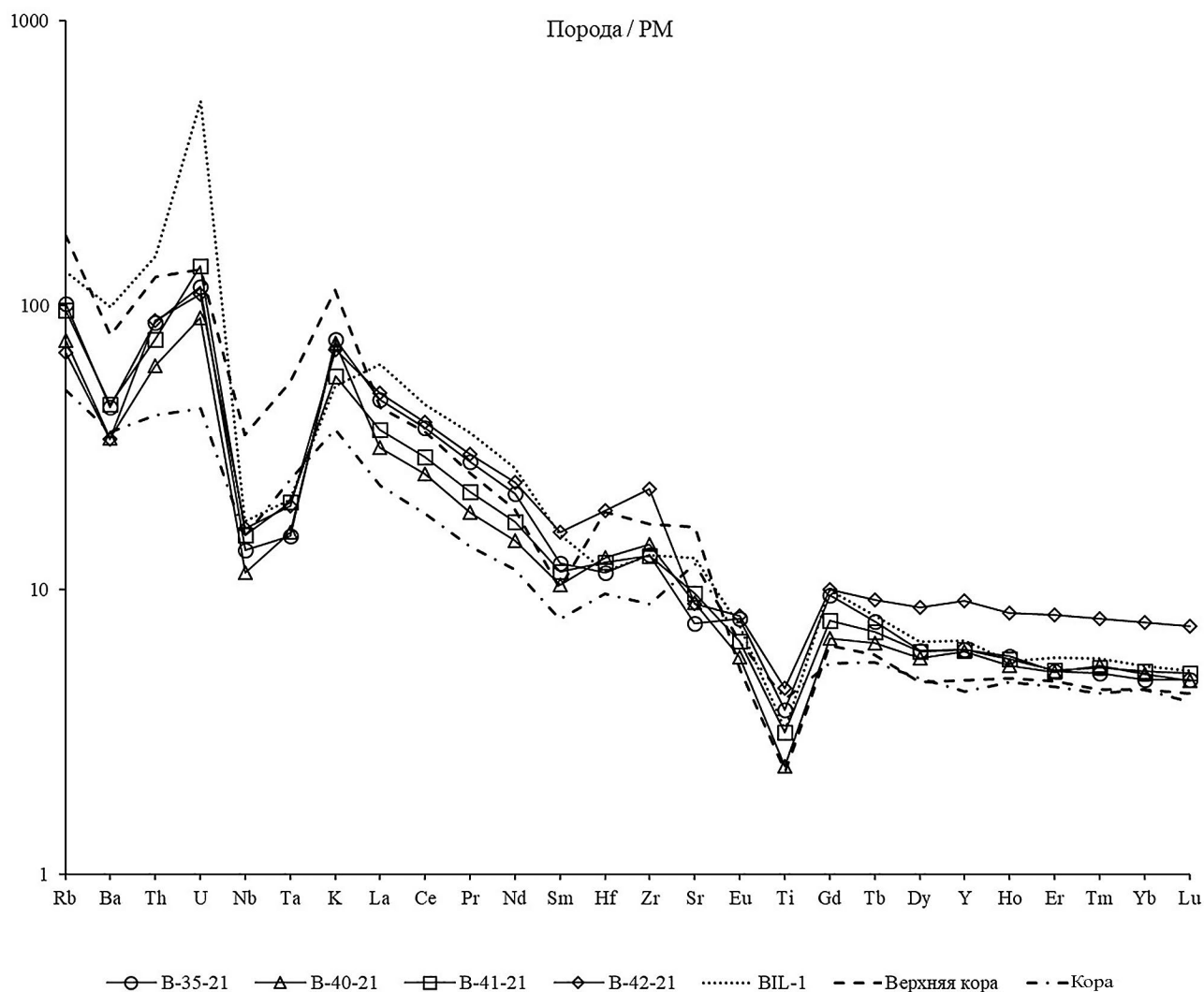


Рис. 2. Распределение редких и редкоземельных элементов в донных илах. В построении диаграммы использованы данные, нормированные по примитивной мантии [29]. В-35–21 — р. Ярлу, верхнее течение; В-40–21 — р. Аккем, исток из грота ледника Аккемского; В-41–21 — оз. Аккем, исток р. Аккем, метеостанция; В-42–21 — р. Текелю, нижнее течение; BIL-1 — байкальский ил (эталонный образец); верхняя кора — верхняя континентальная кора [25]; кора — континентальная кора в целом [25].

Таблица 3. Результаты ICP-MS-определения элементного состава донных илов, г/т (ppm) (1 – пределы обнаружения; 2 – байкальский ил (эталонный образец); 3 – р. Ярлу, верхнее течение; 4 – р. Аккем, исток из грота ледника Аккемского; 5 – оз. Аккем, исток р. Аккем, метеостанция; 6 – р. Текелю, нижнее течение; 7 – состав верхней континентальной коры [25]; 8 – состав континентальной коры в целом [25])

	1	2	3	4	5	6	7	8
Компонент	ПО	BIL-1	B-35–21	B-40–21	B-41–21	B-42–21	верхняя кора	кора
Be	1	2.0	1.96*	<1	1.2*	<1	—	—
Na	200	16246	16737	20220	22958	18060	28933	22998
Mg	50	12947	20897	10614	14100	16195	13266	31958
Al	30	75582	78914	64895	77171	66872	80428	84132
Si	400	303014	349981	370561	342685	372027	308527	267858
P	4	1584	1220	702	928	1379	—	—
K	80	18859	18253	14067	17422	12953	28225	9132
Ca	100	14260	7359	15168	14857	9300	30017	52887
Sc	0.1	13.8	15.1	11.0	14.4	14.5	—	—
Ti	10	4191	4947	3117	4110	5854	2996	5393
V	0.3	114	112	78	86	102	60	230
Cr	3	72	107	90	89	146	35	185
Mn	2	3003	848	697	858	1596	—	—
Fe	20	52896	49131	34251	33326	51622	34979	70736
Co	0.1	16.7	21.5	9.6	13.5	16.6	10.0	29.0
Ni	3	59	81	94	73	60	20	105
Cu	5	50	38	184	93	38	—	—
Zn	5	102	89	49	58	80	—	—
Ga	1	18	16	12	14	13	—	—
As	3	18	10	<3	<3	11	—	—
Rb	0.5	84	64	48	61	43	112	32
Sr	3	273	161	190	206	189	350	260
Y	0.1	30.1	28.0	27.6	28.0	41.7	22.0	20.0
Zr	0.1	148	149	162	148	254	190	100
Nb	0.09	12.4	9.8	8.2	11.1	11.7	25.0	11.0
Mo	0.5	3.2	2.8	0.9*	1.0*	1.5	—	—
Cs	0.1	6.3	4.8	3.8	4.8	3.3	—	—
Ba	3	691	307	238	315	236	550	250
La	0.06	42.6	32.0	21.8	25.1	33.9	30.0	16.0
Ce	0.06	79.6	66.0	45.4	52.3	68.9	64.0	33.0
Pr	0.03	9.8	7.8	5.2	6.1	8.3	7.1	3.9
Nd	0.03	36.3	29.4	20.0	23.5	32.1	26.0	16.0
Sm	0.01	7.0	5.5	4.6	5.1	7.1	4.5	3.5
Eu	0.005	1.2	1.3	1.0	1.1	1.4	0.9	1.1
Gd	0.02	5.9	5.7	4.0	4.7	6.0	3.8	3.3
Tb	0.005	0.9	0.8	0.7	0.8	1.0	0.6	0.6
Dy	0.01	4.9	4.5	4.3	4.5	6.4	3.5	3.6
Ho	0.005	0.9	1.0	0.9	0.9	1.4	0.8	0.8
Er	0.02	2.8	2.5	2.5	2.5	3.9	2.3	2.2

Таблица 3. Окончание

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8
Компонент	ПО	BIL-1	B-35–21	B-40–21	B-41–21	B-42–21	верхняя кора	кора
Tm	0.005	0.4	0.4	0.4	0.4	0.6	0.3	0.3
Yb	0.02	2.7	2.4	2.5	2.5	3.8	2.2	2.2
Lu	0.005	0.4	0.4	0.4	0.4	0.6	0.3	0.3
Hf	0.05	3.6	3.6	4.0	3.9	5.9	5.8	3.0
Ta	0.05	0.9	0.6	0.7	0.8	0.8	2.2	1.0
W	0.1	3.6	3.2	1.2	1.6	2.3	—	—
Ti	0.05	0.2	0.1	0.098*	0.1	0.1	—	—
Pb	1	20.3	12.5	14.2	16.7	13.8	20.0	8.0
Th	0.03	12.6	7.4	5.2	6.5	7.5	10.7	3.5
U	0.02	10.9	2.4	1.9	2.9	2.3	2.8	0.9

* Концентрации элементов близки к пределу обнаружения, погрешность до 100% (данные по содержанию этих элементов следует считать оценочными).

С наличием Мо-оруденения в долине р. Ярлу могут быть связаны в 2–3 раза большие содержания Мо и сопутствующих металлов (Co, Zn, As, W) в донных илах р. Ярлу по сравнению с илами р. Аккем. Однако содержания этих элементов в илах р. Ярлу близки к их содержанию в эталонном образце BIL-1. О присутствии Си-минерализации у истоков р. Аккем свидетельствует содержание Си в илах Аккема в 5 раз большее, чем в Ярлу и Текелю, и в 4 раза большее, чем в BIL-1. В донных илах р. Текелю отмечены повышенные содержания Ti, Cr, Y, Zr, Hf и тяжелых лантаноидов (Dy–Lu) по сравнению с илами р. Аккем и BIL-1. Обрыв Скинчак в долине р. Текелю представляет собой выход верхнедевонских гранитоидов, прорывающих нижнеордовикские осадочные породы текелинской свиты [3]. Проба донного ила взята в том месте, где русло реки размывает зону роговиков на контакте гранитоидного массива со вмещающими породами. В составе роговиков присутствует гранат – концентрат тяжелых лантаноидов [14], с чем, вероятно, связано более высокое по сравнению с другими пробами содержание тяжелых лантаноидов в пробе донного ила р. Текелю (B-42–21).

Особенность распределения элементов в изученных донных илах – выраженные минимумы по Nb, Ta и Ti. Такие геохимические характеристики могли быть унаследованы от разрушенных в результате выветривания коренных пород, в частности – среднедевонских гранитоидов,

представленных в долине Аккема крупными массивами в верхнем и среднем течении реки. Эти породы относятся к типу а-гранитоидов, сформировавшихся в геодинамической обстановке активной континентальной окраины, характеризующейся интенсивным островодужным вулканизмом [26]. Островодужные гранитоиды обогащены LILE и обнаруживают отрицательные аномалии Nb–Ta и Ti [28], что впоследствии может проследиваться в донных осадках, образованных при участии таких пород (табл. 3; рис. 2).

На микроэлементный состав природных вод оказывают влияние подстилающие горные породы и почвы, а также донные осадки и взвеси рек и озер. По сравнению с водотоками на смежных территориях в реках с водосборами, включающими месторождения и рудопроявления, в результате последовательного выщелачивания многократно возрастает концентрация соответствующих рудных компонентов. Так, в воде р. Ярлу по сравнению с р. Аккем в районе метеостанции наблюдаются более высокие содержания: Mn (в 80 раз); Sr (в 50); Co (в 20); Mo, U (в 17); Sn (в 15); Ni, Cd, Sb (в 4–9 раз). В воде р. Аккем по сравнению с р. Ярлу выше содержания: Ti (в > 45 раз), V (в 3–4), Fe (в 2–4 раза), причем наибольшие концентрации наблюдаются в истоке р. Аккем из грота ледника Аккемского. В р. Текелю содержание Mo в 2–6, а Bi – в 3–8 раз выше, чем в р. Аккем. В верхнем течении малых горных рек

время контакта с подстилающим субстратом минимально, а климатические условия не способствуют переходу элементов в водный раствор. Тем не менее содержания рудных компонентов в воде р. Ярлу на участке с рудовмещающими коренными породами возрастают в большей степени, чем концентрация тех же элементов (Mo, Co) в донных илах (табл. 2, 3).

В долине Ярлу подстилающие породы — тонкозернистые рыхлые осадочные отложения, вмещающие месторождение Mo и насыщенные сопутствующими ему элементами. Питающие истоки реки ультрапресные снеговые воды с высокой растворяющей способностью промывают рыхлые отложения в зоне окисления рудного месторождения, выщелачивают рудные и нерудные компоненты, в том числе карбонаты Ca и Mg, из вмещающих осадочных пород, а также захватывают их в виде тонкой мути и взвесей, которые в процессе миграции продолжают участвовать в выщелачивании. Этим объясняется высокая минерализация вод Ярлу и наибольшие среди всех изученных объектов содержания Na, Mg, Si, K, Ca, Mn, Co, Ni, Cu, Rb, Sr, Mo, Cd, Sn, Sb, Te, Ba, U.

Долины рек Аккем и Кучерлы [2] разделены горным хребтом, но удалены друг от друга на < 10 км. Сходство ландшафтно-климатической обстановки, состава подстилающих пород и почв водосборов этих рек определяет сходство состава их вод. Общая минерализация и содержание растворенных элементов в нижнем течении Аккема в 1.6–2.0 раза выше, чем в среднем течении Кучерлы, за счет более высокого содержания Mg, Al, K, а в истоке Аккема (в районе метеостанции) и истоке Кучерлы (из оз. Кучерлинского) эти показатели практически равны. На всем протяжении рек наблюдаются лишь небольшие вариации содержания большинства микроэлементов. Содержание Mn, Sr, U в водах Аккема в 2–3 раза выше, чем в водах Кучерлы, при этом содержания Zn и Sb в воде Кучерлы могут в >10 раз превышать их содержания в Аккеме. Содержание W в воде Кучерлинского озера и в верхнем течении Кучерлы (0.08 мкг/л) [2] — максимальное из исследованных проб, что может быть связано с наличием в верховьях реки площадных шлиховых ореолов рассеяния шеелита [12].

По сравнению с Аккемским ледником в снежниках на водораздельном хребте между долинами рек Аккем и Кучерлы и на перевале Кара-Тюрек содержание Zn в среднем в 11, Pb — в 5, Bi — в 3 раза выше, вероятно, за счет трансграничного атмосферного загрязнения. Проба льда внутренней части ледника, в отличие от снежников, не подвержена современным атмосферным загрязнениям. Поэтому, вероятно, ее состав отражает состав осадков в период, предшествующий антропогенному влиянию на экологическое состояние территории. В то же время во льду обнаружено высокое содержание рудных элементов: U — в 17; Ti — в 13; V, Fe, Co, Rb — в 2–5 раз выше, чем в снежниках. Такое возможно за счет аккумуляции в леднике рудных компонентов, поступающих при выветривании подстилающих рудовмещающих пород.

В леднике Иолдо-Айры в долине р. Кучерлы [2] общее содержание элементов (35.1 мг/л) в ~80 раз выше, чем в Аккемском леднике, за счет в основном более высокого содержания Na, Mg, P, K, Ca. Этому способствует более мягкий климат в долине р. Кучерлы, значит, происходит более интенсивная трансформация снега и фирна в процессе испарения, таяния и повторного замерзания, что увеличивает его минерализацию. Содержание ряда микроэлементов в леднике Иолдо-Айры также значительно выше, чем в Аккемском леднике: Co, Pb, Cu, Cr, Rb — в 6–8; Ba, Sr, Mn, Mo, Cd, Co — в 13–33; Zn и Sb — в >40 раз. Возможно, содержание некоторых тяжелых металлов в Аккемском леднике меньше вследствие того, что горный массив г. Белухи препятствует их трансграничному переносу в верхнюю часть долины р. Аккем.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Ландшафтно-геоморфологические, климатические и литолого-геохимические особенности бассейна р. Аккем способствуют формированию характерных для горных регионов низкоминерализованных кальциевых поверхностных вод, ультрапресных до пресных, нейтральных до щелочных в окислительной и переходной геохимической обстановке.

Донные илы русел рек наследуют геохимические особенности разрушенных в результате

выветривания коренных пород и воспроизводят тип геодинамической обстановки, в которой они сформировались. Донные осадки исследованных рек бассейна р. Аккем имеют сходные геохимические характеристики, такие как обогащение легкими лантаноидами и LILE, слабо фракционированный тренд распределения средних и тяжелых лантаноидов, выраженная деплетированность Ta, Nb и Ti. Субдукционная компонента (обедненность Nb–Ta относительно LILE) в илах выражена в большей степени, чем в среднем в континентальной коре, что, вероятно, обусловлено участием в их формировании субдукционно-связанных гранитоидов.

Химический состав природных вод и донных илов отражает особенности состава и металлогенической специализации коренных пород водосбора. В случае наличия в подстилающих породах рудных месторождений и рудопроявлений содержание металлов в воде даже у истоков малых горных рек возрастает в большей степени, чем содержание тех же элементов в илах, что подтверждает эффективность гидрохимических методов поиска рудных месторождений.

Состав льда глубоких горизонтов Аккемского ледника отличается от состава современных снежников более низким содержанием Zn, Pb, Bi, что свидетельствует об увеличении со временем содержания токсичных металлов в атмосферных осадках района исследований. Содержание рудных компонентов Ti, V, Fe, Co, Rb, U, напротив, в леднике выше, чем в снежниках, вероятно, за счет их поступления из подстилающих рудовмещающих пород.

В леднике и снежниках, в отличие от речных вод, происходит накопление P, Zn, Ag, Pb, Bi. В реках и озерах содержание большинства элементов значительно выше, чем в леднике и снежниках, в результате выщелачивания из подстилающих пород и почв Na, Mg, Si, K, Ca, Mn, Co, Cu, Rb, Sr, Mo, Sb, Ba, U.

Сходство ландшафтно-климатической обстановки, состава подстилающих пород и почв территорий водосборов рек Аккем и Кучерлы определяет сходство состава их вод. Мощный массив г. Белухи защищает верховья р. Аккем и Аккем-

ский ледник от трансграничного загрязнения тяжелыми металлами, в отличие от ледника Иолдо-Айры в бассейне р. Кучерлы.

Несмотря на наличие природных источников тяжелых металлов в верхнем течении р. Аккем и ее притоках, концентрации токсичных веществ в большинстве исследованных объектов $\leq$ ПДК в питьевой воде. Установленные нормативы превышены в р. Аккем – по Al (1.3 ПДК [24], Pb (1.4 ПДК [24]) и в пробах снега и фирна перевала Кара-Тюрек – по Al (1.1 ПДК [24]).

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность А.А. Князеву, Е.Н. Прямоносовой, Ю.Н. Шихову (ИГМ СО РАН) за помощь в проведении экспедиционных работ, С.В. Палесскому, И.В. Николаевой (ИГМ СО РАН) за помощь в аналитических исследованиях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Борисова Е.А. Анализ воды: методическое пособие. Ижевск: Удмуртский ун-т, 2013. 30 с.
2. Бородин Е.В., Бородин У.О. Особенности состава поверхностных вод бассейна р. Кучерлы (Горный Алтай) // Вод. ресурсы. 2020. Т. 47. № 4. С. 368–379.
3. Геологическая карта М-45-XXI. Геологическая карта СССР. Серия Горно-Алтайская. Масштаб: 1:200000 / Под ред. И.Ф. Пожарского. М.: Аэрогеол. трест, 1958.
4. Геологическая карта Российской Федерации: М-45-XV. Карта дочетвертичных образований. Сер. Горно-Алтайская. Масштаб 1:200000 / Под ред. В.И. Зиновьева. Елань: Запсибгеолсъемка, 2001.
5. ГОСТ 31861–2012. Вода. Общие требования к отбору проб. Межгосударственный стандарт. М.: Стандартиформ, 2013. 36 с.
6. ГОСТ 31870–2012. Вода питьевая. Определение содержания элементов методами атомной спектроскопии. Межгосударственный стандарт. М.: Стандартиформ, 2013. 18 с.
7. Директива 80/778/ЕЕС от 15.07.1980 о качестве питьевой воды, предназначенной для употребления человеком // Журн. Европейского сообщества. 1980. L229. С. 11–29.
8. Директива 98/83/ЕС от 03.11.1998 о качестве воды, предназначенной для употребления человеком //

- Журн. Европейского сообщества. Официал. бюл. 1998. OJ L 330. 23 с.
9. Кадастр особо охраняемых природных территорий Республики Алтай / Под ред. *А.М. Маринина*. Барнаул: Азбука, 2014. 456 с.
 10. Карта полезных ископаемых. Геологическая карта Российской Федерации М-45-XV. Сер. Алтайская. Масштаб 1:200000 / Под ред. *В.И. Зиновьева*. Елань: Запсибгеолсъемка, 2001.
 11. Карта полезных ископаемых Республики Алтай. Масштаб 1:1000 000. СПб.: Горно-Алтайская ПСЭ, ВСЕГЕИ, 2006.
 12. Карта полезных ископаемых СССР: М-45-XV. Серия Алтайская. Масштаб 1:200000 / Под ред. *М.К. Винкмана*. Новокузнецк: Западно-Сибирское геологическое управление, 1959.
 13. *Литвиненко Ю.С., Захарихина Л.В.* Гидрогеохимическое районирование речной сети Камчатки // Вод. ресурсы. 2020. Т. 47. № 2. С. 182–195.
 14. *Михайлов В.А.* Редкоземельные руды мира: Геология, ресурсы, экономика. К.: Киевский ун-т, 2010. 223 с.
 15. МУ 1.2. 2743–10 Порядок отбора проб для выявления и идентификации наноматериалов в водных объектах. Методические указания // Экол. ведомости. 2010. № 11.
 16. МУ 4.1. 1469–03. Атомно-абсорбционное определение массовой концентрации ртути в питьевой, природных и сточных водах. Сб. методических указаний. М.: ФЦ госсанэпиднадзора Минздрава России, 2004. 59 с.
 17. Набор профессиональных приборов для измерения pH, ОВП, TDS жидких сред // ЭкоЮнит. Измерительное оборудование. https://www.ecounit.ru/goods_2812.html (дата обращения: 11.06.2022)
 18. Национальный атлас почв Российской Федерации / Под ред. *С.А. Шобы*. М.: Астрель, 2011. 632 с.
 19. Особо охраняемые природные территории Республики Алтай. Современное состояние и перспективы развития / Под ред. *Ю.В. Робертыса*. Красноярск: WWF России, Регион. ин-т экологии, ГПБЗ “Катунский”, 2012. 118 с.
 20. Приказ Минсельхоза России от 13 декабря 2016 г. № 552. Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения (с изменениями на 10 марта 2020 года). М.: Минсельхоз РФ, 2020. 113 с.
 21. *Пузанов А.В., Бабошкина С.В., Горбачёв И.В.* Содержание и распределение основных макро- и микроэлементов в поверхностных водах Алтая // Вод. ресурсы. 2015. Т. 42. № 3. С. 298–310.
 22. Р 52.24.353–2012. Отбор проб поверхностных вод суши и очищенных сточных вод. Рекомендации. Ростов-на-Дону: ГУ ГХИ, Росгидромет, 2012. 35 с.
 23. СанПиН 1.2.3685–21. Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания. М.: Минздрав России, 2021. 469 с.
 24. СанПиН 2.1.4.1116–02. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды, расфасованной в емкости. Контроль качества. М.: Минздрав России, 2002. 40 с.
 25. *Тейлор С.Р., Мак-Леннан С.М.* Континентальная кора, ее состав и эволюция. М.: Мир, 1988. 380 с.
 26. Тектоническая схема 1:500000. Карта полезных ископаемых. Геологическая карта Российской Федерации: М-45-XV. Второе изд. Сер. Алтайская. Масштаб 1:200000 / Под ред. *В.И. Зиновьева*. Елань: Запсибгеолсъемка, 2001.
 27. Экологическая геохимия: словарь-справочник / Под ред. *Т.А. Трифоновой, Л.А. Ширкина*. Владимир: ВлГУ, 2005. 140 с.
 28. *Frost B.R., Barnes C.G., Collins W.J., Arculus R.J., Ellis D.J., Frost C.D.* A Geochemical Classification for Granitic Rocks // J. Petrol. 2001. V. 42. № 11. P. 2033–2048.
 29. *Sun S.-S., McDonough W.F.* Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes // Magmatism in the ocean basins / Eds *A.D. Saunders, M.J. Norry*. London: Geol. Soc. London Special Publ., 1989. V. 42. P. 313–345.

УДК 519.23:574.64(285.2)

МНОГОМЕРНЫЙ СТАТИСТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ В ОЦЕНКЕ ТОКСИЧНОСТИ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД ВОЛЖСКИХ ВОДОХРАНИЛИЩ (НА ОСНОВЕ РЕЗУЛЬТАТОВ БИОТЕСТИРОВАНИЯ И ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА)¹

© 2024 г. Р. А. Ложкина^{a, *}, Д. Г. Селезнев^a, И. И. Томилина^a, М. В. Гапеева^a

^aИнститут биологии внутренних вод им. И. Д. Папанина РАН,
пос. Борок, Ярославская обл., 152742 Россия

*e-mail: lozhkina.roza@yandex.ru

Поступила в редакцию 18.11.2022 г.

После доработки 16.03.2023 г.

Принят к опубликованию 17.08.2023 г.

Исследовано влияние содержания и токсичности химических элементов поверхностных вод Волжских водохранилищ на результаты биотестирования с использованием ветвистоусого рачка *Ceriodaphnia affinis* Lilljeborg. Многомерный статистический анализ показал непосредственную зависимость показателей смертности рачков от концентрации тяжелых металлов, тогда как показатели плодовитости от нее не зависят. Среди исследованных элементов на токсичность поверхностных вод наибольшее влияние оказывают Sr, As и Li; значительное – Mo, Sb и V; менее значимое – Ni, Sc, U и W. Рассчитанные по результатам анализа средние концентрации в токсичной группе Sr и Mo оказались близки к отечественным нормативам предельно допустимых концентраций, для Li и As – на порядок ниже.

Ключевые слова: вода, водохранилище, биотестирование, *Ceriodaphnia affinis*, токсичность воды, тяжелые металлы.

DOI: 10.31857/S0321059624010064 **EDN:** EDZPUD

Природные воды – специфическая среда, в которой химические свойства загрязняющих веществ и их влияние на биологическую активность живых организмов отличаются от таковых в простых экспериментальных растворах [4]. Под качеством природной воды понимают совокупность ее свойств, обусловленных характером и концентрацией содержащихся в ней веществ, в том числе необходимых для жизнедеятельности водных организмов либо биогенных, либо эссенциальных элементов. Превышение концентрации химических веществ относительно природного фона или поступление в среду обитания соединений, не свойственных данной экосистеме, составляет суть проблемы загрязнения окружающей среды [20].

Несмотря на снижение производственных мощностей в конце XX в. и уменьшение поступления в окружающую среду техногенных элементов, качество поверхностных вод водо-

хранилищ Волжского каскада улучшилось незначительно [8]. В настоящее время источники загрязнения р. Волги следующие: неконтролируемые – поверхностный смыл с территорий населенных пунктов, промплощадок, свалок, сельскохозяйственных угодий; водный транспорт, карьерные разработки, аварии и т. д.; вторичного загрязнения – твердый сток и донные отложения [7, 8]. Наиболее распространенные загрязнители – органические вещества, соединения Cu, Zn, Fe, фенолы, нефтепродукты, аммонийный и нитритный азот [3, 6, 9].

Адекватно оценить качество среды количественными показателями не всегда представляется возможным вследствие многофакторности воздействия источников загрязнения на водные экосистемы. Неоднократно поднимался вопрос о несовершенстве системы ограничения поступлений загрязняющих веществ, основанной на данных о предельно допустимых концентрациях (ПДК) вредных веществ в воде, поскольку они не дают адекватной оценки качества воды и не

¹ Работа выполнена в рамках Государственных заданий (темы 121050500046-8 и 121051100109-1).

способствуют в полной мере сохранению водных экосистем от деградации [16]. Валовое содержание тяжелых металлов не дает объективной оценки их экологической опасности, так как их разные формы имеют разную токсичность [24].

Объективно оценить уровень токсического загрязнения водных экосистем в условиях антропогенной нагрузки можно только при комплексном сочетании химического и биологического методов исследования [11]. Первый позволяет идентифицировать и количественно оценить элементы загрязнения водной среды, второй – выявить степень общей опасности среды и суммарный эффект воздействия загрязняющих веществ на функционирование водных экосистем.

Из всего спектра тест-организмов, применяемых в биотестировании, ветвистоусые рачки относятся к наиболее распространенным организмам для оценки качества природных вод. Известно, что мелкоразмерные ракообразные обычно менее устойчивы к воздействию неблагоприятных факторов по сравнению с другими группами гидробионтов и являются наиболее чувствительными индикаторами загрязнения природной воды [27, 29]. В природоохранной практике *Ceriodaphnia affinis* Lilljeborg, 1900 – востребованный и широко распространенный тест-организм. Экспериментально подтверждена надежность интегральных показателей токсичности (выживаемость, рост, плодовитость) [10].

Цель работы – сопоставление результатов химического анализа поверхностных вод с результатами биотестирования, оценка влияния тяжелых металлов на интегральную токсичность среды по показателям смертности и плодовитости цериодафний, выявление наиболее токсичных химических элементов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Пробы воды отобраны на водохранилищах Волжского каскада (Иваньковское, Угличское, Рыбинское, Горьковское, Чебоксарское, Куйбышевское, Саратовское) в ходе комплексного исследования на экспедиционном судне “Академик Топчиев” ИБВВ РАН в августе–сентябре 2015 г. Всего проанализировано 79 образцов

воды по 9–14 проб с каждого водохранилища. Интегральные пробы воды от поверхности до дна отбирали метровым батометром Рутнера, фильтровали через обеззоленные фильтры “белая лента”. Для определения концентраций химических элементов 50 мл отфильтрованной воды фиксировали до 0.1 н. по азотной кислоте. До процедуры биотестирования отфильтрованные пробы воды объемом 500 мл хранили в холодильнике при температуре +2...+4°С под плотно закрывающейся крышкой.

Концентрации химических элементов Li, Na, Mg, Si, P, K, Ca, Sc, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Sn, Sb, Ba, La, W, Pb, Bi, U определяли на масс-спектрометре ICP MS DRC-е с индуктивно связанной плазмой с применением внутреннего стандарта In [49]. При расчетах из матрицы данных были исключены элементы с нулевыми значениями – ниже порога обнаружения. Анализ токсичности воды проводили по стандартной методике с использованием ветвистоусого рачка *Ceriodaphnia affinis* [15, 41]. Регистрировали смертность рачков через 48 ч (d2), через 8 сут (d8); среднее количество пометов на одну самку (brood); среднее число молоди на одну самку (juv) [26].

Предварительная оценка связи между исследованными показателями биотестирования и параметрами среды проводилась с использованием коэффициента корреляции Кендалла при уровне значимости $p < 0.05$.

Для определения связи концентрации химических элементов и показателей биотестирования применялся один из методов прямой ординации – анализ избыточности (Redundancy Analysis, RDA), где в качестве зависимых переменных использовались показатели биотестирования – смертность и плодовитость, а в качестве предикторов – концентрации элементов. Метод позволяет отобразить многомерные исходные данные в двумерном пространстве, определить силу и характер зависимостей, а также процент объясненной вариации исходных переменных в выбранных осях.

Полученные в результате анализа избыточности оценки проб и векторов металлов раз-

делялись на две группы методом k-средних (k-means). Для сравнения средних значений в группах применялся перестановочный дисперсионный анализ (PermANOVA) [36] с уровнем значимости $p < 0.05$ и с 5000 перестановок на каждое сравнение.

Для оценки вклада металлов в общую токсичность среды применялся метод случайного леса (Random Forest, RF) с 10000 решающих деревьев [37]. В качестве метрик, характеризующих вклад каждого металла в общую модель, использовались среднее снижение точности и среднее снижение загрязнения Джини.

Иерархический кластерный анализ методом Варда проводился по обратной корреляционной матрице. Качество кластеризации оценивалось по несмещенным бутстреп-оценкам с 1000 перестановок и уровнем значимости $p < 0.05$.

Все расчеты сделаны в среде статистического анализа R3.6 [45] с использованием пакетов *vegan* [42], *permuto* [36], *pvcust* [48] и *RF* [37].

РЕЗУЛЬТАТЫ

Концентрации химических элементов Волжских водохранилищ соответствовали их среднему содержанию в поверхностных водах р. Волги, подверженных техногенной нагрузке, и их кларку содержания в речной воде, за исключением Mg, Ca, Fe, Cu и Sr, содержание которых было выше кларка. Превышение рыбохозяйственных нормативов зафиксировано только для Cu и Zn. Ни для одного из исследованных элементов превышения санитарно-гигиенических нормативов для питьевой воды не обнаружено. Корреляционный анализ не выявил значимых связей показателей биотестирования с концентрациями металлов, коэффициент корреляции по модулю ≤ 0.34 (приложение 1).

На ординационной диаграмме (рис. 1) большинство проб, характеризующихся нулевой смертностью в остром и хроническом экспериментах, расположено в линию вдоль противоположно направленных векторов металлов. Ортогонально им в правый нижний угол диаграммы направлена другая группа векторов металлов,

вдоль которых расположено несколько проб и показатели смертности d2 и d8.

Можно предположить, что именно эти металлы будут определять токсичность, выраженную в повышенной смертности молоди тест-объекта. Из диаграммы также видно, что среднее число пометов на одну самку (brood) не зависит от концентрации химических элементов. Среднее количество молоди на самку (juv) не вносит значимого вклада в распределение обозначенных выше групп проб и векторов металлов В то же время пробы, по результатам биотестирования обладающие стимулирующим эффектом по показателю плодовитости, расположены в правой верхней части диаграммы в области векторов Cu, Zn и Ba, а пробы с эффектом угнетения расположены в левой части и соответствуют векторам щелочных и щелочноземельных элементов. Нетоксичные по результатам биотестирования пробы расположены как вдоль разнонаправленных векторов металлов, так и ортогонально им. Компоненты RDA1 и RDA2 объясняют 93.5% дисперсии зависимых переменных.

Приложение 1. Коэффициенты корреляции Кендала и уровень значимости коэффициентов корреляции

	Коэффициенты корреляции Кендала			
	d2	d8	brood	juv
Li	0.25	0.19	0.23	0.2
Na	0.16	0.13	0.12	0.08
Mg	-0.15	0.04	-0.22	-0.2
Si	0.1	0.06	-0.22	-0.04
P	-0.2	-0.06	-0.34	-0.25
K	-0.07	0.03	-0.28	-0.2
Ca	-0.03	0.06	-0.29	-0.23
Sc	0.23	0.08	0.05	0.17
V	0.21	0.11	0.16	0.18
Cr	-0.12	-0.05	-0.13	-0.17
Mn	-0.2	-0.1	-0.33	-0.29
Fe	-0.21	0	-0.29	-0.24
Co	-0.1	0.06	-0.23	-0.1
Ni	0.23	0.15	0.14	0.16
Cu	-0.02	-0.07	0.31	0.22
Zn	-0.07	-0.16	0.33	0.21
Ga	-0.04	-0.06	0.04	-0.11
Ge	-0.09	-0.14	-0.13	-0.07
As	0.23	0.17	0.22	0.2
Rb	-0.05	0.07	0.11	0.01
Sr	0.26	0.21	0.2	0.16
Y	-0.04	-0.06	0.04	-0.11

Приложение 1. Окончание

	Коэффициенты корреляции Кендала			
	d2	d8	brood	juv
	Уровень значимости коэффициентов корреляции			
	d2	d8	brood	juv
Nb	0.06	0	0.09	0.06
Mo	0.3	0.18	0.27	0.22
Sn	−0.04	−0.06	−0.01	−0.03
Sb	0.24	0.19	0.21	0.22
Ba	−0.13	−0.09	0.27	0.12
La	−0.09	−0.03	−0.08	−0.17
W	0.15	0.16	−0.1	−0.06
Pb	−0.26	−0.09	−0.18	−0.15
Li	0.01	0.03	0	0.01
Na	0.08	0.16	0.14	0.27
Mg	0.11	0.69	0.01	0.01
Si	0.3	0.51	0	0.63
P	0.06	0.53	0	0
K	0.43	0.77	0	0.01
Ca	0.76	0.5	0	0
Sc	0.01	0.36	0.49	0.02
V	0.02	0.24	0.04	0.02
Cr	0.2	0.59	0.11	0.03
Mn	0.06	0.35	0	0
Fe	0.05	0.99	0	0
Co	0.31	0.53	0.01	0.22
Ni	0.02	0.12	0.09	0.05
Cu	0.79	0.43	0	0
Zn	0.47	0.07	0	0.01
Ga	0.74	0.59	0.68	0.25
Ge	0.44	0.22	0.17	0.46
As	0.01	0.07	0	0.01
Rb	0.62	0.47	0.17	0.85
Sr	0	0.02	0.01	0.03
Y	0.74	0.59	0.68	0.25
Zr	0.06	0.67	0	0.01
Nb	0.56	0.96	0.34	0.53
Mo	0	0.04	0	0
Sn	0.74	0.59	0.88	0.73
Sb	0.01	0.04	0.01	0
Ba	0.18	0.35	0	0.12
La	0.44	0.79	0.37	0.07
W	0.11	0.08	0.2	0.42
Pb	0.01	0.39	0.04	0.07

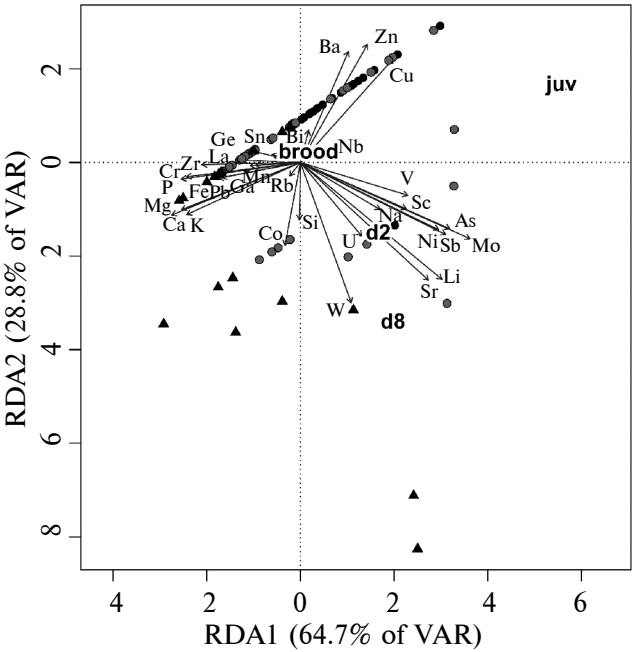


Рис. 1. Ординационная диаграмма анализа избыточности (RDA). Серые векторы – металлы; метки d2, d8, brood и juv – показатели биотестирования; черный круг – токсичные пробы, обладающие стимулирующим эффектом по показателю плодовитости; черный треугольник – токсичные пробы, обладающие эффектом угнетения; серый круг – нетоксичные пробы.

Исходя из предположения, что пробы воды делятся на токсичные и нетоксичные, оценки проб на ординационной диаграмме были разделены на две группы методом k-средних (рис. 2а).

Одну группу составили все пробы, расположенные ниже разнонаправленных векторов металлов, кроме проб 52 и 53 (группа I); вторую группу – пробы, расположенные вдоль них (группа II). Значения смертности ветвистоусых рачков через 48 ч и 8 сут. в группе I в 48–55 раз превосходили значения в группе II (табл. 1). Среднее число пометов статистически значимо выше в группе II, а среднее число молоди на одну самку в группах существенно не различалось. Выделенные группы отражают прежде всего различия смертности, что согласуется

Таблица 1. Характеристики показателей биотестирования по группам

Группа	Число проб	d2	d8	brood	juv
I	16	5.63±2	14.38±2.23	2.55±0.12	25.44±2.27
II	63	0.16±0.16	0.32±0.22	3.03±0.06	30.15±1.16
p value		<0.001	<0.001	<0.001	0.07

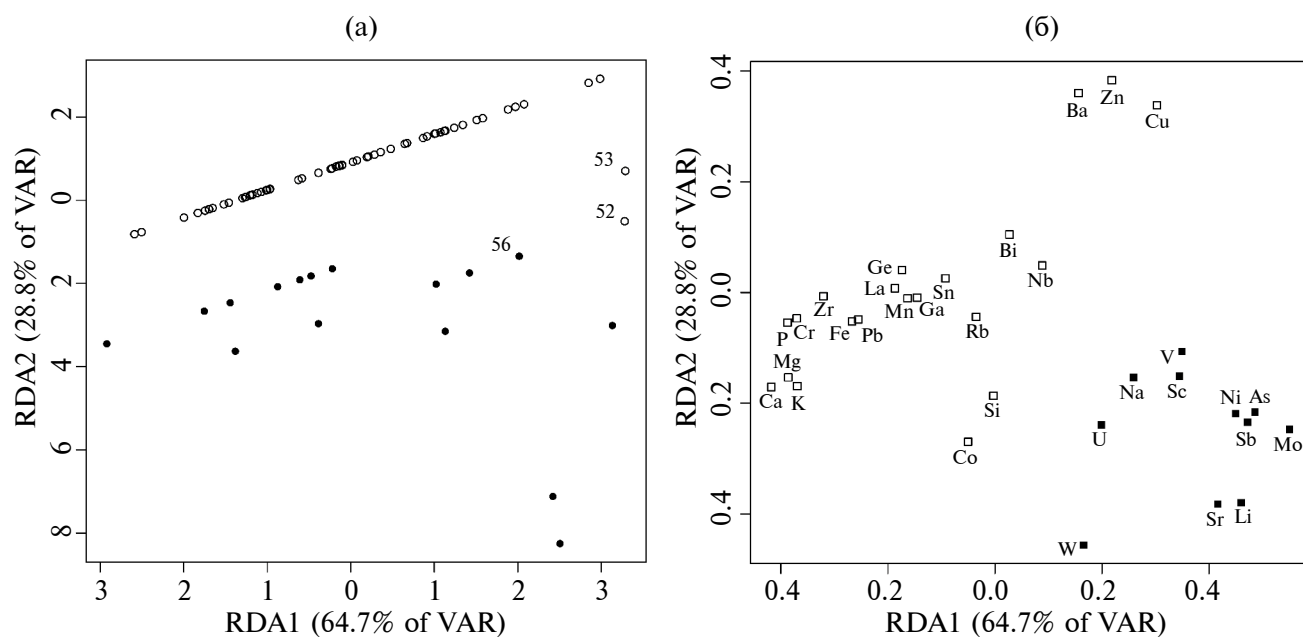


Рис. 2. Кластерный анализ k-средних: а – группы проб (черные маркеры – пробы с токсическим эффектом, группа I; пустые маркеры – нетоксичные пробы, группа II); б – группы металлов (черные квадраты – металлы, влияющие на токсичность, пустые квадраты – не влияющие).

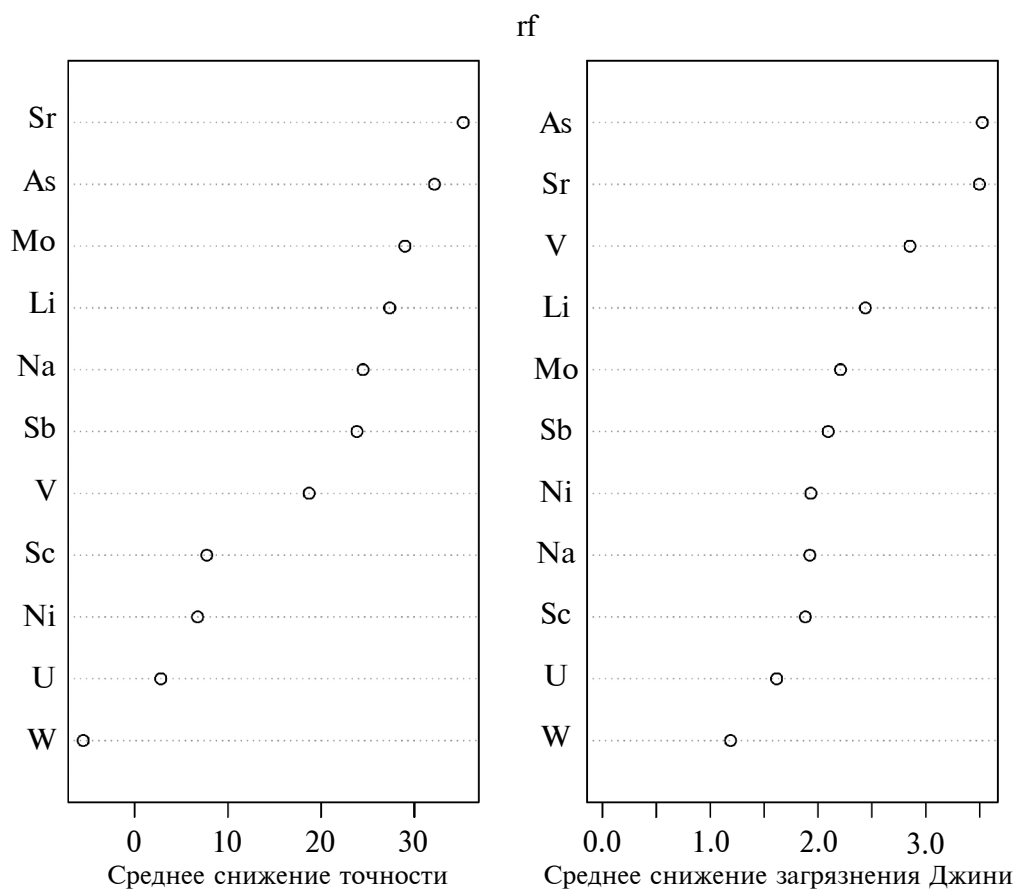


Рис. 3. Выделение наиболее токсичных металлов методом RF: а – по снижению точности классификации; б – по снижению загрязнения Джини.

Таблица 2. Предельные концентрации токсичных металлов, мкг/л (прочерк – нет данных)

Показатель	Li	As	Sr	Mo	Sb
Средняя концентрация элемента в выделенной токсичной группе	3.12	1.20	364.42	0.57	0.07
Среднее содержание по всему каскаду, 2015 г.	2.37	1.05	254.69	0.47	0.06
Кларк элемента в речной воде [25]	2.50	2	50	1	30
Кларк элемента в земной коре, мкг/г [5]	32	1.7	340	1.1	0.5
Среднее содержание, р. Волга [18]	1.94	1.56	169	0.46	0.05
ПДК _{рх} [22]	80	50	400	1	–
ПДК в воде водных объектов [21]	30	10	7000	250	5

с результатами анализа избыточности. Пробы 52 (Васильсурск) и 53 (р. Ветлуга), вероятнее всего, отнесены к группе II ошибочно.

Разделение металлов на ординационной диаграмме на две группы методом k-средних (рис. 2б) показало, что к элементам, сопоставленным токсичной группе проб, относились Sb, Mo, As, Ni, Li, Sr, Sc, V, Na, W и U.

Методом случайного леса был оценен вклад каждого металла в токсичность среды (рис. 3). Наибольший вклад вносят Sr, Li и As. Заметный вклад в токсичность вносят Sb, Mo и V. Концентрации перечисленных элементов связаны между собой сильными положительными корреляционными связями, коэффициент корреля-

ции >0.6. Меньший вклад в токсичность среды вносят W, Sc, U и Ni.

По результатам иерархического кластерного анализа, выделенные металлы, оказывающие токсическое действие, преимущественно входят в отдельный кластер (уровень значимости несмещенной бутстреп-оценки кластера токсичных металлов $p = 0.02$) (рис. 4).

Сравнение средних концентраций металлов в выделенной токсичной группе с их установленными средними значениями, кларками и нормативами показало, что рассчитанные их значения для Sr и Mo оказались наиболее близки к ПДК_{рх}, а для Li и As оказались существенно ниже (табл. 2).

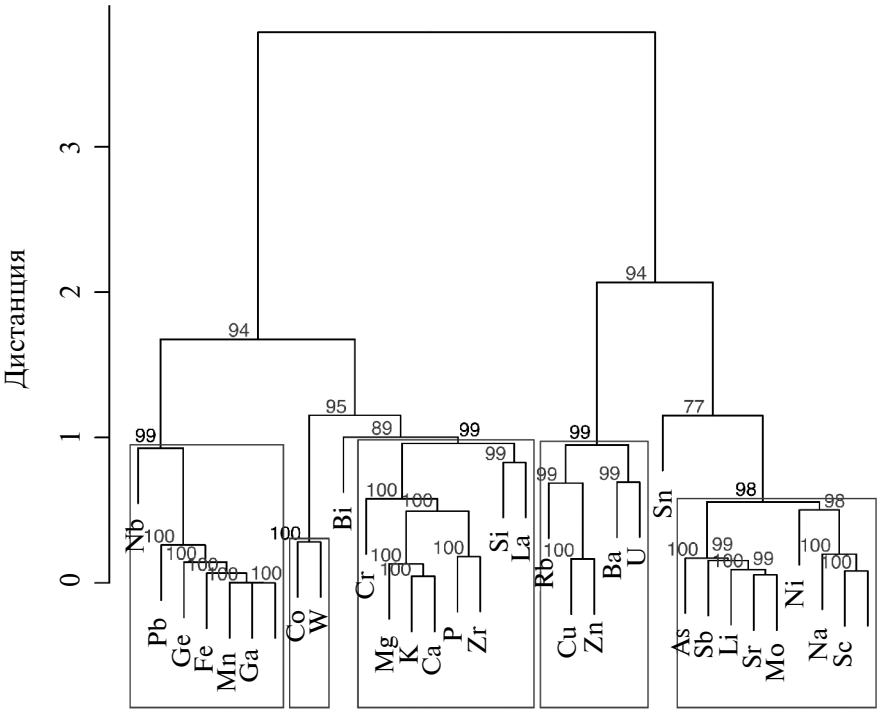


Рис. 4. Иерархическая кластеризация содержания химических элементов в пробах.

ОБСУЖДЕНИЕ

Многие исследователи отмечают сильную связь между концентрациями загрязняющих веществ и такими тест-функциями рачков, как гибель и плодовитость [30, 31]. Как правило, такие зависимости обнаруживаются лишь в эксперименте, где на показатели биотестирования влияют заданные концентрации конкретных веществ в контролируемых условиях. В данном исследовании на материале поверхностных вод корреляционный анализ не показал зависимости ни одной тест-функции от концентрации химических элементов, однако анализ избыточности выявил, а перестановочный дисперсионный анализ подтвердил сильную зависимость показателей смертности от концентраций некоторых тяжелых металлов, тогда как показатели плодовитости от них не зависели. Известно, что при биотестировании поверхностных вод токсичность воды для тест-организмов может определяться комплексом факторов, совокупность которых учесть трудно [20]. Кроме того, природные воды содержат большой спектр химических соединений, многие из которых невозможно учесть аналитическими методами исследования. Данные соединения способны образовывать комплексы с тяжелыми металлами, приводя к снижению или увеличению их токсичности для гидробионтов [17, 18, 47].

Выделенные методом случайного леса токсичные элементы, оказывающие значительное влияние на показатели смертности, за исключением V, относятся к элементам 2-го класса опасности и по-разному влияют на гидробионтов [21]. Так, токсичность ионов As в острых и хронических экспериментах зависела от времени экспозиции, формы и способа внесения [44, 50]. Бионакопление As планктонными ракообразными соизмеримо с вариабельностью его концентраций в воде. Крупные ракообразные по сравнению с мелкими накапливают As в большей степени, превышая его содержание в воде [32]. В экспериментальных условиях показано, что ионы сурьмы Sb^{3+} оказывали большее токсическое действие на планктонных ракообразных, чем на зеленые водоросли и рыб [40]. Sr — химический аналог Ca, может занимать его место в структуре многих минералов и ингибировать его поглощение [33]. В ряду поколений *D. magna*

Sr оказывал отсроченное токсическое действие, заключавшееся в увеличении смертности и снижении плодовитости рачков [43]. Мо — антагонист ионов Ca и P. В растворах с высокой жесткостью воды отмечено существенное снижение токсичности молибдена для ветвистоусого рачка *D. magna* [12]. Li мигрирует в поверхностных водах вместе с Na преимущественно в ионной форме Li^{3+} , накапливаясь во внеклеточной жидкости [19]. Высокие концентрации Li зафиксированы в неслоногих ракообразных Карского моря и заливов Новой Земли [38].

Высокая степень взаимной корреляции для выделенных авторами статьи токсичных элементов отмечена ранее на примере поверхностных и подземных вод о. Матуа [46]. Данные элементы имеют сходную биогеохимию и, возможно, схожие источники и пути поступления в поверхностные воды Волжских водохранилищ. Отнесение их в единый иерархический кластер с высокой бутстреп-поддержкой (рис. 4) еще раз подтверждает правильное разбиение проб поверхностных вод на токсичные и нетоксичные, а также корректность использованных статистических методов.

В большинстве створов и пунктов наблюдений воды волжских водохранилищ оцениваются 3-м и 4-м классами качества как “загрязненные” и “грязные” соответственно [6]. На участке р. Волги от Твери до Рыбинска зарегистрировано превышение санитарно-гигиенических нормативов для Al, As, Be, Cu, Fe, Pb, Se [14]. В перечисленном списке среди выделенных токсичных элементов (рис. 3а, 3б) отмечен только As. Превышение санитарно-гигиенического норматива по остальным металлам — Li, Sr, Mo, Sb и V — не отмечается. Содержание Li, As и Mo сопоставимо с концентрациями данных элементов для кларка речной воды, а Sb — ниже. Содержание Sr заметно выше его концентрации в кларках речной воды и земной коры, а также превышает принятые в России значения ПДК_{рх}, что косвенно свидетельствует об антропогенных источниках его поступления в поверхностные воды р. Волги (табл. 2).

По результатам статистического анализа из 79 проб воды к токсичным отнесено 16 проб,

в то время как по данным биотестирования к их числу относились 37 проб [26]. Из этих 37 проб воды для 17 проб отмечено значимое снижение числа молоди на одну самку по сравнению с контролем (эффект угнетения), а для 20 — значимое увеличение данного показателя на $\geq 30\%$ (эффект стимуляции). Среди выделенных ранее 17 проб, обладающих эффектом угнетения, для восьми проб по результатам статистического анализа отмечен аналогичный результат. Известно, что в ходе химических реакций в водной среде происходит образование новых соединений, которые могут быть токсичнее или, наоборот, безвреднее исходных ингредиентов [1]. Возможно, для остальных девяти проб, выделенных по результатам биотестирования как оказывающие хроническое токсическое действие, токсичность увеличивалась за счет комплексного действия соединений, содержание которых не учитывалось в данной работе. Исследования в течение года на лабораторной культуре ветвистоусых рачков дают основание утверждать, что их плодовитость зависит от токсичности воды и от сезона, выживаемость от времени года не зависит, а имеет прямую связь только с качеством воды [2]. Таким образом, выделенные токсичные металлы влияли на смертность рачков, но не оказывали значимого влияния на их плодовитость, что могло послужить причиной малого совпадения результатов расчетов методом k -средних с результатами биотестирования, которое составило 47%.

Также стоит отметить, что в числе 16 токсичных проб, выделенных статистическим анализом, лишь одна проба (ст. Всехсвятское, Рыбинское водохранилище) оказывала стимулирующий эффект по данным биотестирования. Вероятно, использованная методология не позволяет корректно относить такие пробы к выделенным группам токсичности ввиду наличия дополнительных факторов. Стимулирующее действие тестируемых проб как характеристика токсичности — спорный момент. С одной стороны, стимуляция репродуктивных показателей — не обязательно ответ на токсичность, это может быть и отклик на факторы, повышающие метаболические процессы: присутствие в исследуемых средах окисляемых органических и биогенных веществ, витаминов, гормонов,

биостимуляторов [11]. Данный эффект может наблюдаться и в реальных водных экосистемах, где загрязнение редко достигает уровней, приводящих к их гибели. В этих условиях активизация роста и размножения даже без дополнительного поступления биогенных веществ может приводить к бурному развитию отдельных групп водных организмов, нарушая нормальное течение экологических процессов. С другой стороны, такие эффекты считаются свидетельством интоксикации и рассматриваются исключительно как негативные проявления, непременно приводящие к неблагоприятному для организма или популяции [13, 35].

В настоящее время поверхностные воды характеризуются комплексным загрязнением, при котором могут проявляться как синергетические, так и антагонистические эффекты [39]. Токсичное влияние загрязняющих веществ в природных водоемах может не соответствовать установленным в лабораторных условиях значениям ПДК в зависимости от природных условий водоема, содержания Са, гумусовых веществ, температурных условий [1, 28].

При оценке качества водных экосистем широко применяются химические методы анализа загрязняющих веществ с дальнейшим их сравнением с существующими отечественными или зарубежными нормативами. Рассчитанные средние концентрации Sr и Mo в токсичной группе оказались близки к существующим нормативам содержания этих веществ для водных объектов рыбохозяйственного значения, а для Li и As — были на порядок ниже (табл. 2). Возможные причины столь высоких средних концентраций Li и As в токсичной группе могут быть связаны с отсутствием поправок на региональные физико-химические характеристики и геохимический фон поверхностных вод каскада Волжских водохранилищ при разработке норматива. Следует отметить, что нидерландскими учеными [34] на основе анализа многочисленных экспериментальных и натурных исследований для поверхностных вод суши рекомендована концентрация мышьяка 1.0 мкг/л, рассчитанная же авторами статьи средняя концентрация в токсичной группе оказалась к ней близка и составила 1.20 мкг/л.

Несоответствие установленных уровней ПДК_{рх} отмечается и для других элементов. Максимальные естественные концентрации Мо в некоторых водотоках Кавказа сравнимы с техногенно обусловленными, что говорит о природном геохимическом повышенном его содержании и о крайне низких значениях ПДК_{рх} для данного региона [23]. Также неоднократно отмечалось, что в России по сравнению с другими странами (Канада, США, страны ЕС) завышены нормативы для Cd, As, Pb и Al [16]. Поэтому система ПДК, базирующаяся на данных экспериментальных работ, не дает научной основы для экологического нормирования поступающих в водоемы загрязняющих веществ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Статистический анализ данных о химическом составе воды совместно с результатами биотестирования позволил выделить токсичные пробы воды, при биотестировании которых наблюдалась повышенная смертность тест-организма *C. affinis* по сравнению с контролем. Установлена зависимость показателей смертности от концентрации исследованных элементов. Показатели плодовитости слабо зависели или вовсе не зависели от концентрации химических элементов. Определен набор элементов, оказывающих наибольшее влияние на смертность модельного организма. Статистический анализ химического состава воды не позволил выделить токсичные пробы, обладающие стимулирующим влиянием на репродуктивные показатели рачков, поэтому совпадение его результатов с результатами биотестирования составило 47%.

Таким образом, статистический анализ и в первую очередь метод анализа избыточности (RDA) позволяет определить вклад тяжелых металлов в общую токсичность проб и их влияние на жизнедеятельность тест-организма. Но данный метод имеет ограничения, поэтому может применяться только совместно с методом биотестирования.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность А. В. Крылову (ИБВВ РАН) и И. В. Поздееву (Пермский

филиал ПермНИРО) за ценные советы и рекомендации при подготовке рукописи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абакумов В.А., Сушеня Л.М. Гидробиологический мониторинг пресноводных экосистем и пути его совершенствования // Экологические модификации и критерии экологического нормирования: труды международного симпозиума. М.: Гидрометеоиздат, 1991. С. 41–51.
2. Александрова В.В. Биотестирование как современный метод оценки токсичности природных и сточных вод. Нижневартовск: Изд-во НВГУ, 2013. 119 с.
3. Болгов М.В., Кочарян А.Г., Лебедева И.П. и др. Качество природных вод в каскаде Волжских водохранилищ // Арид. экосистемы. 2008. Т. 14. № 35–36. С. 68–81.
4. Брагинский Л.П., Комаровский Ф.Я., Щербань Э.П. и др. Эколого-токсикологическая ситуация в водной среде // Гидробиол. журн. 1989. Т. 25. № 6. С. 91–101.
5. Виноградов А.П. Средние содержания химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры // Геохимия. 1962. Вып. 7. С. 555–571.
6. Государственный доклад “О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2011 году”. М.: Минприроды России, НИА-Природа, 2013. 120 с.
7. Государственный доклад “О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2013 году”. М.: Минприроды России, НИА-Природа, 2014. 463 с.
8. Государственный доклад “О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2017 году”. М.: Минприроды России, НИА-Природа, 2018. 890 с.
9. Дебольский В.К., Кочарян А.Г., Григорьева И.Л. и др. Проблемы формирования качества воды в поверхностных источниках водоснабжения и пути их решения на примере Ивановского водохранилища // Вода: химия и экология. 2009. № 7 (13). С. 2–11.
10. Жмур Н.С. Государственный и производственный контроль токсичности вод методами биотестирования в России. М.: Международ. дом сотрудничества, 1997. 117 с.
11. Жмур Н.С. Экотоксикологический контроль. При-

- емы исследований и лабораторная практика. М.: Акварос, 2018. 472 с.
12. Журавлева М.В., Воробьева О.В., Исакова Е.Ф. Влияние жесткости воды на токсичность тяжелых металлов для *Daphnia magna* // Экология гидросферы. 2021. № 1 (6). С. 40–48.
 13. Мелехова О.П., Коссова Г.В., Падалка С.М. и др. Экологические последствия слабых загрязнений водной среды // Ульяновский мед.-биол. журн. 2012. № 4. С. 131–136.
 14. Мейсурова А.Ф., Лопина А.В. АЭС-ИСП-анализ содержания элементов в водах бассейна Верхней Волги в пределах трех субъектов РФ (Тверская, Московская и Ярославская области) // Вестн. ТвГУ. Сер. Биология и экология. 2018. № 4. С. 226–241.
 15. Методика определения токсичности воды и водных вытяжек из почв, осадков сточных вод, отходов по смертности и изменению плодовитости перидофний. ФР 1.39.2007.03221. М.: Акварос, 2007. 56 с.
 16. Моисеенко Т.И. Оценка качества вод и “здоровья” экосистем с позиций экологической парадигмы // Вод. хоз-во России: проблемы, технологии, управление. 2017. № 3. С. 104–124.
 17. Моисеенко Т.И., Даувальтер В.А., Родюшкин И.В. Механизмы круговорота природных и антропогенных металлов в поверхностных водах Субарктики // Вод. ресурсы. 1998. Т. 25. № 2. С. 231–243.
 18. Моисеенко Т.И., Кудрявцева Л.П., Гашкина Н.А. Рассеянные элементы в поверхностных водах суши. М.: Наука, 2006. 61 с.
 19. Никаноров А.М., Жулидов А.В., Покаржевский А.Д. Биомониторинг тяжелых металлов в пресноводных экосистемах. Л.: Гидрометеиздат, 1985. 144 с.
 20. Олькова А.С., Ашихмина Т.Я. Факторы получения репрезентативных результатов биотестирования водных сред (обзор) // Теорет. приклад. экология. 2021. № 2. С. 22–30.
 21. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. ГН 2.1.5.1315–03. М.: РПОХБВ Минздрава РФ, 2003. 154 с.
 22. Приказ Минсельхоза России “Об утверждении нормативов качества воды, водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения”. М.: Минюст РФ, 2016. 142 с.
 23. Реутова Т.В., Дреева Ф.Р., Реутова Н.В. Природное и антропогенное загрязнение молибденом водных объектов Центрального Кавказа и его биоиндикация // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. 2018. № 2. С. 51–60.
 24. Стандарты и целевые показатели качества воды // Обз. инф. Экол. экспертиза. М.: ВИНТИ, 1999. № 4. С. 42–72.
 25. Соловов А.П., Архипов А.Я., Бугров В.А. и др. Справочник по геохимическим поискам полезных ископаемых. М.: Недра, 1990. С. 9–10.
 26. Томилина И.И., Гапеева М.В., Ложкина Р.А. Оценка качества воды и донных отложений каскада водохранилищ реки Волга по показателям токсичности и химического состава // Разнообразие, распределение и обилие гидробионтов в водохранилищах Волжско-Камского бассейна. Тр. ин-та биологии внутрен. вод. Вып. 82 (85). 2018. С. 107–131.
 27. Филленко О.Ф. Биотестирование: возможности и перспективы использования в контроле поверхностных вод. Методы биоиндикации и биотестирования природных вод. Л.: Гидрометеиздат, 1989. С. 185–193.
 28. Чеботарев Г.Н., Моисеенко Т.И., Бородач М.В. и др. Обоснование региональных нормативов качества вод и правовых механизмов их установления на уровне субъектов Российской Федерации // Вестн. Тюменского гос. ун-та. 2012. № 12. С. 227–237.
 29. Черкашин С.А., Блинова Н.К. Экспериментальные исследования токсичности фенола для ракообразных (обзор) // Гидробиол. журн. 2013. Т. 49. № 3. С. 61–74.
 30. Шилова Н.А., Рогачева С.М., Губина Т.И. Влияние биогенных металлов на жизнедеятельность *Daphnia magna* // Изв. Самарского НЦ РАН. 2010. Т. 12. № 1–8. С. 1951–1953.
 31. Belanger S.E., Cherry D.S. Interacting effects of pH acclimation, pH, and heavy metals on acute and chronic toxicity to *Ceriodaphnia dubia* (Cladocera) // J. Crustacean Biol. 1990. V. 10. № 2. P. 225–235.
 32. Chen C.Y., Folt C.L. Bioaccumulation and diminution of arsenic and lead in a freshwater food web // Environ. Sci. Tech. 2000. V. 34. № 18. P. 3878–3884.
 33. Chowdhury M.J., Blust R. Strontium homeostasis and toxicology of non-essential metals // Fish Physiol. 2011. V. 31B. P. 351–390.
 34. Crommentuijn T., Sijm D., Bruijn J. et al. Maximum permissible and negligible concentrations for metals and metalloids in the Netherlands, taking into

- account background concentrations // J. Environ. Management. 2000. V. 60. P. 121–143.
35. *Filenko O.F., Isakova E.F., Gershkovich D.M.* Stimulation of life processes in *Ceriodaphnia affinis* Lilljeborg (Crustacea, Anomopoda) at low concentrations of potentially toxic substances // Inland Water Biol. 2013. V. 6. № 4. P. 357–361.
 36. *Frossard J., Renaud O.* Permutation tests for regression, ANOVA, and comparison of signals. The permuco Package // J. Statistical Software. 2021. V. 99. № 15. P. 1–32.
 37. *Liaw A., Wiener M.* Classification and regression by randomForest // R News. 2002. V. 2. № 3. P. 18–22. <https://CRAN.R-project.org/doc/Rnews/>
 38. *Lobus N.V.* Elemental composition of zooplankton in the Kara Sea and the bays on the eastern side of Novaya Zemlya // Oceanol. 2016. V. 56. № 6. P. 809–818.
 39. *Moiseyenko T.I., Gashev S.N., Shalabodov A.D.* Water quality and ecosystem stability: theoretical and practical aspects of research // Tyumen State Univ. Herald. 2012. № 12. P. 4–13.
 40. *Nam S.H., Yang C.Y., An Y.J.* Effects of antimony on aquatic organisms (Larva and embryo of *Oryzias latipes*, *Moina macrocopa*, *Simocephalus mixtus* and *Pseudokirchneriella subcapitata*) // Chemosphere. 2009. V. 75. № 7. P. 889–893.
 41. *Mount D.I., Norberg T.J.* A seven-day life-cycle cladoceran toxicity test // Environ. Toxicol. Chem. 1984. № 3. P. 425–434.
 42. *Oksanen J., Blanchet F.G., Friendly M. et al.* (2019). Vegan: community ecology package (version 2.5–6). The Comprehensive R Archive Network. 2019. <https://CRAN.R-project.org/package=vegan>
 43. *Olkova A.S.* Chronic toxicity testing with *Daphnia magna* in three generations // Environ. Res. Engineering Management. 2022. V. 78. № 1. P. 31–37.
 44. *Oremland R.S., Stolz J.F.* The ecology of arsenic // Sci. 2003. V. 300. № 5621. P. 939–944.
 45. R Core Team. R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing. 2020. 201 p. <https://www.R-project.org/>
 46. *Savenko A.V., Ivanov A.N., Savenko V.S., Pokrovsky O.S.* Chemical composition of the surface and ground waters of Matua island, the Kurile island arc // Geochem. Int. 2020. V. 58. № 5. P. 549–561.
 47. *Sorvari J., Sillanpää M.* Influence of metal complex formation on heavy metal and free EDTA and DTPA acute toxicity determined by *Daphnia magna* // Chemosphere. 1996. V. 33. № 6. P. 1119–1127.
 48. *Suzuki R., Terada Y., Shimodaira H.* pvclust: Hierarchical Clustering with P-Values via Multiscale Bootstrap Resampling. R package version 2.2–0. 2019. <https://CRAN.R-project.org/package=pvclust/>
 49. *Taylor H.E.* Inductively coupled plasma-mass spectrometry. Practices and techniques. San Diego: Acad. Press, 2001. 294 p.
 50. *Wang N.X., Liu Y.Y., Wei Z.B. et al.* Waterborne and dietborne toxicity of inorganic arsenic to the freshwater zooplankton *Daphnia magna* // Environ. Sci. Technol. 2018. V. 52. № 15. P. 8912–8919.

УДК [574.52+574.583](282.247.416.1)

ВЛИЯНИЕ ГИДРОЛОГИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ РАЗНЫХ УЧАСТКОВ КРУПНОГО РАВНИННОГО ВОДОХРАНИЛИЩА НА СТРУКТУРУ ПЛАНКТОНА И СЕСТОНА В ЦЕЛОМ¹

© 2024 г. С. В. Быкова^a, *, М. В. Уманская^a, Н. Г. Тарасова^a, О. В. Мухортова^a,
М. Ю. Горбунов^a, Е. С. Краснова^a

^a Институт экологии Волжского бассейна РАН, Самарский федеральный исследовательский центр РАН, Тольятти, 445003
Россия

*e-mail: svbykova514@gmail.com

Поступила в редакцию 07.07.2022 г.

После доработки 08.02.2023 г.

Принята к публикации 01.06.2023 г.

Приведена сравнительная характеристика структуры планктонного сообщества на различных участках равнинного водохранилища (Куйбышевское водохранилище, р. Волга). Показана степень влияния планктона (и сестона в целом) притоков на планктон и сестон водохранилища в зависимости от их расположения в разных морфометрических (гидрологических) зонах и от режимов сброса водных масс через близрасположенные плотины. Вклад притока на верхнем участке водохранилища в показатель содержания общего углерода приемного водоема более значителен (81 и 61% общего органического углерода планктона в выходные и рабочие дни соответственно), чем на нижнем участке водохранилища (4.4 и 1.5%). Оценено влияние работы ГЭС на амплитуду колебания суммарной биомассы планктонного сообщества и его структуру в приплотинной части водохранилища (верхний бьеф плотины). В период уменьшения сброса вод и, соответственно, снижения скоростей течения в выходные дни отмечались максимальные показатели общей биомассы планктона с одновременным увеличением доли цианобактерий в ее структуре.

Ключевые слова: сестон, планктон, режим регулирования ГЭС, водоросли, инфузории, бактерии, метазоопланктон.

DOI: 10.31857/S0321059624010072 **EDN:** EDYTKT

ВВЕДЕНИЕ

Водохранилища представляют собой рукотворные, сложно организованные системы, в пределах которых выделяются разные гидрологические зоны [1, 12]. Основные факторы для выделения гидрологических зон и трансформирования водохранилищных водных масс — гидрогенные и метеогенные (глубины, ветро-волновой и скоростной режим, режим работы ГЭС, выпадающие притоки и типы их устьевых областей) [3, 18], однако существенное влияние на изменение характеристик вод в водохранилище оказывают и биологические компоненты экосистем, которые в свою очередь зависят от абиоти-

ческих, в том числе гидрологических, факторов среды.

Влияние притоков на планктонное сообщество водохранилищ изучалось многими авторами [2, 5, 36, 40, 42]. Исследованы и различные воздействия на водные организмы (в основном рыб, моллюсков и зоопланктон) непосредственно в процессе прохождения их через турбины ГЭС: механическое, перепады давления, кавитация, турбулентность и сдвигающие напряжения [15, 20, 25, 27, 30, 32, 37, 38, 45]. Однако влияние факторов, связанных с режимами работы ГЭС и типом их регулирования (скорость течения, направление движения воды, колебания уровня воды, расхода воды, объема стока и пр.), на развитие и функционирование планктона и его компонентов изучено недостаточно. Более того, имеющиеся данные не позволяют однозначно оценить это влияние [8, 10, 17, 21, 24, 26, 28].

¹ Работа выполнена в рамках Государственного задания (тема 122032500063-0 “Изменение, устойчивость и сохранение биологического разнообразия под воздействием глобальных изменений климата и интенсивной антропогенной нагрузки на экосистемы Волжского бассейна”).

Кроме того, под планктоном, в частности одноклеточным, часто имеют в виду только преобладающий — как правило, по биомассе — фитопланктон; остальные компоненты планктона в силу их кажущейся менее значительной роли не оцениваются. Тем не менее планктонные организмы одними из первых испытывают на себе влияние любых изменений минерализации, температуры, газового режима и т. д., связанных с фронтальной трансформацией различных водных масс, например в местах впадения круп-

ных притоков, а также изменений в скорости, направлении течения, турбулентности и т. д., обусловленных периодичным режимом работы ГЭС. В связи с этим особый интерес представляет анализ реакции сообщества планктонных организмов разных участков водохранилища на комплексное влияние притоков и режима работы ГЭС.

Цель данного исследования — изучение влияния гидрологических особенностей разных



Рис. 1. Картограмма района исследования: I — верхний участок, II — нижний участок.

участков (у входного и замыкающего створов) Куйбышевского водохранилища на структуру планктона в целом.

РАЙОН И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Куйбышевское водохранилище, самое крупное долинное водохранилище в Волжско-Камском каскаде, испытывает на себе влияние сразу трех плотин (ГЭС): Чебоксарской, Нижнекамской и Жигулевской (рис. 1). Верхний участок водохранилища (по его Камскому плесу) совпадает с нижним бьефом Нижнекамской ГЭС, а нижний участок (Приплотинный плес) — с верхним бьефом Жигулевской ГЭС. На обоих участках по правому берегу впадают притоки — реки Вятка и Уса. При этом устьевая зона р. Вятки относится к простому типу, а р. Усы — к эстуарному [18], располагаются они в нижнем и верхнем бьефах разных плотин соответственно (рис. 1).

Исследования проводили в осенний период 2020 г. Пробы отбирали батометром Дьяченко (объем 10 л) в Приплотинном плесе (участок II) с 17 сентября по 3 октября на 21-й станции, равномерно расположенных по акватории плеса; в Камском плесе (участок I) — с 17 по 19 октября на девяти станциях на участке от ст. Бетьки до станции, расположенной ниже впадения р. Шешмы (рис. 1). Одновременно с отбором гидробиологических проб проводили измерения физико-химических параметров. Подробная схема расположения станций и их описание приведены в работах [29, 44]. Исследование бактерио-, фито-, прото-зоо- и зоопланктона проводили по стандартным гидробиологическим методикам [7, 13, 16, 41]. Концентрацию хлорофилла *a* (Хл *a*) определяли в интегральных пробах в ацетоновых экстрактах. Содержание детрита оценивали так, как описано в работе [39]. Биомассу сестона и его компонентов выражали в единицах углерода (мкг С/л) и рассчитывали по известным формулам [11]. К доминирующим относили виды, численность и биомасса которых составляла $\geq 10\%$ от общих показателей. Коэффициенты корреляции *r*, приведенные в тексте, достоверны при $p < 0.05$.

Анализ расхода воды приведен по данным гидрологических постов, расположенных в рассматриваемых районах [9]: Нижнекамская ГЭС,

Вятские поляны, Куйбышевский гидроузел. Поскольку гидропост на р. Усы (с. Байдеряково) в настоящее время не работает, для анализа были использованы среднесезонные данные стока в сентябре—октябре [19]. Вариабельность стока на этом гидропосту была незначительной, поэтому авторы статьи посчитали возможным использовать эти данные для расчетов.

Органический углерод сестона и его компонентов (планктона и детрита), приносимый реками, с учетом притока воды по данным гидропостов рассчитывали по формуле:

$$C_{\text{орг}} = BQ,$$

где $C_{\text{орг}}$ — общий органический углерод, г С/с; B — содержание углерода в планктоне (или его компонентах), детрите или сестоне в целом, г С/м³; Q — расход воды по данным гидрологических постов, м³/с.

Исходя из этого, на участке водохранилища ниже впадения притока можно оценить вклад органического углерода, приносимого с водами притока, в планктон, детрит или сестон в целом. Расчеты проводили, принимая, что $C_{\text{орг1}}$ относится к притоку (р. Вятка или р. Уса), а $C_{\text{орг2}}$ — к водохранилищу (реки Кама и Волга) выше впадения притока соответственно. Тогда в состав сестона в целом (планктона или детрита по отдельности) ниже впадения притока входят органический углерод водохранилища выше впадения $C_{\text{орг2}}$ и углерод притока $C_{\text{орг1}}$, вклад последнего $X_{\text{Сорг}}$ (%) можно рассчитать так:

$$X_{\text{Сорг}} = (100 \times C_{\text{орг1}} + C_{\text{орг2}}).$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Абиотические условия

Большая протяженность Куйбышевского водохранилища в меридиональном направлении и его морфометрическая неоднородность приводят к неравномерному распределению многих гидрофизических и гидрохимических показателей. Например, мутность воды имеет наибольшие значения (> 300 г/м³) в области наименьших глубин в верхней части водохранилища, а наименьшие (100–200 г/м³) — в Приплотинном плесе [23]. Кроме того, в нижнем и верхнем бьефах разных

Таблица 1. Характеристика абиотических условий (среднее $\pm$ стандартное отклонение) на разных участках Куйбышевского водохранилища в сентябре–октябре 2020 г. (собственные данные авторов статьи и данные [21, 28, 43] с дополнениями и изменениями; в скобках – коэффициент вариации, %)

Параметр	Выше притока	Устье притока	Ниже притока	В среднем на участке
Верхний участок (Камский плес, нижний бьеф Нижнекамской ГЭС, приток – р. Вятка)				
Глубина, м	7.8 $\pm$ 2.6	3.6	8.4 $\pm$ 3.6	7.5 $\pm$ 2.4 (32%)
Прозрачность, м	1.72 $\pm$ 0.31	1.1	1.33 $\pm$ 0.15	1.5 $\pm$ 0.4 (28)
$T_{\text{воды}}, ^\circ\text{C}$	10.52 $\pm$ 0.50	9.8	10.77 $\pm$ 1.63	10.5 $\pm$ 0.9 (8.5)
pH	7.82 $\pm$ 0.49	8.8	8.23 $\pm$ 0.25	8.1 $\pm$ 0.6 (6.9)
O ₂ , мг/л	11.28 $\pm$ 1.14	10.1	9.00 $\pm$ 0.46	10.4 $\pm$ 1.6 (16)
УЭП, мкСм/см	447.2 $\pm$ 23.1	406	444.7 $\pm$ 10.2	441.8 $\pm$ 14.9 (3.4)
$N_{\text{детрита}}, 10^6$ част/мл	0.27 $\pm$ 0.36	0.04	0.21 $\pm$ 0.06	0.25 $\pm$ 0.27 (136)
$B_{\text{детрита}}, \text{мкг С/л}$	207.8 $\pm$ 162.6	9.5	244.3 $\pm$ 128.5	221.5 $\pm$ 142.1 (73%)
Нижний участок (Приплотинный плес, верхний бьеф Жигулевской ГЭС, приток – р. Уса)				
Глубина, м	11.2 $\pm$ 5.1	22.0	15.0 $\pm$ 9.3	12.6 $\pm$ 6.9 (54)
Прозрачность, м	3.0 $\pm$ 0.4	3.0	3.5 $\pm$ 0.4	3.2 $\pm$ 0.5 (15)
$T_{\text{воды}}, ^\circ\text{C}$	15.5 $\pm$ 0.5	16.5	15.3 $\pm$ 0.4	15.4 $\pm$ 0.5 (3)
pH	8.39 $\pm$ 0.10	8.49	8.43 $\pm$ 0.08	8.4 $\pm$ 0.09 (12)
Eh	179 $\pm$ 12	171	181 $\pm$ 10	179.8 $\pm$ 10.7 (6.0)
O ₂ , мг/л*	7.91 $\pm$ 0.25	7.71	8.09 $\pm$ 0.19	7.97 $\pm$ 0.24 (3.1)
УЭП, мкСм/см*	318.6 $\pm$ 7.7	308	317.1 $\pm$ 8.5	318.1 $\pm$ 7.8 (2.4)
Хл <i>a</i> , мкг/л	2.91 $\pm$ 2.48	2.99	2.89 $\pm$ 1.49	2.91 $\pm$ 2.08 (78)
$N_{\text{детрита}}, 10^6$ част/мл	0.03 $\pm$ 0.02	0.02	0.03 $\pm$ 0.04	0.03 $\pm$ 0.03 (99)
$B_{\text{детрита}}, \text{мкг С/л}$	86.9 $\pm$ 100.3	260.0	161.5 $\pm$ 248.9	113.0 $\pm$ 165.1 (146)

* Данные А.В. Рахубы и Л.Г. Тихоновой.

плотин складываются разные гидрологические условия для планктонных гидробионтов. В нижнем бьефе, как правило, небольшие глубины, но более высокая скорость, высокие турбулентность и кавитация, повышенные мутность и взвесь и т. д. Также здесь отмечается более сильное колебание расхода и уровня воды [45]. В верхнем бьефе плотин вода более прозрачная [14], уровень воды меняется меньше, более значительно влия-

ние ветровых и сгонно-нагонных явлений, часто менее благоприятный кислородный режим и более выраженная температурная стратификация и т. д. Тем не менее воздействие плотин на участках водохранилищ выше по течению, как правило, меньше, чем на участках ниже по течению [37, 38].

В период исследования нижний участок Куйбышевского водохранилища, как и следовало

Таблица 2. Состав сестона на разных участках Куйбышевского водохранилища

Параметр	Выше притока	Устье притока	Ниже притока	В среднем на участке
Верхний участок (I)				
Сестон, мкг С/л	371.7 $\pm$ 147.1*	1317.9	727.7 $\pm$ 444.1	595.5 $\pm$ 403.9
пикодетрит, %	4.0	0.2	1.7	2.1
нанодетрит, %	51.9	0.6	31.8	31.1
планктон, %	44.1	99.3	66.4	66.8
Нижний участок (II)				
Сестон, мкг С/л	207.6 $\pm$ 131.4	354.4	314.3 $\pm$ 246.9	247.0 $\pm$ 143.3
пикодетрит, %	0.6	0.2	0.7	0.6
нанодетрит, %	41.2	73.1	54.5	49.6
планктон, %	58.2	26.7	44.8	49.7

*Среднее $\pm$ стандартное отклонение.

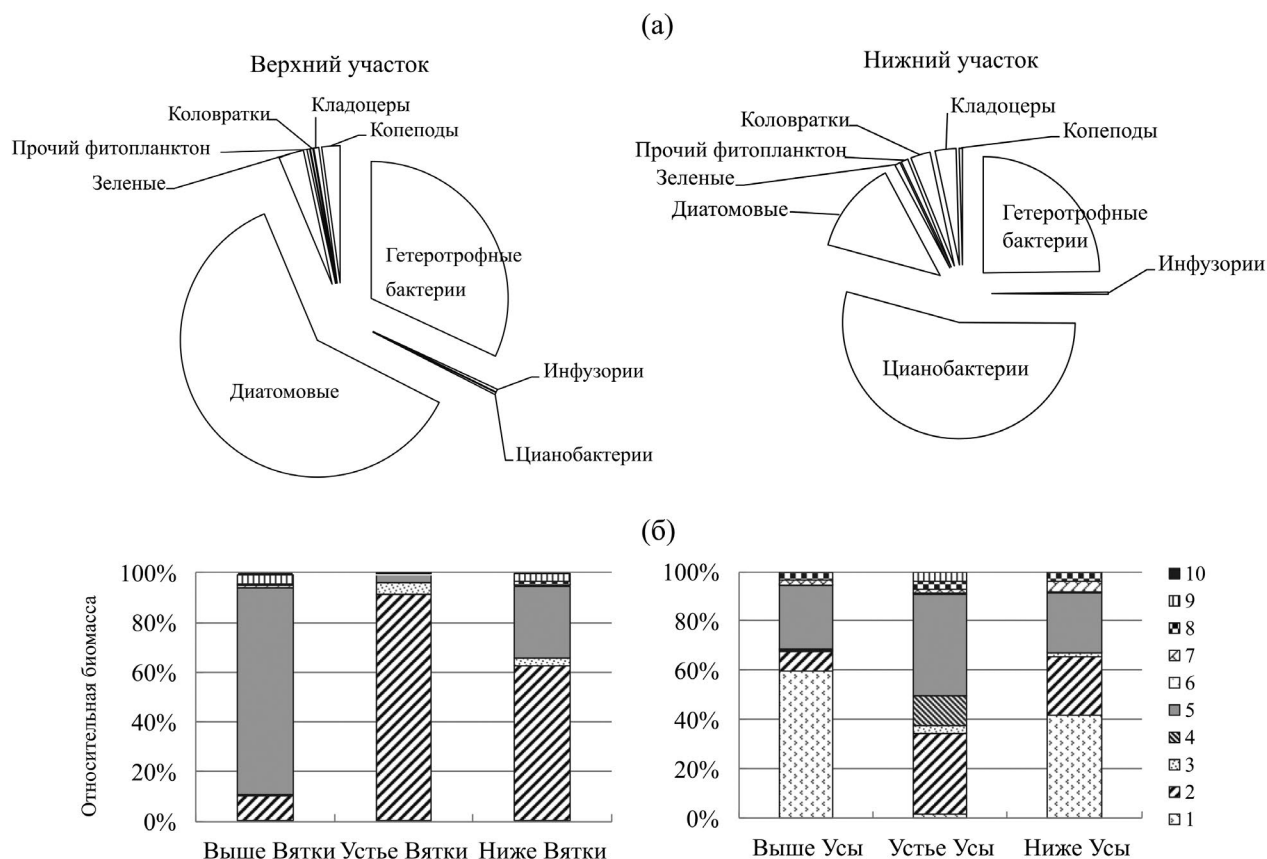


Рис. 2. Средняя структура суммарного планктона по биомассе верхнего (Камский плес) и нижнего (Приплотинный плес) участков Куйбышевского водохранилища с устьевыми зонами притоков (а) и изменение структуры планктона под их влиянием (б): 1 – цианобактерии, 2 – диатомовые, 3 – зеленые, 4 – прочий фитопланктон, 5 – гетеротрофные бактерии, 6 – инфузории, 7 – коловратки, 8 – клadoцеры, 9 – копеподы, 10 – автотрофный пикопланктон.

ожидать, отличался бóльшими как средними (табл. 1), так и максимальными глубинами станций отбора проб по сравнению с верхним участком (до 32 м и до 11 м соответственно). В осенний период наблюдений в условиях постепенного охлаждения воды и постоянного ветрового перемешивания в Приплотинном плесе, несмотря на обширную акваторию, коэффициенты вариации C_v (%) многих гидрофизических и гидрохимических характеристик $\leq 35\%$, за исключением мутности (68%) и цветности воды (53%) [22]. Еще более высокие коэффициенты вариации характерны для Хл a и детрита (табл. 1). Все это указывает на мозаичный характер распределения исследованных параметров. Исследования на верхнем участке проводили почти на месяц позже, чем на нижнем (в Приплотинном плесе), чем объясняются значительные различия температуры (табл. 1). Кроме того, водные массы верхне-

го участка отличались меньшей прозрачностью и большей электропроводностью (табл. 1).

Гидрологические особенности исследованных участков в значительной степени определяются режимом работы гидроузлов [8], для которых характерны суточные и недельные циклы работы. Влияние водных масс притоков можно проследить не по всем измеренным параметрам. Притоки (реки Вятка и Уса) несколько менее минерализованы, чем прилегающие к ним участки водохранилища, поэтому после их впадения в приемном водоеме отмечалось незначительное снижение электропроводности (табл. 1). В случае Вятки после впадения ее водных масс в Камский плес водохранилища отмечалось еще и уменьшение прозрачности, содержания кислорода, повышение рН и значительное уменьшение количества детритных частиц. Влияние

Таблица 3. Вклады в биомассу по углероду (%) компонентов суммарного планктона на разных участках Куйбышевского водохранилища

Компоненты планктона	Верхний участок			Нижний участок		
	водохранилище без устья р. Вятки	устьевая зона р. Вятки	целиком	водохранилище без устья р. Усы	устьевая зона р. Усы	целиком
Прокариоты	48.8	3.4	32.2	80.4	43.2	78.9
Эукариоты	51.2	96.6	67.8	19.6	56.8	21.1
Одноклеточный	95.3	99.8	97.0	94.0	91.3	93.9
Многоклеточный	4.7	0.21	3.0	6.0	8.7	6.1
Автотрофный	46.4	96.3	64.7	69.6	49.5	68.8
Гетеротрофный	53.6	3.7	35.3	30.4	50.5	31.2

Таблица 4. Изменения количества органического углерода на разных участках в зависимости от недельного регулирования расхода воды (расход воды – по данным [9, 18])

Приток, приемный водоем	Расход воды, м³/с	Органический углерод, г С/с		
		всего	детрит	планктон
Верхний участок				
р. Вятка	490	646	4.6	641.1
р. Кама (рабочие дни)	2500	944.5	539.1	405.4
р. Кама (выходные дни)	900	340	194.1	146.0
Нижний участок				
р. Уса	136	48.2	35.4	12.9
р. Волга (рабочие дни)	5490	1394.0	553.9	840.1
р. Волга (выходные дни)	3610	484.8	202.2	282.6

р. Усы выражено не однозначно, поскольку близость плотины сглаживает различия водных масс притока и водохранилища из-за высокого подпора водохранилищными водными массами и более интенсивного водообмена между ними. Возможно, эти различия обусловлены еще и разными типами устьевых областей рек Вятки и Усы – простым и эстуарным соответственно [18], а также разными величинами стока двух притоков (сток р. Вятки в 3.6 раза превосходит сток р. Усы).

Структура сестона на разных участках Куйбышевского водохранилища

Сестон – неотъемлемая часть водных экосистем, включающий в себя мертвое органическое вещество (пико- и нанодетрит) и планктон (фито-, зоо-, протозоо- и бактериопланктон) [35]. Элементный состав сестона, соотношения планктона и детрита и их размерных фракций сильно меняются в зависимости от условий среды; например, в периоды значительного развития фитопланктона в экосистемах преобладает “живое” вещество над детритом [31, 33, 34, 39, 43].

Содержание сестона (средние и максимальные значения) на верхнем участке водохранилища вдвое превышало таковое в его нижней части (табл. 2). Абсолютный максимум содержания сестона (1318 мкг С/л) в исследованном районе зарегистрирован в устье Вятки. На нижнем участке наибольшая масса сестона составила 762 мкг С/л и была зарегистрирована на станции напротив устья р. Усы в средней части плеса. В целом, соотношение основных компонентов сестона – детрита и планктона – на верхнем участке водохранилища в среднем составляло 1:2, на нижнем было примерно равным (1:1). Тем не менее в целом на верхнем участке количество детритных частиц было выше, чем на нижнем участке (табл. 1). В составе детрита в водах Камского плеса пикодетритных частиц было ~60% общего числа всех детритных частиц, а в водах Приплотинного плеса ~40%. Основной вклад в массу детрита на обоих плесах вносили нанодетритные частицы (табл. 1, 2). Однако в самой р. Вятке детрит практически отсутствовал, а в р. Усе масса детрита превышала биомассу планктона в 2.7 раза (табл. 1, 2), что часто наблюдается в устьевой зоне других водных объектов эстуарно-

го типа [43]. Различием соотношений детрита и планктона притоков объясняется разнонаправленное изменение структуры сестона на исследованных участках после их впадения (табл. 2). На верхнем участке выше впадения Вятки соотношение детрита и планктона было 1.3:1.0, а после ее впадения стало 1:2. На нижнем участке соотношение детрита и планктона составляло 1.0:1.4 до впадения р. Усы и 1.2:1.0 — после ее впадения. Таким образом, зафиксировано перераспределение соотношения структурных компонентов сестона в водохранилище под влиянием притоков на обоих участках, более выраженное — на верхнем участке.

Структура планктонного сообщества на разных участках водохранилища

В период исследования суммарная биомасса планктона верхнего и нижнего участков Куйбышевского водохранилища (рис. 1) варьировала от 35.4 до 1305.7 мкг С/л. При этом на верхнем участке она менялась в пределах от 135.1—1305.7 мкг С/л с максимумом на устьевой станции р. Вятки, на нижнем участке — от 35.4 до 297.3 мкг С/л с максимальными значениями на станциях на границе между Новодевиченским и Приплотинным плесами. В среднем величина биомассы в нижнем бьефе Нижнекамской ГЭС (верхний участок) в >3 раза выше, чем в верхнем бьефе Жигулевской ГЭС (нижний участок). Возможно, это связано с разным составом планктона разных водных масс — преимущественно камских на верхнем участке и трансформированных, собственно водохранилищных, — на нижнем участке.

На обоих участках одноклеточный планктон составлял основную часть планктонного сообщества (табл. 3; рис. 2а). Вклад метазоопланктона был в среднем невелик. Для каждого участка повышенные доли метазоопланктона были отмечены на станции перед впадением Вятки (7.6% суммарной биомассы планктона) и перед плотиной Жигулевской ГЭС (29.5%). Интересно отметить, что доля коловраток в суммарной биомассе планктона была выше на нижнем участке (табл. 3; рис. 2а). В Камском плесе в составе одноклеточного планктона доминируют эукариоты, преимущественно диатомовые водоросли (61%

общей биомассы планктона), а в Приплотинном плесе — прокариоты (в основном цианобактерии, 50% общей биомассы планктона). В целом, доля автотрофного компонента на нижнем участке несколько выше (табл. 3; рис. 2а): соотношение автотрофных и гетеротрофных (включая метазоопланктон) компонентов планктона было 2.2:1.0 в Приплотинном плесе и 1.8:1.0 — в Камском плесе. Таким образом, основное различие между участками — соотношение про- и эукариотических организмов планктона.

Притоки нарушают относительную однородность водных масс на исследуемых участках (табл. 1), особенно в верховьях водохранилища. Как видно из табл. 3 и рис. 2б, приток оказывает более существенное влияние на структуру планктона в верховье водохранилища, где меньше подпор собственно водохранилищными массами. Коэффициент вариации суммарной биомассы планктона в Камском плесе, исключая устьевую зону Вятки, составляет 89%, а с учетом последней — 105%. Из-за большего проникновения водохранилищных вод в Усинский залив коэффициенты вариации биомассы планктона на акватории Приплотинного плеса с заливом и без него практически не различаются и составляют 72–73%.

Абсолютная биомасса планктона в водохранилище выше впадения притоков была ниже, чем после впадения. Так, после слияния с р. Вяткой суммарная биомасса увеличилась в 5.2 раза, а после впадения р. Усы — в 2.2 раза (если учитывать только прилегающие к устьевой зоне станции). И Вятка, и Уса, несущие значительное количество диатомовых в составе планктона, способствуют увеличению вклада последних в его биомассу после впадения притоков в водохранилище: с 10 до 62% в Камском Плесе и с 8 до 21% в Приплотинном плесе (рис. 2б). Вклад гетеротрофных бактерий, напротив, уменьшается с 83 до 29% и с 26 до 21% соответственно. Кроме того, непосредственно в зоне слияния с р. Усой (рис. 2б) и в целом по акватории после места слияния с притоком уменьшается роль цианобактерий в формировании планктона (рис. 2б). О более значимом влиянии р. Вятки по сравнению с р. Усой свидетельствуют и разные соотношения компонентов планктона с учетом притока и без него (табл. 3).

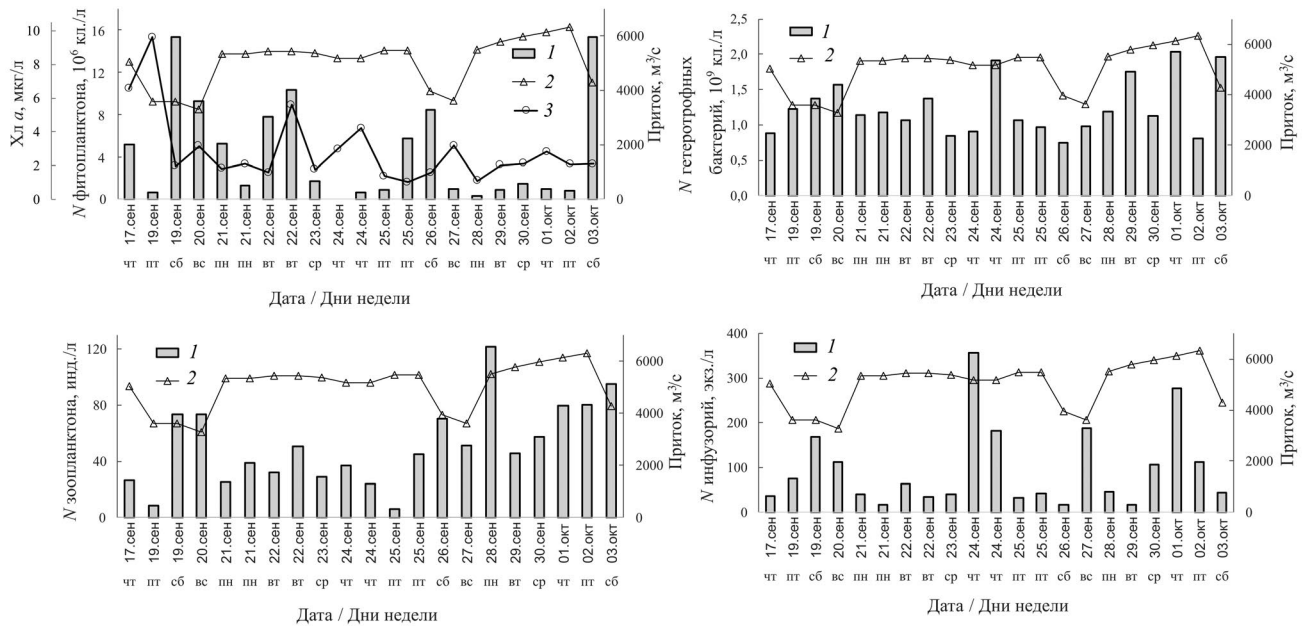


Рис. 3. Динамика численности N отдельных компонентов планктона 1, величины притока воды 2 и содержания хлорофилла 3. Данные по величинам притока воды на Куйбышевском гидроузле по [9]. Здесь и на рис. 4 данные приведены в хронологическом порядке, в некоторые даты отбор проводили на двух станциях.

При этом отмечены различия состава доминирующего комплекса видов гидробионтов на разных участках водохранилища. В составе фитопланктона на верхнем участке, включая приток (р. Вятка), доминировала диатомовая водоросль *Stephanodiscus hantzschii* Ehr. На нижнем участке в притоке (р. Уса) доминировал другой вид диатомовых — *Aulacoseira granulata* (Ehr.) Sim. Последний играл заметную роль и на водохранилищных станциях нижнего участка, причем его вклад заметно возрастал на станциях ниже впадения притока. Однако основу доминирующего комплекса фитопланктона нижнего участка составляли цианобактерии *Microcystis aeruginosa* (Kütz.) Kütz., *M. wesenbergii* Kom. и *Aphanizomenon flos-aquae* (L.) Ralfs. Их распределение по акватории и вклад в общую биомассу фитопланктона не зависели от влияния притока и определялись другими факторами, в частности действием ветра и течений, что приводило к образованию пятен “цветения”.

Основу биомассы зоопланктона в притоках составляли ракообразные, однако в р. Усе доминировали *Acanthocyclops americanus* (Marsh, 1892) и *Bosmina (Eubosmina) coregoni* Baird, 1857, а в р. Вятке — копепоиды *Calanoida* и *Cyclopoida* и *Pleuroxus striatus* Schoedler, 1863. На верх-

нем участке (без учета устьевой зоны притока) преобладали *Eurytemora velox* (Lilljeborg, 1853), *Heteroscope appendiculata* Sars, 1863 и копепоиды *Calanoida* и *Cyclopoida*, однако их соотношение менялось после впадения притока. Например, вклад *H. appendiculata* в биомассу зоопланктона после впадения р. Вятки вырос до 54% по сравнению с 13% выше ее впадения. На нижнем участке (без учета устьевой зоны притока) основу биомассы зоопланктона составляли коловратки, причем выше впадения притока доминировали *Bipalpus hudsoni* (Imhof, 1891), а ниже — *Asplanchna priodonta* Gosse 1850. Среди ракообразных по всей акватории доминировали *Bosmina (Bosmina) longirostris* (O.F. Müller, 1776), *B. (E.) coregoni* и *Chydorus sphaericus* (O.F. Müller, 1776). Их состав и соотношение были довольно постоянными, независимо от притока.

В составе доминирующего комплекса инфузорий в р. Вятке зарегистрированы в основном мелкий *Rimostrombidium hyalinum* (Mirabdulaev, 1985) Petz & Foissner, 1992 и разные виды *Urotricha*, что привело к существенному возрастанию доли *R. hyalinum* и изменению соотношения остальных видов доминирующего комплекса ниже впадения притока в водохранилище. На нижнем участке с водами р. Усы в Приплотинный плес

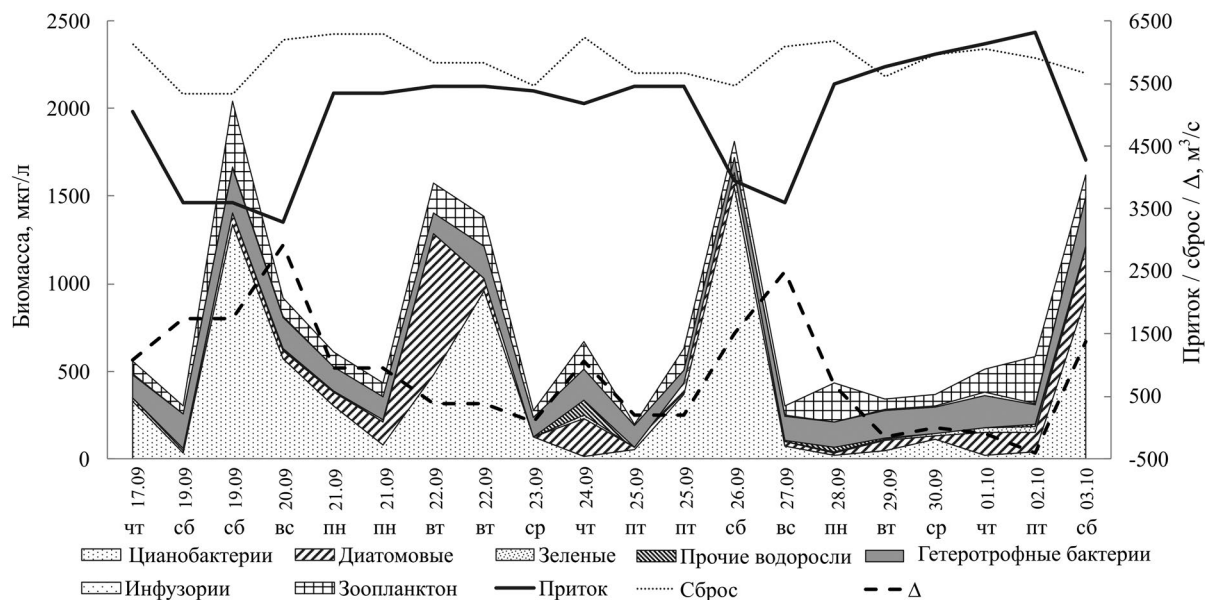


Рис. 4. Влияние гидрологических характеристик (недельное регулирование водного стока) водохранилища на количественные показатели и структуру планктона Приплотинного плеса. По оси абсцисс – дата и день недели. Данные по притоку и сбросу воды по [9]; Δ – разность между сбросом и притоком.

приносились тинтиниды (сем. *Tintinnidae*), однако существенного влияния на сообщество инфузорий водохранилища они не оказывали – и выше впадения притока, и ниже состав доминирующего комплекса почти не менялся (*Tintinnopsis cylindrata* Kofoid & Campbell, 1892, *R. hyalinum*, *Rimostrombidium lacustris* (Foissner, Skogstad & Pratt, 1988)).

Влияние объемов стока рек Вятки и Усы и режима работы ГЭС на сестон водохранилища

Объем стока притоков водохранилища постоянен и определяется только их гидрологическими характеристиками. В водохранилище объемы стока сильно зависят от режима работы ГЭС и меняются в соответствии с днем недели и требованиями энергетической системы. В октябре 2020 г. сток р. Вятки составлял $\sim 490 \text{ м}^3/\text{с}$, независимо от дня недели. Напротив, на сток р. Камы сильно влиял режим работы Нижнекамской ГЭС: в рабочие дни он в 2.8 раза превышал таковой в выходные (табл. 4). Несмотря на меньший объем стока в р. Вятке, количество органического углерода, приносимого ее водами, сопоставимо с таковым в р. Каме. Расчеты показали, что на участке Камы ниже впадения р. Вятки 81% общего органического углерода планктона в выход-

ные и 61% в рабочие дни формировались за счет выноса с р. Вяткой. Напротив, детрит в основном (>97%) поступал непосредственно с камскими водами. Таким образом, значение планктона р. Вятки очень существенно для формирования запасов органического вещества в нижнем течении р. Камы, а его количественный вклад определяется недельным режимом работы ГЭС (табл. 4).

Объем стока р. Усы почти в 4 раза меньше объема стока р. Вятки, тогда как объемы стока р. Волги превышали таковые в р. Каме (табл. 4). Кроме того, на нижнем участке объем стока в водохранилище в рабочие дни в 40 раз, а в выходные в 26 раз превышал таковой в р. Усе, а на верхнем участке это соотношение было всего лишь 5 и 1.8 соответственно.

На нижнем участке водохранилища (Приплотинный плес) за счет выноса с р. Усой в выходные формировалось всего лишь 4.4% общего органического углерода планктона, а в рабочие дни еще меньше – 1.5% (табл. 4). Детрит, поступающий с водами р. Усы, составлял 14.9 и 6.0% в выходные и рабочие дни соответственно. Таким образом, вклад детрита и планктона р. Усы в органический углерод водных масс нижнего участка водохранилища (Приплотинный плес)

был незначительным по сравнению с верхним участком (р. Вятка, Камский плес). Это связано с разным соотношением величин стока притоков и приемного водоема (водохранилища), с одной стороны, и разными величинами стока впадающих рек Вятки и Усы, с другой. Кроме того, притоки различаются и характером устьевой зоны: в случае р. Усы она организована по эстуарному типу; в случае р. Вятки — по типу простого впадения в приемный водоем [18]. Для р. Усы характерен сниженный водоток и постоянный подпор водохранилищными массами из-за близости плотины, а для р. Вятки, напротив, — переменный подпор и более высокие скорости течения. В целом выявленное в позднеосенний период влияние притока более выражено в верховьях водохранилища (в нижнем бьефе Нижнекамской ГЭС). Тем не менее и в верховьях, и в низовьях оно трансформируется под влиянием режима работы ГЭС.

Влияние режима работы ГЭС на отдельные компоненты и структуру планктона в целом на нижнем участке водохранилища (Приплотинный плес)

В осенний период погодно-климатические условия способствуют интенсивному перемещению толщи воды на всей акватории Приплотинного плеса Куйбышевского водохранилища и, следовательно, выравниванию физико-химических условий не только по вертикали, но и по горизонтали [22]. Поэтому ежедневные отборы проб на разных станциях в относительно однородной среде дают хорошую возможность проанализировать связь колебаний численности, биомассы и структуры планктона с режимом работы ГЭС на примере величин суточного притока (или сброса) воды (рис. 3, 4).

При кажущейся хаотичности колебаний численности отдельных компонентов планктона в периоды снижения суточного притока воды (выходные дни), как правило, регистрируется некоторое ее увеличение для большинства компонентов планктона. Наименее выражено это влияние для бактерий, а наиболее — для фитопланктона (рис. 3). Аналогичная закономерность отмечалась для планктонных инфузорий в августе 2012 г. [4]. Дополнительные пики численности

отдельных компонентов обусловлены локальными условиями и приурочены, например, к местам повышенной антропогенной нагрузки или впадения притоков (рис. 3). Интересно отметить, что с уровнем суточного притока воды концентрация Хл *a* связана в значительно меньшей степени ($r = -0.32$), чем численность фитопланктона ($r = -0.48$), поскольку концентрация Хл *a* зависит не только от численности фитопланктона, но и от его структуры. Ранее аналогичная и даже более выраженная зависимость между концентрацией Хл *a* и динамикой суточной приточности ($r = -0.62$) отмечалась ниже Жигулевской ГЭС в Саратовском водохранилище в летний период в условиях массового цветения цианобактериями [21].

Анализ данных показал, что с особенностями гидрологического режима водохранилища более тесно связаны не столько численность и биомасса отдельных компонентов, сколько суммарная биомасса всего планктонного сообщества, ее амплитуда, частота колебаний и соотношение основных компонентов (т. е. структура биомассы) (рис. 4). В выходные дни приток воды в Приплотинном плесе был минимальным. В это время зарегистрированы максимальные величины биомассы планктона (преимущественно за счет фитопланктона) и возрастал вклад в ней цианобактерий (рис. 4). Подобный характер изменений планктонного сообщества может быть связан с малым суточным притоком воды, который может приводить к понижению скорости течения воды, что, как показано в работе [6], способствует более интенсивному развитию цианобактерий. В момент, когда сброс через Жигулевскую ГЭС увеличивается, а приток еще минимальный (максимальная разность между сбросом и притоком (рис. 4)), абсолютная величина суммарной биомассы планктона резко снижается. Меньшие пики суммарной биомассы планктона с более разнообразной структурой, вероятно, связаны с локальными биотопическими условиями, например с устьевой зоной р. Усы (рис. 4). Кроме того, отбор проб в устьевой зоне р. Усы совпал с кратковременным увеличением (вне недельного графика) сработки через плотину. Это, вероятно, уменьшило подпор водохранилищными водами в Усинском заливе, что в свою очередь усилило влияние р. Усы (рис. 4).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано развитие и функционирование планктона и его компонентов на разных участках Куйбышевского водохранилища под влиянием изменения объема стока, обусловленного режимами работы ГЭС с недельным типом регулирования и влиянием притоков. Особенности состава и структуры сестона в целом на разных участках водохранилища обусловлены различиями состава водных масс, типами устьевых зон исследованных притоков, а также гидрологическими особенностями нижних и верхних бьефов гидроузлов, отличающихся морфометрией, уклоном, глубиной, соотношением объемов стока впадающей реки и приемного водоема и т. д. Биомасса сестона на верхнем участке (нижний бьеф Нижнекамской ГЭС) была выше, чем на нижнем (верхний бьеф Жигулевской ГЭС). При этом биомасса планктона верхнего участка превышала массу детрита почти в два раза, тогда как на нижнем участке они были практически равны. На верхнем участке в структуре планктона преобладали одноклеточные эукариоты (преимущественно диатомовые водоросли), а на нижнем — прокариоты (преимущественно цианобактерии). Вклад метазоопланктона был невелик на обоих участках. На примере нижнего участка водохранилища показано, что режим работы ГЭС влияет не столько на количественные показатели отдельных компонентов планктона, сколько на биомассу и структуру планктона в целом. Так, в условиях повышенного сброса воды в рабочие дни биомасса планктонного сообщества снижается. При этом происходит перераспределение автотрофной и гетеротрофной составляющих планктона в пользу последней за счет уменьшения доли цианобактерий и возрастания доли гетеротрофных бактерий и метазоопланктона.

В водохранилище в местах впадения притоков и ниже отмечается увеличение общей биомассы планктонного сообщества, одновременно с которым происходит изменение его структуры, ярче выраженное на верхнем участке. На обоих участках ниже впадения притоков наблюдаются снижение вклада гетеротрофных бактерий (а на нижнем — еще и цианобактерий) и увеличение вклада диатомовых водорослей. Степень влияния притоков на сестон водохранилища во

многом определяется режимом работы гидроузлов и, опосредованно, впадением их в водохранилище на разных участках. На верхнем участке (Камский плес) в районе впадения р. Вятки за счет притока формировалось 81% общего органического углерода планктона в выходные дни и 61% — в рабочие; а на нижнем участке водохранилища (Приплотинный плес) за счет выноса с р. Усой — соответственно 4.4 и 1.5%. В дальнейшей работе для более корректного и точного сравнения сообществ планктона на разных участках водохранилища необходимы исследования и в нижнем бьефе Чебоксарской ГЭС.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы признательны Р. А. Михайлову, А. В. Рахубе и Л. Г. Тихоновой (ИЭВБ РАН), принимавшим участие в комплексной экспедиции, за помощь при отборе проб и предоставленные некоторые физико-химические данные; А. И. Цветкову (ИБВВ РАН, г. Борок) за участие в обсуждении рукописи и анонимных рецензентов за ценные советы и замечания, которые позволили существенно улучшить рукопись.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Беркович К.М. Руслловые процессы на реках в сфере влияния водохранилищ. Географический факультет МГУ. М.: Изд-во МГУ, 2012. 163 с.
2. Болотов С.Э., Романенко А.В., Цветков А.И., Отюкова Н.Г., Соколова Е.А., Крылов А.В. Бактерио- и зоопланктон устьевой области притока равнинного водохранилища в аномальный по климатическим условиям период // Биология внутрен. вод. 2014. № 1. С. 41–51.
3. Буторин Н.В. Гидрологические процессы и динамика водных масс в водохранилищах Волжского каскада. Л.: Наука, 1969. 321 с.
4. Быкова С.В., Андреева В.А. Пространственно-временное распределение инфузорий планктона Куйбышевского водохранилища в районе Климовской узкости // Поволжский экол. журн. 2021. № 2. С. 146–162.
5. Гидроэкология устьевых областей притоков равнинного водохранилища / Под ред. А.В. Крылова. Ярославль: Филигрань, 2015. 446 с.
6. Даценко Ю.С. Эвтрофирование водохранилищ: гидролого-гидрохимические аспекты. М.: ГЕОС, 2007. 232 с.

7. Жариков В.В. Кадастр свободноживущих инфузорий водохранилищ Волги. Тольятти: ИЭВБ РАН, 1996. 76 с.
8. Жариков В.В. Специфика водохранилищ Волги как среды обитания гидробионтов (на примере свободноживущих инфузорий) // Теоретические проблемы теологии и эволюции. Третьи Любимцевские чтения. Тольятти: ИЭВБ РАН, 2000. С. 64–72.
9. Информационная система по водным ресурсам и водному хозяйству бассейнов рек России. <http://gis.vodinfo.ru/> (дата обращения: 11.01.2022)
10. Капустина Л.Л., Макарецкая Е.С., Трифонова И.С. Исследование состояния планктонных организмов в водах верхних и нижних бьефов ГЭС, расположенных на Вуоксе // Вод. ресурсы. 1994. Т. 21. № 1. С. 51–58.
11. Копылов А.И., Косолапов Д.Б. Бактериопланктон водохранилищ Верхней и Средней Волги. М.: Изд-во СГУ, 2008. 377 с.
12. Крылов А.В., Мэндсайхан Б., Аюушурен Ч., Цветков А.И. Зоопланктон прибрежных участков разнотипных водохранилищ аридной зоны: влияние уровня режима и метеорологических условий // Трансформация экосистем. 2018. № 1. С. 66–85.
13. Кузнецов С.И., Дубинина Г.А. Методы изучения водных микроорганизмов. М.: Наука, 1989. 288 с.
14. Куйбышевское водохранилище / Под ред. А.В. Монакова. Л.: Наука, 1983. 214 с.
15. Логинов В.В., Гелашвили Д.Б. Вред водным биологическим ресурсам водохранилищ Волжско-Камского каскада от воздействия гидроэлектростанций // Принципы экологии. 2016. № 4 (20). С. 4–25.
16. Методика изучения биогеоценозов внутренних водоемов / Под ред. Ф.Д. Мордохай-Болтовского. М.: Наука, 1975. 240 с.
17. Минеева Н.М., Корнева Л.Г., Соловьева В.В. Продукционные характеристики фитопланктона верхних и нижних бьефов ГЭС водохранилищ Волги // Вод. ресурсы. 2017. Т. 44. № 6. С. 653–662.
18. Михайлов В.Н., Горин С.Л. Новые определения, районирование и типизация устьевых областей рек и их частей – эстуариев // Вод. ресурсы. 2012. Т. 39. № 3. С. 243–257.
19. Научно-прикладной справочник: основные гидрологические характеристики рек бассейна верхней Волги / Под ред. В.Ю. Георгиевского. СПб.: ГГИ, 2015. 467 с.
20. Павлов Д. С., Лупандин А. И., Костин В. В. Покатная миграция рыб через плотины ГЭС. М.: Наука, 1999. 255 с.
21. Петряхина Е.В., Селезнев В.А. Влияние недельного режима регулирования водного стока Волги на массовое развитие фитопланктона // Самарская Лука: проблемы региональной и глобальной экологии. 2016. Т. 25. № 1. С. 170–175.
22. Рахуба А.В., Тихонова Л.Г. Компьютерное моделирование и мониторинг качества воды Приплотинного плеса Куйбышевского водохранилища в условиях антропогенного воздействия // Экол. сб. 8. Тр. Всерос. (с междунар. участием) науч. конф. Тольятти, 2021. С. 116–120.
23. Рахуба А.В., Шмакова М.В. Моделирование распределения мутности воды в Куйбышевском водохранилище // Вестн. Московского ун-та. Сер. 5, География. 2020. № 4. С. 51–57.
24. Сорокин Ю.И. К оценке смертности планктона в гидротурбинах высоконапорных ГЭС // Журн. общ. биологии. 1990. Т. 51. № 5. С. 682–687.
25. Цветков В.И., Павлов Д.С., Нездолый В.К. Летальные перепады гидростатического давления для молоди некоторых пресноводных рыб // Вопр. ихтиологии. 1972. Т. 12. Вып. 2 (73). С. 344–356.
26. Щербак В.И., Сиренко Л.А., Кузьминчук Ю.С. Особенности развития фитопланктона верхних и нижних бьефов равнинных водохранилищ (на примере р. Тетерев) // Гидробиол. журн. 2005. Т. 41. № 6. С. 44–52.
27. Bell M.C. Revised compendium on the success of passage of small fish through turbines. Portland (Ore.) // U.S. Army Corps of Engineers, North Pacific Div. 1990. 83 p.
28. Bykova S.V. Structure and spatial distribution of planktonic ciliates from the Middle and Lower Volga reservoirs // Inland Water Biol. 2021. V. 14. № 4. P. 377–390.
29. Bykova S.V., Umanskaya M.V., Tarasova N.G., Krasno-va E.S., Mukhortova O.V., Mikhailov R.A. Plankton community of the lower course of the Kama river in the late autumn period // IOP Conf. Ser. Earth and Environmental Science 818. Bristol, 2021. P. 12006.
30. Cada G.F. A review of studies relating to the effects of propeller-type turbine passage on fish early life stages // N. Amer. J. Fish. Manag. 1990. V. 10. P. 418–426.
31. Chateauvert C.A., Lesack L.F.W., Bothwell M.L. Abundance and patterns of transparent exopolymer particles (TEP) in Arctic floodplain lakes of the Mackenzie River Delta // J. Geophys. Res. 2012. V. 117. G04013.

32. *Cramer F.K., Oligher R.C.* Passing fish through hydraulic turbines // *Trans. Amer. Fish. Soc.* 1964. V. 93. № 5. P. 243–259.
33. *de Moura C.G.B., Rocha E., de Attayde J.L., Noyma N., de Oliveira Vidal L., Fonseca L.M., Amado A.M. et al.* Fresh terrestrial detritus fuels both heterotrophic and autotrophic activities in the planktonic food web of a tropical reservoir: a mesocosm study // *Hydrobiologia*. 2021. P. 1–16.
34. *Hessen D.O., Van Donk E., Gulati R.* Seasonal seston stoichiometry: effects on zooplankton in cyanobacteria-dominated lakes // *J. Plankton Res.* 2005. V. 27. № 5. P. 449–460.
35. *Hutchinson G.E.* A Treatise on Limnology. V. 1. Geography, Phys. Chem. London: Chapman & Hall, 1957. 1015 p.
36. *Matsuura P., Perbiche-Neves G., Ferreira R.A., Nogueira M. G.* Changes in the phytoplankton structure downstream a large reservoir: effects of tributaries on the assemblages attributes // *Biologia*. 2015. V. 70. № 3. P. 320–327.
37. *McAllister D.E., Craig J.F., Davidson N., Delany S., Seddon M.* Biodiversity impacts of large dams. Background paper № 1 // *United Nations Foundation*. 2001. 68 p.
38. *McCartney M.P., Sullivan C., Acreman M.C.* Ecosystem impacts of large dams. Background paper № 2 // *United Nations Foundation*. 2001. 82 p.
39. *Mostajir B., Dolan J.R., Rassoulzadegan F.* A simple method for the quantification of a class of labile marine pico- and nano-sized detritus: DAPI Yellow Particles (DYP) // *Aquat. Microb. Ecol.* 1995. V. 9. P. 259–266.
40. *Podshivalina V.N.* Zooplankton Distribution in the Middle Volga River Reservoirs in Areas Under the Influence of Tributaries // *Inland Water Biol.* 2021. T. 14. № 5. C. 546–554.
41. *Porter K.G., Feig Y.S.* The use of DAPI for identifying and counting aquatic microflora // *Limnol. Oceanogr.* 1980. 25 (5). P. 943–948.
42. *Sakharova E.G., Korneva L.G.* Influence of temperature and water level on the phytoplankton in the estuarine zone of the Rybinsk reservoir tributary // *Inland Water Biol.* 2019. V. 12. Suppl. 2. C. 25–32.
43. *Sobczak W.V., Cloern J.E., Jassby A.D., Cole B.E., Schraga T.S., Arnsberg A.* Detritus fuels ecosystem metabolism but not metazoan food webs in San Francisco estuary's freshwater Delta // *Estuaries*. 2005. V. 28. № 1. P. 124–137.
44. *Umanskaya M.V., Krasnova E.S., Gorbunov M.Yu.* Micro-scale spatial distribution of bacterioplankton in the priplotinny (near-dam) reach of the kuibyshev reservoir in the early autumn period 2020 // *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science* 818. Bristol, 2021. P. 12055.
45. *Zdankus N., Vaikasas S., Sabas G.* Impact of a hydropower plant on the downstream reach of a river // *J. Environ. Engineering Landscape Management*. 2008. V. 16. № 3. C. 128–134.

УДК 551.468

ТРАНСФОРМАЦИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В ДОННЫХ ОСАДКАХ ПОСЛЕ АВАРИЙНОГО РАЗЛИВА ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА В НОРИЛЬСКЕ¹

© 2024 г. Ю. С. Глянцева^{а, *}, И. А. Немировская^{б, **}

^аФедеральный исследовательский центр “Якутский научный центр СО РАН”, Институт проблем нефти и газа СО РАН,
Якутск, 677980 Россия

^бИнститут океанологии им. П. П. Шишова РАН, Москва, 117997 Россия

*e-mail: glyaz1408@mail.ru

**e-mail: nemir44@mail.ru

Поступила в редакцию 04.04.2023 г.

После доработки 04.04.2023 г.

Принята к публикации 03.09.2023 г.

Через год после аварийного разлива дизельного топлива в Норильске концентрации углеводородов в донных осадках Норило-Пясинской водной системы снизились, но в среднем по районам уменьшались в поверхностном слое в той же последовательности, как и в 2020 г.: устье р. Амбарная (835 мкг/г, $\sigma = 1788$) > руч. Безымянный – р. Далдыкан – р. Амбарная (306, $\sigma = 273$) > р. Пясины (23, $\sigma = 20$) > оз. Пясино (12 мкг/г, $\sigma = 8$). Снижение концентраций произошло за счет деградации низкомолекулярных углеводородов. Содержание полициклических ароматических углеводородов в 2021 г. изменялось также в меньшем интервале (0–1027 нг/г), чем в 2020 г. (0–3865 нг/г). Нефтяное происхождение углеводородов в осадках руч. Безымянного, рек Далдыкан и Амбарной подтверждают высокие концентрации в их составе алкилированных гомологов нафталина. Аккумуляция углеводородов в отдельных горизонтах осадочной толщи обусловлено не только просачиванием дизельного топлива, но и привнесом органических веществ с заболоченных участков и пойменных озер, а также погребением поверхностного слоя паводком 2021 г.

Ключевые слова: аварийный разлив, дизельное топливо, донные осадки, хлороформенный битумоид, углеводороды, алканы, полициклические ароматические углеводороды.

DOI: 10.31857/S0321059624010081 EDN: EDRISZ

ВВЕДЕНИЕ

Изучение антропогенного влияния, в том числе и катастрофического, базируется, как правило, на прямом определении концентраций загрязняющих веществ в компонентах экосистем [3, 4, 19]. Наиболее просто идентифицировать в объектах среды соединения, не имеющие природных аналогов (ксенобиотики – пестициды, искусственные радионуклиды, диоксины и т. д.), которые однозначно свидетельствуют о загрязнении. Сложнее дело обстоит с веществами, природные аналоги которых широко распространены и образуют устойчивый геохимический фон. В первую очередь это относится к углеводородам (УВ) – метановым, нефтяным и ароматиче-

ским, особенно в районах, где происходит постоянное поступление загрязняющих веществ или их высачивание из осадочной толщи [9]. Поэтому обнаружение в донных осадках (ДО) УВ, даже в значительных количествах, – не прямое свидетельство аварийного воздействия на акваторию. Только детальные исследования на уровне молекулярных структур позволяют определить источники, пути поступления и трансформацию УВ в ДО. Этому способствует сама природа углеводородных молекулярных маркеров, обладающих целым набором индикаторных функций [7, 19, 24]. При этом мониторинговые исследования, включающие систему наблюдений во времени, позволяют определить направленность происходящих в экосистеме изменений.

Природная среда в Арктике наиболее уязвима к нефтяным разливам из-за экстремальных условий: низкой температуры воды и воздуха, ледяного покрова и полярной ночи. Поэтому арктические водоемы обладают более низким потенциалом са-

¹ Результаты работы получены в рамках выполнения Госзадания Министерства науки и высшего образования РФ (122011200369-1) с использованием научного оборудования ЦКП ФИЦ ЯНЦ СО РАН; экспедиции проведены при финансовой поддержке АО “НТЭК” и СО РАН, анализы – в рамках госзадания Минобрнауки России (тема FMWE-2024-0017), обобщение результатов и подготовка к публикации – при поддержке РНФ (проект 19-17-00234-П).

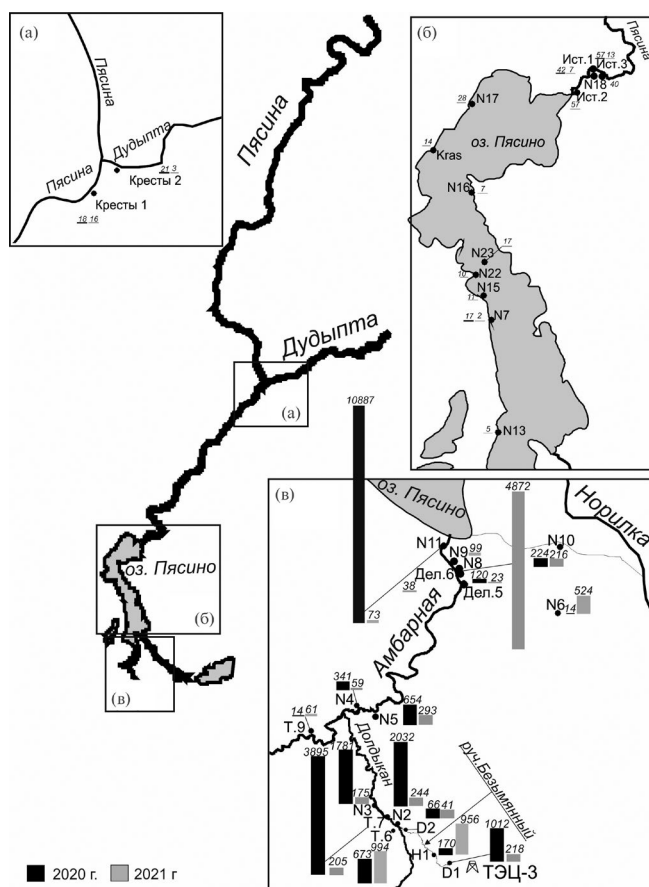


Рис. 1. Картограмма территории отбора проб ДО в Норильско-Пясинской водной системе через 2 мес. (2020 г.) и через год (2021 г.) после аварийного разлива. Столбцы – концентрации УВ (мкг/г).

моочищения, а нарушенным экосистемам требуется больше времени для восстановления [7, 10, 19].

29 мая 2020 г. на ТЭЦ-3 в районе Кайеркан г. Норильска произошла разгерметизация бака резервного дизельного топлива (ДТ), принадлежащего Норильско-Таймырской энергетической компании (НТЭК) [11]. Этот резервуар, построенный в 1985 г., относится к ПАО ГМК «Норильский никель». ТЭЦ обслуживает в основном муниципальные объекты Норильского промышленного района, а также объекты предприятия Норникеля. ТЭЦ-3 работает на природном газе, ДТ используется как резервный источник и хранится в топливных резервуарах. Резервуар № 3, где произошла авария, был отремонтирован в 2017–2018 гг. и по результатам гидравлических испытаний был признан годным для хранения ДТ. Считается, что причина аварии – упущения в проектировании и недостатки

при строительстве основания резервуара, из-за которых произошло внезапное проседание свай фундамента вследствие таяния вечной мерзлоты [11]. Часть свай не опиралась на скальный грунт, что и привело к неравномерному распределению нагрузки. В резервуаре на момент аварии находилось ~21 тыс. м³ ДТ; наружу вылилось ~20 тыс. м³ (17 тыс. т) [15]. При этом 6000 т попало в грунт, остальные – в систему водотоков: руч. Безымянный, реки Далдыкан и Амбарную, притоки, питающие оз. Пясино (рис. 1).

В результате исследований ДО, проведенных авторами статьи через 2 мес. после разлива (с 29 июля по 13 августа 2020 г.) в рамках Большой Норильской экспедиции, было установлено, что ДТ распространилось по речному стоку на 31 км и практически не попало в оз. Пясино, тем более в Карское море [8].

Загрязнение в основном было сконцентрировано на участке от руч. Безымянного и р. Далдыкан до устья р. Амбарной, где содержание УВ в среднем составило 1457 мкг/г. В оз. Пясино и в р. Пясине концентрации УВ в ДО были в среднем в ~70 раз ниже (21 мкг/г).

Для изучения влияния разлива на экологию Норильско-Пясинской водной системы (НПВС) летом 2021 г. в рамках Большой Норильской экспедиции были продолжены исследования ДО. Цель исследования – определить изменения содержания и состава органических соединений, в том числе УВ в ДО через год после разлива.

Северная часть Красноярского края характеризуется коротким летом и низкой среднегодовой температурой. В подобных условиях даже маломасштабные антропогенные воздействия способны нанести значительный ущерб арктической экосистеме, которая может восстанавливаться десятилетиями [7, 11, 19, 28, 31].

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Пробы ДО старались отбирать на станциях с теми же координатами, что и летом 2020 г., по пути возможного распространения ДТ, а также на фоновых, незатронутых разливом участках. Для отбора проб использовали специальную трубку,

Таблица 1. Содержание и групповой состав ХБ поверхностного слоя ДО НПВС (n – количество проб)

Участок исследования	Станции	n	C _{орг} , %	ХБ, мкг/г	Групповой состав ХБ,%			
					УВ	Бензолъ- ные смолы	Спирто- бенз. смолы	Асфальте- ны
2020 г.								
руч. Безымянный – р. Далдыкан – р. Амбарная	T1–T10, 1a, 2a, 4a, 5a	14	$\frac{0.050–5.992}{1.264}$	$\frac{58–9650}{1617}$	$\frac{24.3–66.7}{47.4}$	$\frac{4.3–40.9}{19.7}$	$\frac{2.1–28.9}{15.5}$	$\frac{0.2–52.1}{17.1}$
Устье р. Амбарной	Амб. 1–Амб. 4, Амб. 6, Амб. 7 Дел. 1, Дел. 4, Дел. 5	9	$\frac{0.254–1.510}{0.729}$	$\frac{27–11556}{2221}$	$\frac{43.3–94.2}{62.4}$	$\frac{1.9–24.5}{13.1}$	$\frac{8.1–29.5}{19.9}$	$\frac{0.1–12.3}{4.6}$
оз. Пясино	оз. 10–оз. 13	4	$\frac{0.040–0.300}{0.180}$	$\frac{20–43}{33.3}$	$\frac{34.5–59.5}{43.9}$	$\frac{5.4–16.7}{11.1}$	$\frac{32.4–44.0}{37.1}$	$\frac{2.7–20.7}{7.9}$
р. Пясины (от истока до устья р. Тареи)	Ист. 1, Ист. 3, Ист. 9, Кресты 1, Кресты 2, Тарей 1, Тарей 2	7	$\frac{0.080–0.594}{0.292}$	$\frac{30–411}{187}$	$\frac{7.1–40.4}{22.9}$	$\frac{12.8–34.8}{22.4}$	$\frac{33.5–64.9}{44.7}$	$\frac{1.9–35.3}{9.9}$
Устье р. Пясины (Карское море)	Кар. 1 Кар. 3	2	2.734 6.810	122 7489	65.2 7.9	12.8 15.1	18.3 30.9	3.7 46.0
2021 г.								
руч. Безымянный – р. Далдыкан – р. Амбарная	D1, D2, N1, N1, N2–N5, T6, T7, T9	11	$\frac{0.476–1.737}{0.885}$	$\frac{129–6301}{1494}$	$\frac{13.5–36.6}{27.3}$	$\frac{13.3–63.0}{32.7}$	$\frac{5.0–39.5}{21.5}$	$\frac{4.0–26.2}{13.0}$
Устье р. Амбарной	N6, N8–N11, Дел. 5, Дел. 6	7	$\frac{0.939–3.044}{1.801}$	$\frac{69–5925}{1232}$	$\frac{13.5–82.2}{42.9}$	$\frac{4.3–54.7}{26.4}$	$\frac{6.6–42.1}{23.9}$	$\frac{0.9–20.8}{6.8}$
оз. Пясино	N7, N13, N15–N17, N22, N23, Kras	8	$\frac{0.429–2.207}{0.710}$	$\frac{10–224}{111.3}$	$\frac{4.0–20.5}{13.0}$	$\frac{10.2–31.1}{21.0}$	$\frac{43.2–64.5}{49.8}$	$\frac{8.9–24.9}{16.2}$
р. Пясины (от истока до устья р. Дудыпты)	N18, Ист. 1–Ист. 3, Кресты 1, Кресты 2	6	$\frac{0.429–1.175}{0.711}$	$\frac{35–196}{118.5}$	$\frac{8.5–20.2}{16.8}$	$\frac{12.6–22.2}{17.9}$	$\frac{32.7–72.3}{48.3}$	$\frac{6.4–30.0}{17.0}$

которая позволила получать не только поверхностный (0–5 см) слой, но и колонки ДО. В 2021 г. маршрут экспедиции включал в себя четыре ключевых участка (рис. 1): первый – руч. Безымянный (от места аварии до устья) – р. Далдыкан – р. Амбарная; второй – устье р. Амбарной до впадения в оз. Пясино; третий – оз. Пясино; четвертый – р. Пясино (от истока и в районе слияния с р. Дудыпта). Участок в устье р. Амбарной был исследован наиболее подробно, так как ранее он оказался наиболее загрязненным и здесь были установлены боновые заграждения для задержания распространения ДТ [8, 11].

Из высушенных при комнатной температуре проб ДО ситованием выделяли фракцию 0.5 мм. Оценку содержания экстрагируемого органического вещества определяли по выходу битумо-

идов, извлекаемых экстракцией хлороформом (ХБ) [2, 24].

Комплекс аналитических исследований включал в себя следующее: изучение структурно-группового состава ХБ и их фракций методом спектроскопии ИК-Фурье на спектрометре “Protege 460” фирмы “Nicolet” (США) в диапазоне волновых чисел 500–4000 см⁻¹, аттестованном в соответствии со стандартами ISO 9000 и 9002 Госстандартом России. Расшифровка спектров проведена по атласам ИК-спектров и таблицам волновых чисел [1].

Групповой состав ХБ определяли по аттестованной методике с помощью жидкостно-адсорбционной колоночной хроматографии после осаждения асфальтенов 40-кратным количе-

ством петролейного эфира. Мальтеновую часть разделяли на УВ, бензольные и спиртобензольные смолы при сочетании элюэнтного (для УВ) и вытеснительного (для смолистой части) методов на стеклянных колонках, заполненных силикагелем [16].

Для анализа алканов использовали хромато-масс-спектрометр “Agilent 6890” (США), имеющий интерфейс с высокоэффективным масс-селективным детектором “Agilent 5973N”, с кварцевой капиллярной колонкой 30 м × 0.25 мм и импрегнированной фазой HP-5MS; газ-носитель – гелий, скорость потока – 1 мл/мин. Температура менялась от 100 до 300°C со скоростью 6°C/мин., при температуре испарителя 320°C ионизирующее напряжение источника – 70 eV.

Идентификацию соединений проводили по времени удерживания путем сравнения полученных масс-фрагментограмм с уже имеющимися спектрами в библиотеке системы [12].

Органический углерод $C_{орг}$ в ДО определяли методом сухого сжигания на анализаторе “Metabak CS-30” (РФ). Для пересчета концентраций УВ в ДО в концентрации $C_{орг}$ использовали коэффициент 0.86 [7].

Суммарную концентрацию ПАУ определяли флуоресцентным методом на приборе “Trilogy” (США) относительно стандарта нефтепродукта в гексане (ГСО 7950) [22], а их состав – на жидкостном хроматографе “Lab Alliance” (“Shimadzu”, Япония) методом высокоэффективной жидкост-

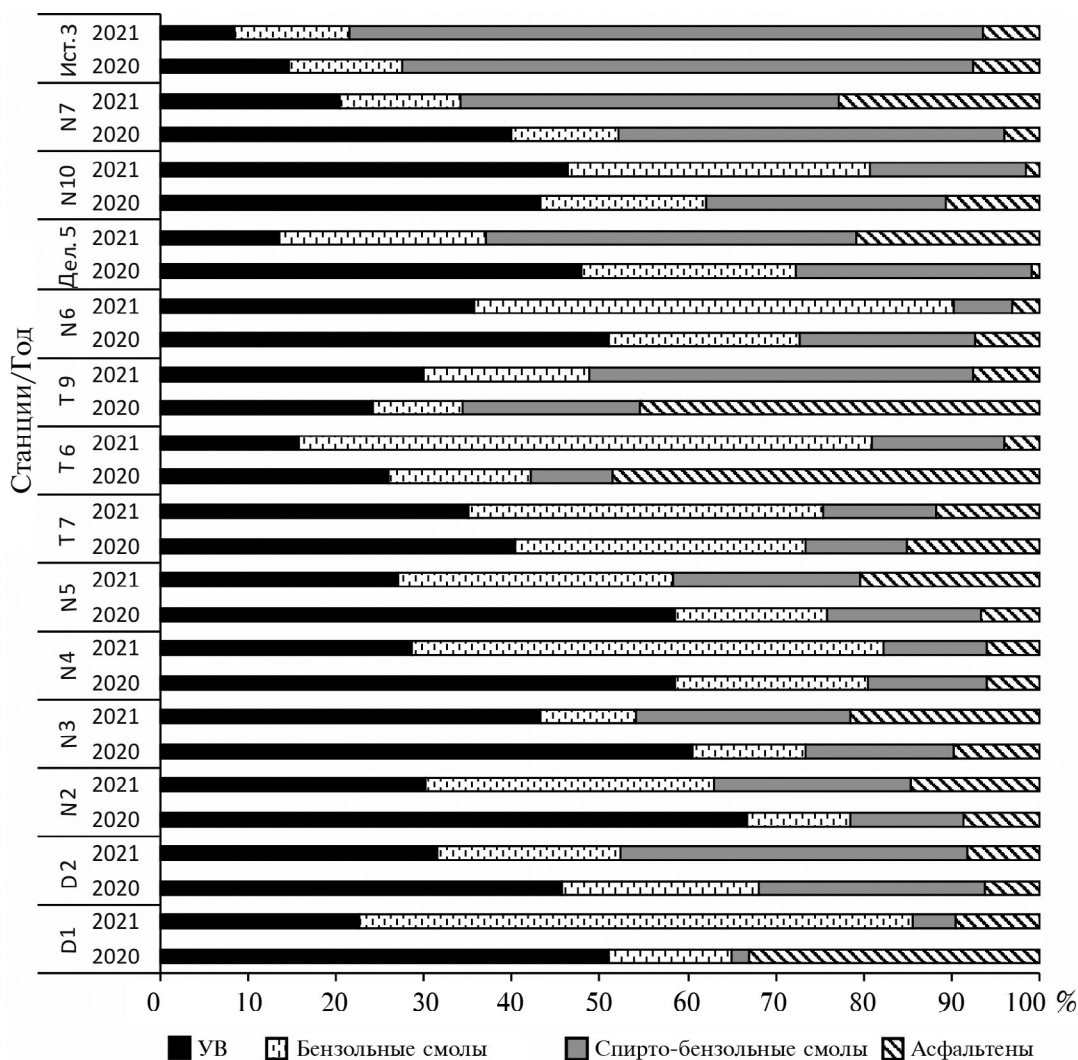


Рис. 2. Изменение группового компонентного состава ХВ в ДО некоторых станций в 2021 и 2020 гг.

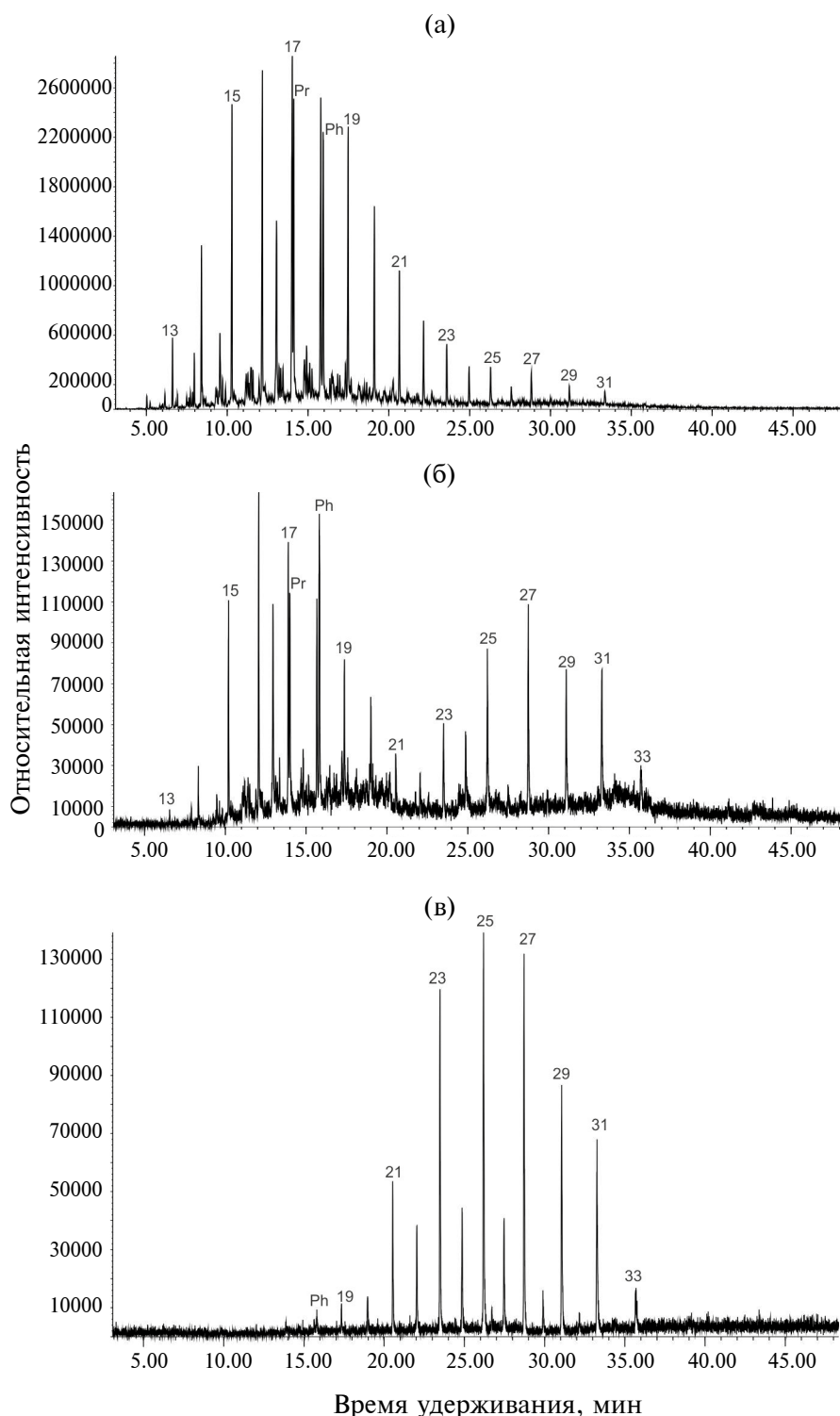


Рис. 3. Масс-фрагментограммы (m/z 57) алканов в ДО: а – в устье р. Амбарной (ст. N10, 2020 г.); б – в устье р. Амбарной (ст. N10, 2021 г.); в –исток р. Пясины (ст. Ист. 3, 2021 г.).

ной хроматографии (ВЭЖХ) с флуоресцентным детектором “RF 20A” и колонкой “Envirosep RP” при температуре термостата 40°C в условиях градиента по объему ацетонитрила в воде от 50 до

90%; скорость элюирования – 1 см³/мин. Расчет проводили с помощью программного обеспечения “LC Solution”. Калибровали прибор при помощи индивидуальных ПАУ (фирма “Supelco”)

Таблица 2. Состав алканов ДО (жирный шрифт – фоновые площадки)

Стан-ция	Гори-зонт, см	Состав алканов, %			L/H	Максимум н-алканов	Изопре-ноиды/ н-алканы	CPI (C ₁₂ -C ₃₃)	Pr/Ph	Pr/C ₁₇	Ph/C ₁₈	Ki = (Pr+ Ph)/(C ₁₇ +C ₁₈)
		н-ал-каны	суммы изо-пре-ноиды	2-и 3-мети-лалканы								
руч. Безымянный – р. Далдыкан – р. Амбарная												
H1	0–5	62.2	12.5	25.3	0.69	C _{17, 20}	0.20	1.41	0.52	0.70	1.19	0.96
N1	0–5	57.3	27.1	15.6	1.01	C ₁₈	0.47	1.24	0.57	1.32	2.16	1.72
D2	0–5	90.0	7.9	2.1	0.16	Нечетные C _{25–33}	0.09	2.91	1.07	1.20	1.52	1.33
N2	0–5	45.9	26.4	27.7	2.16	C _{17, 18}	0.57	1.08	0.71	0.73	1.62	1.29
N3	0–5	45.6	18.1	36.3	1.60	C ₁₉	0.40	1.26	0.45	0.72	1.44	1.10
N4	0–5	46.8	24.3	28.9	1.43	C ₁₉	0.52	1.23	0.71	1.26	1.77	1.51
N5	0–5	45.8	30.0	24.2	2.32	C ₁₇	0.65	1.66	0.75	0.86	2.17	1.42
T.6	0–5	50.8	27.8	21.4	2.63	C ₁₇	0.55	1.23	0.58	0.88	2.45	1.48
T.9	0–5	85.4	7.6	6.9	0.12	Нечетные C _{27–33}	0.09	3.91	0.75	0.68	1.11	0.88
Устье р. Амбарной												
N8	0–10	50.3	30.2	19.5	17.87	C ₁₆	0.6	0.86	1.29	1.63	1.33	1.28
N6	0–5	49.4	28.5	22.1	3.13	C ₁₇	0.58	1.08	0.54	0.85	1.79	1.29
	5–10	83.5	16.5	Следы	0.45	Нечетные C _{25–29}	0.20	1.77	0.27	0.76	2.64	1.73
	10–15	72.8	11.9	15.3	0.24	Нечетные C _{27–33}	0.16	2.36	0.23	0.61	3.36	1.86
	15–20	74.6	15.3	10.1	0.23	Нечетные C _{27–33}	0.21	4.21	0.75	1.04	4.87	1.88
	20–25	56.6	18.8	24.6	0.76	Нечетные C _{27–33}	0.33	1.84	0.67	0.83	2.41	1.36
	25–30	69.6	21.1	9.3	0.38	Нечетные C _{27–33}	0.30	2.56	0.33	1.59	4.88	3.22
	30–35	60.4	21.7	17.9	1.34	C ₁₆	0.36	1.50	0.19	0.34	2.47	1.24
N10	0–5	58.8	20.7	20.5	0.78	C ₁₆ , нечетные C _{27–33}	0.35	1.61	0.67	0.77	1.88	1.41
	5–10	75.52	15.10	9.38	0.63	Нечетные C _{27–33}	0.20	2.51	0.51	0.51	1.67	1.26
	10–15	66.43	19.98	13.59	0.61	Нечетные C _{27–33}	0.30	2.45	1.20	0.80	2.00	1.27
	15–20	67.31	19.15	13.55	0.57	Нечетные C _{27–33}	0.30	2.28	0.54	0.77	2.56	1.56
	20–25	75.46	13.91	10.64	0.39	Нечетные C _{27–33}	0.18	1.96	0.38	0.61	3.05	1.57
	25–30	42.42	32.69	24.90	0.71	Нечетные C _{25–29}	0.77	1.48	0.19	1.44	7.60	5.35
	30–35	19.45	53.02	27.54	0.48	Нечетные C _{25–29}	2.73	1.95	0.58	12.00	29.00	24.17
	35–40	22.31	49.96	27.73	1.01	Нечетные C _{25–29}	2.24	1.35	0.31	5.00	22.80	16.01
Дел. 5	0–5	87.5	6.5	6.0	0.12	Нечетные C _{25–33}	0.07	4.08	0.67	0.90	1.70	1.25
Дел. 6	0–5	63.2	20.0	16.8	0.69	C ₁₆ , нечетные C _{27–33}	0.32	1.39	0.42	0.88	2.16	1.65

N11	0–10	90.1	7.2	2.7	0.20	Нечетные C_{27-33}	0.08	3.06	0.63	0.60	1.48	0.95
	10–15	50.59	16.24	33.17	0.85	Нечетные C_{27-33}	0.32	1.58	3.81	0.29	0.69	1.74
	15–20	56.45	11.30	32.25	0.37	Нечетные C_{27-33}	0.20	2.26	4.76	0.42	0.66	2.32
	20–25	79.8	14.5	5.7	0.30	Нечетные C_{27-33}	0.18	2.89	0.44	0.87	2.99	1.71
	25–30	66.9	20.8	12.4	0.63	Нечетные C_{27-33}	0.31	1.84	0.37	0.64	3.17	1.52
	30–35	74.7	15.8	9.5	0.40	Нечетные C_{27-33}	0.21	2.15	0.27	0.65	1.97	1.38
оз. Пясино												
N13	0–5	94.8	3.0	2.2	0.12	Нечетные C_{27-33}	0.03	3.53	0.52	0.29	0.88	0.51
N15	0–5	84.5	8.3	7.2	0.13	Нечетные C_{27-33}	0.10	3.75	1.14	1.45	1.70	1.56
N16	0–5	89.1	8.4	2.5	0.09	Нечетные C_{27-33}	0.09	3.97	0.48	1.30	2.88	2.07
	5–10	57.8	20.4	21.8	2.51	C_{15}	0.35	1.34	1.08	0.82	1.73	1.10
	10–15	88.7	6.8	4.5	0.12	Нечетные C_{27-33}	0.08	4.87	0.83	0.88	1.29	1.06
	15–20	66.6	17.3	16.0	0.83	C_{16} , нечетные C_{27-33}	0.26	1.85	0.86	0.68	1.80	1.22
	20–25	93.9	6.1	Следы	0.05	Нечетные C_{27-33}	0.06	5.45	0.61	1.50	2.91	2.15
N17	0–5	93.1	5.3	1.6	0.11	Нечетные C_{27-33}	0.06	4.16	0.60	0.76	1.28	1.01
р. Пясины												
N18	0–10	84.9	7.3	7.9	0.13	Нечетные C_{27-33}	0.09	3.94	0.45	0.71	2.44	1.48
	10–15	58.5	25.9	16.6	3.10	C_{15}	0.44	0.73	1.28	0.90	1.62	1.12
	15–20	68.3	17.9	13.8	0.90	C_{16} нечетные C_{27-33}	0.26	2.03	0.91	0.72	1.47	0.98
Ист.3	0–5	96.7	2.1	1.2	0.04	Нечетные C_{27-33}	0.02	6.69	0.71	0.70	1.23	0.93
Кресты 1	0–5	88.4	5.8	5.8	0.10	Нечетные C_{27-33}	0.07	4.31	0.84	0.89	2.34	1.63
Кресты 2	0–5	99.1	0.9	Следы	0.03	Нечетные C_{27-33}	0.01	3.82	0.38	0.57	1.63	1.07

и их смесей. В результате были определены индивидуальные полиарены, рекомендованные Агентством по охране окружающей среды (ЕРА, США) [26]: нафталин (НАФ), 1-метилнафталин (1-Ме-НАФ), 2-метилнафталин (2-МеНАФ), аценафтен (АЦНФ), флуорен (ФЛР), фенантрен (ФЕН), антрацен (АНТР), флуорантен (ФЛТ), пирен (ПР), бенз(а)антрацен (БаА), хризен (ХР), бенз(е)пирен (БеП), бенз(а)пирен (БаП), дибенз(а, h)антрацен (ДБА), бенз(g, h, i)перилен (БПЛ), индено(1,2,3-с, d)пирен (ИНП), бенз(б)флуорантен (БбФ), бенз(к)флуорантен (БкФ), перилен (ПРЛ).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На первом участке отбирали ДО на расстоянии 0.6–13.8 км от места разлива ДТ. Содержание ХБ здесь в верхнем слое менялось от 129 до 6301 мкг/г (табл. 1). Средняя концентрация ХБ на этом участке лишь незначительно уменьшилась по сравнению с 2020 г.: с 1617 до 1494 мкг/г. При этом практически на всех станциях произошло уменьшение количества УВ в составе ХБ по сравнению с 2020 г. — в среднем с 47.4 до 27.3%; исключение — на фоновой незагрязненной ст. Т9 (рис. 2).

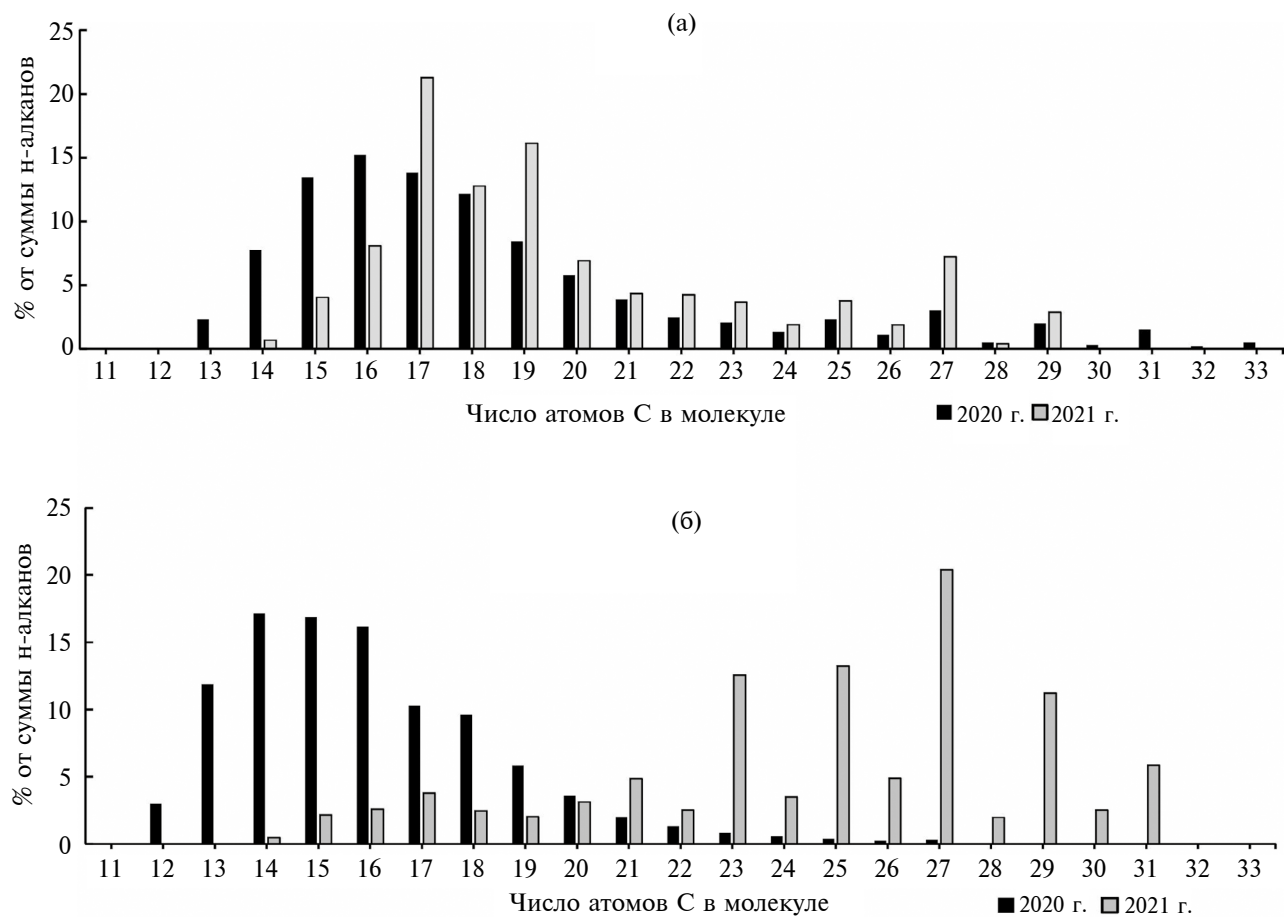


Рис. 4. Состав алканов в поверхностном слое ДО на станциях N5 (а) и N11 (б) в 2020 и 2021 гг. Расположение станций приведено на рис. 1.

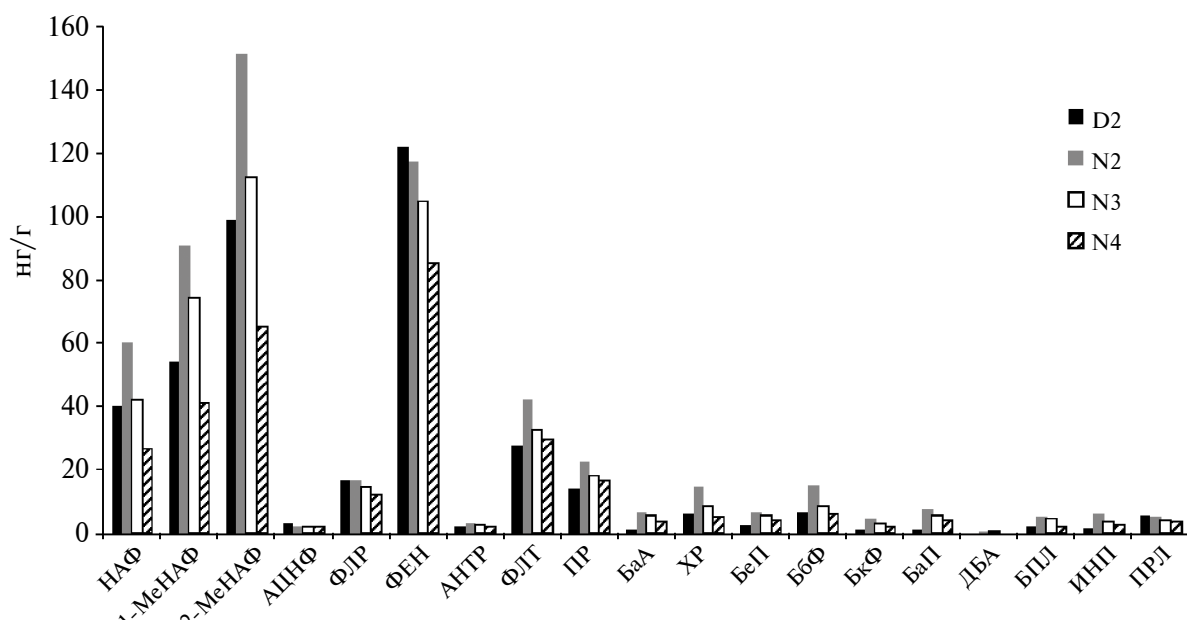


Рис. 5. Состав ПАУ в поверхностном слое ДО на отдельных станциях в 2021 г.

В ДО р. Амбарной, особенно в устьевой области, где в 2020 г. наблюдались наиболее высокие концентрации ХБ, в 2021 г. их содержание в среднем уменьшилось в 1.8 раз — с 2221 до 1232 мкг/г, как и количество УВ — с 62.4 до 42.9% (в 1.5 раза). Последнее вызвало увеличение бензольных и спирто-бензольных смол (рис. 2). В меньшей степени произошло изменение относительно количества асфальтенов. Однако количество УВ в составе ХБ на первом и втором участках (в среднем 27.3 и 45.9% соответственно) оставалось более высоким, чем в оз. Пясино и в р. Пясино (в среднем 13 и 16.8% соответственно).

Средние концентрации УВ, которые считаются нефтяными [4], в зависимости от участка уменьшались в следующей последовательности: устье р. Амбарная (835 мкг/г, $\sigma = 1788$) > руч. Безымянный — р. Далдыкан — р. Амбарная (306, $\sigma = 273$) > р. Пясино (23, $\sigma = 20$) > оз. Пясино (12 мкг/г, $\sigma = 8$). Столь высокие значения обусловлены неравномерным распространением загрязнения в ДО разного гранулометрического типа, определяющих их разные сорбционные свойства.

Состав алканов различен как на разных исследованных участках (в том числе и в фоновых пробах), так и в сравнении с 2020 г. (рис. 3; табл. 2). Если в 2020 г. н-алканы доминировали над изо-соединениями (рис. 3а), то в 2021 г. фитан (Ph), имеющий преимущественно нефтяное происхождение [18, 32], преобладал над н-С₁₈, что происходит из-за сохранения более стойких изо-алканов. Несмотря на это, на первом и втором участках в ДО содержание н-алканов (табл. 2) было значительно ниже (в среднем 46–62%). При этом в их составе доминировали легкие гомологи (рис. 3б) и $L/H > 1$ ($L/H = \sum C_{12}-C_{20} / \sum C_{21}-C_{33}$).

Однако в отдельных случаях количество УВ в слое 0–5 см возрастало по сравнению с 2020 г., в частности на ст. №6 — в 37 раз с 14 до 524 мкг/г (рис. 1). Здесь зафиксировано высокое содержание легких гомологов ($L/H = 3.13$ (табл. 2)); возможно, происходит дальнейшее загрязнение этой акватории.

В оз. Пясино и р. Пясино н-алканы составляли 85–97% суммы и в их составе доминировали вы-

сокомолекулярные нечетные гомологи (рис. 3в). Поэтому значения L/H колебались в диапазоне 0.11–0.53. Преобладали нечетные н-алканы С₂₅–С₂₉, и значения СРІ были значительно выше (3.53–6.69), чем в ДО первого и второго участков (1.08–1.30) (табл. 2; рис. 3в).

На мелководье на ст. N5 (р. Амбарная, гл. 0.8 м) при прогреве воды в 2021 г. произошло развитие фитопланктона, в результате в составе алканов ДО увеличилась концентрация автохтонного гомолога н-С₁₇ (рис. 4а). В устье р. Пясины (ст. N11), где содержание УВ уменьшилось в 149 раз по сравнению с 2020 г., в составе алканов доминировали аллохтонные наиболее устойчивые нечетные гомологи н-С₂₃–С₂₉ (рис. 4б). В отдельных случаях в низкомолекулярной области доминировали четные гомологи н-С_{16, 18} (табл. 2), особенно в ДО устья р. Амбарной.

Концентрации ПАУ в ДО в 2021 г. менялись от аналитического нуля до 1027 нг/г, т. е. в меньшем интервале, чем в 2020 г., когда максимальная величина составила 3865 нг/г. В составе ПАУ на первом и втором участках наряду с наиболее распространенным в природе ФЕН доминировал 2-МеНАФ (рис. 5) — маркер нефтяного генезиса полиаренов [17, 20, 28].

Для изучения возможного проникновения нефтепродуктов в осадочную толщу в 2021 г. было проведено исследование колонок ДО на некоторых станциях. Распределение УВ в ДО различалось в зависимости от района. В частности, на ст. №6 количество УВ, как и алканов, возросло к слою 25–30 см (табл. 2). При этом произошел рост изопреноидов, поэтому значение коэффициента изопреноидности K_i ($K_i = (Pr+Ph)/(C_{17}+C_{18})$) увеличилось до 3.22, отношение Ph/C_{18} — до 4.88. На горизонте 30–35 см распределение алканов становилось бимодальным, так как в низкомолекулярной области доминировал н-С₁₆. На ст. N10 в болотистой дельте р. Амбарной в ДО также наблюдалось увеличение концентраций как УВ, так и ПАУ только к горизонту 30–35 см (рис. 6).

В ДО изменялся состав алканов (табл. 2; рис. 7): возросло количество автохтонных алка-

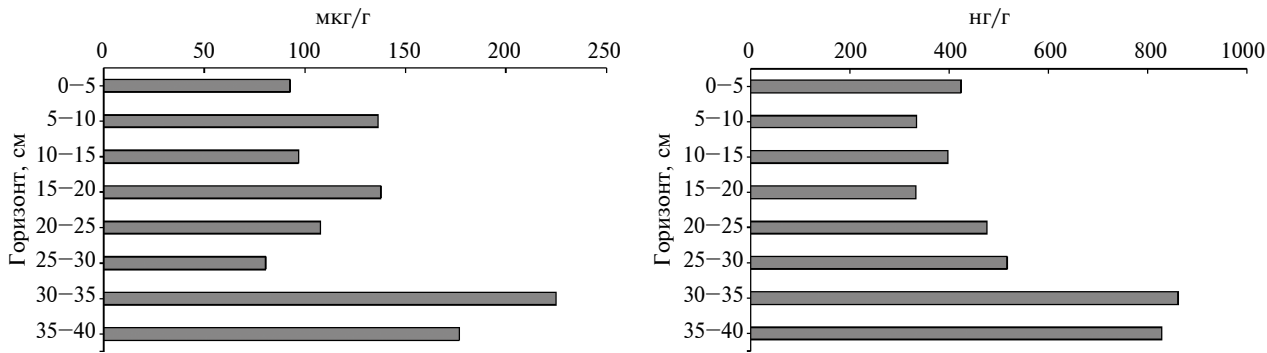


Рис. 6. Распределение в толще ДО на ст. N10 в устье р. Амбарной УВ (а) и ПАУ (б).

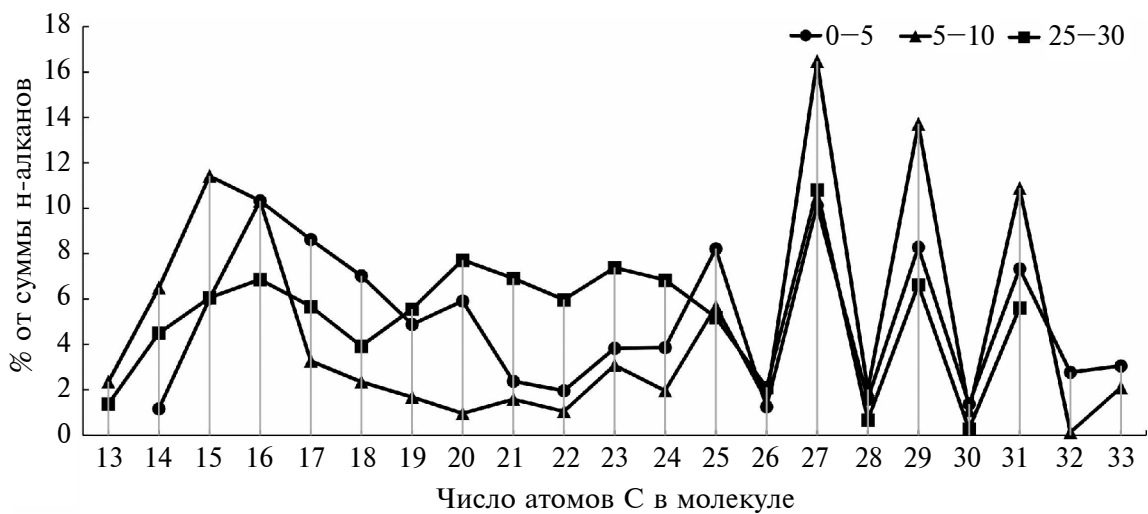


Рис. 7. Изменение состава n-алканов с глубиной захоронения на ст. N10.

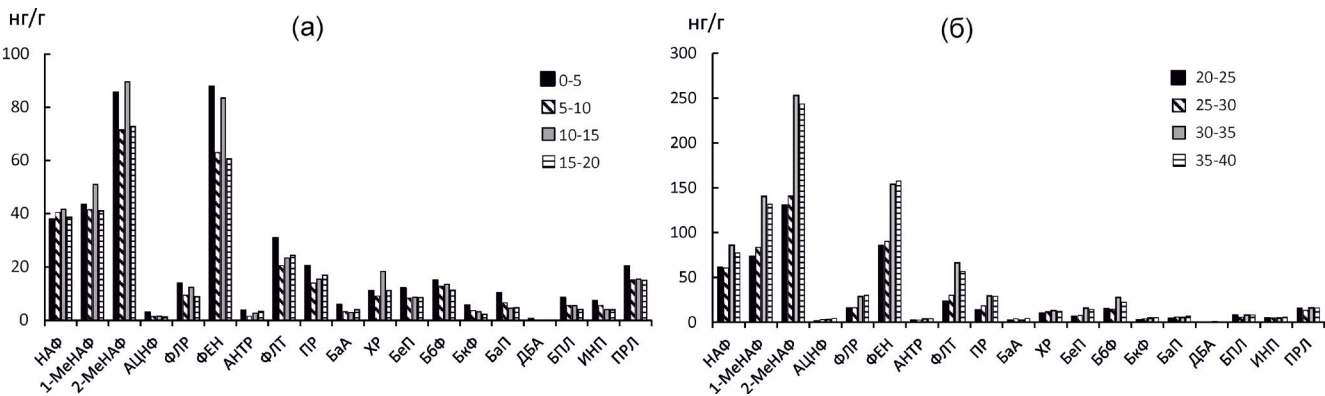


Рис. 8. Изменение состава ПАУ с глубиной захоронения на ст. N10.

нов $n\text{-C}_{15}$ (горизонт 3–10 см) и $n\text{-C}_{16}$ (горизонт 25–30 см). Содержание изо-соединений здесь возросло в 3.5 раза (до 53.02%) за счет уменьшения n -гомологов в 3.9 раз (до 19.45%). При этом возрос коэффициент K_i в 19.1 раз (до 24.17).

Концентрации ПАУ на ст. N10 увеличились от поверхности к слою 30–35 см практически в два раза: от 424 до 862 нг/г. В составе ПАУ в толще ДО (рис. 8) был рост содержания 2-МеНАФ (от 56 до 283 нг/г). В меньшей степе-

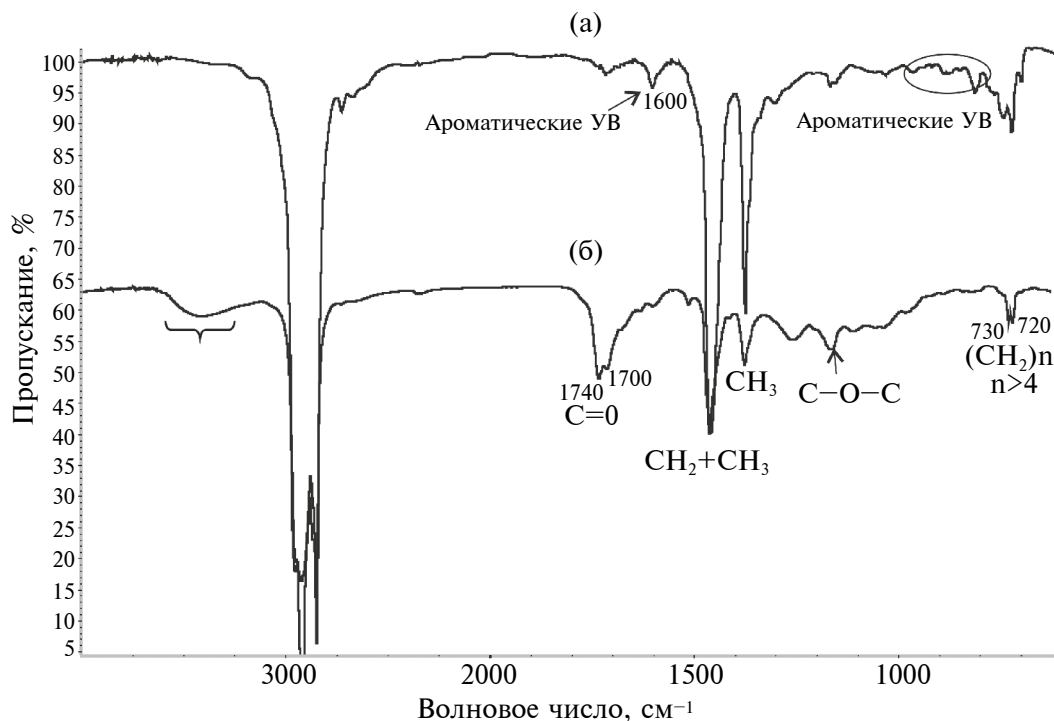


Рис. 9. ИК-спектр ХБ в ДО устья р. Амбарной на ст. N11 в 2020 г. (а) и в 2021 г. (б).

ни менялись концентрации ФЕН (от 88 до 154 нг/г), ФЛР (от 31 до 66), ПР (от 20 до 30) и ХР (от 11 до 13 нг/г), а содержание БаП уменьшилось с 10 до 5, ИНП — с 7 до 5 нг/г. При этом сумма нафталинов увеличилась от поверхностного слоя к горизонту 30–35 см от 39.4 до 55.6% суммы ПАУ, а Σ НАФ/ФЕН — с 1.9 до 3.1 раз. В меньшей степени произошел рост отношения ФЛТ/ПР — с 1.5 до 2.2.

В оз. Пясино ДО имеют более сложное строение. В ДО происходит переслаивание алевритового и глинистого материала разной крупности. Слой 0–5 см состоит из мелкозернистого песка темно-коричневого цвета. Ниже наблюдаются слои мелкого алевропеска оливково-темно-серого цвета. На глубине >20 см происходит постепенный переход алеврито-песчанистого ДО в оливково-темно-серый. Подобный разрез может сформироваться при смене озерного осадконакопления на речное [13]. Поэтому с увеличением глубины захоронения (ст. N16, N18) (табл. 2) происходило изменение состава алканов с бимодальным распределением гомологов. Отношение L/H менялось от 0.11–0.13 до 2.51–3.11, так как в толще ДО, с одной стороны, наблюдался резкий рост легких гомологов в со-

ставе алканов, а с другой — в высокомолекулярной области увеличивалось количество нечетных алканов, что привело к росту значений СРІ (отношение нечетных алканов к четным в высокомолекулярной области) до 5.45.

Таким образом, через год после разлива изменились не только концентрации органических соединений в ДО, но и групповой состав ХБ, так как уменьшилось количество УВ и увеличилось количество смолистых компонентов (бензольных и спирто-бензольных смол). Более консервативная фракция асфальтенов изменилась в меньшей степени (табл. 1; рис. 2). Однако концентрации УВ в составе ХБ на первом и втором участках НВПС (в среднем 27.3 и 26.9% соответственно) оставались более высокими, чем в оз. Пясино и р. Пясине (в среднем 13.0 и 16.8% соответственно). Смолы и асфальтены малодоступны процессам биodeградации, их метаболизм идет медленно, иногда десятки лет. Скорости трансформации этих крупных молекул ограничены низкими растворимостью и скоростью массопереноса в водной среде, поэтому они медленнее разрушаются микроорганизмами [30, 34]. Примечательно, что даже через восемь лет после аварии “Эксон Валдез” в ДО наименее

выветренной оказалась асфальтеновая фракция битумоидов [31].

Согласно полученным данным, в ДО НПВС первого и второго участков доля УВ в составе $C_{\text{орг}}$ в среднем колебалась в интервале 6.2–8.3%, на фоновых станциях – 0.50–0.60%, а в оз. Пясино и р. Пясины составила всего 0.28–0.21%. В наиболее загрязненных ДО р. Амбарной в 2021 г. по сравнению с 2020 г. содержание УВ уменьшилось в пересчете на сухой вес почти в два раза, а на участке руч. Безымянный – р. Далдыкан в 2.3 раза. Однако, как и раньше, максимум содержания УВ в 2021 г. наблюдался в устье р. Амбарной в акватории постановки боновых заграждений в 2020 г., на ст. N8 – 4872 мкг/г (рис. 1), 13.8% в составе $C_{\text{орг}}$.

В оз. Пясино и р. Пясины концентрации УВ в ДО близки к фоновым значениям: 10 мкг/г в песчаных и 50 мкг/г в илистых [4, 7, 25]. При этом в составе $C_{\text{орг}}$ их доля $\leq 1\%$, что характерно для природных УВ [7]. Их концентрации также зависят и от особенностей течения рек на различных участках, и от гранулометрического состава отложений.

Последовательность распределения средних концентраций УВ в поверхностных ДО в 2021 г. сохранилась для разных участков, так как и в 2020 г. их величины изменялись [8] в следующем порядке: устье р. Амбарной (1914 мкг/г, $\sigma = 3428$) > руч. Безымянный – р. Далдыкан – р. Амбарная (1000, $\sigma = 1351$) > р. Пясины (27, $\sigma = 17$) > оз. Пясино (15 мкг/г, $\sigma = 6$). Несмотря на снижение концентраций УВ в ДО первого и второго участков, их величины превышали фоновое значение для илистых отложений [4, 32] – на первом участке в 6, на втором в 19 раз. Кроме того, необходимо учитывать, что в этом районе помимо месторождений сульфидных руд известны крупные угольные месторождения, а также нефтепроявления, так как скважинами были вскрыты природные битумы в ДО долины р. Норилки [6, 13]. Совокупность перечисленных факторов позволяет предполагать повышенный природный фон УВ в ДО.

Присутствие нефтепродуктов в ДО подтверждают результаты ИК-Фурье-спектроскопии, согласно которым в ХБ ДО устья р. Амбарной

в 2020 г. преобладали алифатические соединения, полосы поглощения (п.п.) – 720 см^{-1} . Кроме того, увеличилось содержание ароматических УВ в области п.п. 750, 810 см^{-1} , соответствующих поглощению незамещенных атомов углерода в бензольных кольцах, и п.п. в области 1600 см^{-1} – валентные колебания связей $\text{C}=\text{C}$ в ароматических циклах (рис. 9а). Алифатические УВ представлены соединениями с меньшим числом метиленовых групп в цепи, о чем можно судить по отсутствию дублета для высокомолекулярных n -алканов в области 720–730 см^{-1} , характерных для спектров УВ в ДО на фоновых участках. Это указывает на участие в структуре ХБ ароматических УВ (возможно, ПАУ), которые содержатся в составе ДТ. Через год на ст. N11, где содержание УВ уменьшилось в 149 раз по сравнению с 2020 г., в ИК-спектре отмечено увеличение количества кислородсодержащих соединений – карбонильных (п.п. 1710, 1740 см^{-1}), эфирных (п.п. 1170 см^{-1}) и гидроксильных (п.п. 3300–3400 см^{-1}) групп (рис. 9б). Последнее может указывать на активно идущие процессы трансформации УВ из-за окислительной деструкции ДТ с образованием карбоновых кислот и сложных эфиров.

ДТ – один из наиболее легких продуктов переработки нефти, который не только испаряется, но довольно хорошо растворяется в воде. Оградительные боны способны удерживать загрязняющие вещества, плотность которых меньше плотности воды. Очистить воду механическим способом от ДТ с помощью сбора с поверхности или откачки загрязненной воды практически невозможно. Поэтому содержание УВ в воде оз. Пясино в первые дни после аварии превышало ПДК для нефтяных УВ (50 мкг/л) в десятки раз [11]. Легкие УВ, наиболее растворимые, беспрепятственно преодолевают боновые заграждения, попадая в воду и при седиментации в ДО.

Исследование устойчивости углеводородных классов показало [27, 34], что наиболее легко деградируют n -алканы (особенно легкие), затем – изо-алканы и только потом – ароматические соединения. В частности, количество алканов в легкой иранской нефти на побережье Средиземного моря в течение 30 дней (ноябрь–

декабрь) уменьшилось на 70% [21], в дальнейшем скорость их деградации снижалась. Накопление более сложных и разветвленных молекул с циклической структурой и увеличение молекулярного веса в гомологических рядах УВ приводят к нарастанию токсичности нефтезагрязнения, особенно опасны для окружающей среды ПАУ [14, 20].

Согласно данным авторов статьи, уже через 2 мес. после разлива в 2020 г. даже при непосредственном поступлении загрязнения (согласно конфигурациям их хроматограмм и значениям молекулярных маркеров) состав УВ не соответствовал алканам ДТ [8]. Последнее обусловлено быстрой деградацией нефтяных алканов в составе УВ в ДО. Максимум *n*-алканов в 2021 г. по сравнению с 2020 г. на первом и втором участках передвинулся от гомологов C_{13} – C_{17} к гомологам n - C_{16} – C_{19} (табл. 2). Последнее связано с разложением легких наименее устойчивых соединений (рис. 3). В 2020 г. отношение *L/H* для первого участка составило в среднем 2.11 при максимальном значении 3.51, а второго участка – 5.62 при максимальном значении 16.71; в 2021 г. средние величины этих отношений составили 1.69 и 4.5 соответственно.

Показателем биохимического превращения нефтяных УВ служит также отношение изо-алканов к нормальным алканам. Из полученных данных следует (табл. 2), что коэффициент изопреноидности K_i в ДО первого и второго участков в 2021 г. (в среднем 1.35 и 1.31) был выше, чем в ДО третьего и четвертого участка (1.28), и выше, чем в загрязненных районах в 2020 г. (1.05). Разложение УВ, видимо, проходило в основном за счет утраты низкомолекулярных *n*-алканов и увеличения доли изопреноидов. Поэтому на хроматограммах практически отсутствовал “горб” (УСМ) неразрешенных нафтеноароматических соединений (рис. 3).

Преобладание четных низкомолекулярных *n*-алканов в верхнем слое ДО связывают с наличием в составе ОВ продуктов бактериальной биodeградации нефтяных компонентов или со вкладом продуктов жизнедеятельности микробиоты [5, 29, 30]. В загрязненных ДО первого и второго участков микробная деградация *n*-ал-

канов также привела к росту четных гомологов в низкомолекулярной области (табл. 2). Напротив, в большинстве проб оз. Пясино и р. Пясины в составе алканов поверхностного слоя ДО преобладали нечетные наиболее устойчивые аллохтонные гомологи n - C_{25} – n - C_{29} . Низкомолекулярные алканы доминировали только в более глубоких горизонтах на ст. N16 (на глубине 5–10 см) и N18 (10–15 см), где значения *L/H* составили 2.5 и 3.1 соответственно. Минимальная величина этого отношения приурочена к самой северной станции.

Содержание ПАУ в ДО также уменьшилось по сравнению с 2021 г. Тем не менее в их составе доминируют алкилированные гомологи нафталина (рис. 5). Сумма нафталинов составила в среднем 43.7% (выше данных за 2020 г. – 36%) на первом участке до устья р. Амбарной. При этом в составе ПАУ среди нафталинов доминировал 2-МеНАФ – маркер нефтяного происхождения ПАУ [23, 35]. Необходимо учитывать, что алкилированные полиарены более токсичные, чем незамещенные [27]. Однако их концентрации, согласно полученным результатам, оказались настолько низкие, что не могут существенно влиять на токсичность ДО.

Нефтяное происхождение ПАУ в составе ДО подтверждают также отношения ФЕН/АНТР (для различных районов – 17–64), ФЛТ/(ФЛТ+ПР) (0.60–0.66). Для нефтяных полиаренов должно быть ФЕН/АНТР > 10, ФЛТ/(ФЛТ+ПР) > 0.5 [19, 33, 35].

Если в 2020 г. максимально загрязненными УВ оказались верхние слои ДО [13], то в 2021 г. нефтепродукты проникли на глубину за счет миграции и перераспределения. Необходимо учитывать, что верхние слои колонок сложены песчанистым, легко проницаемым веществом, что приводит к просачиванию ДТ до глубины, на которой ДО становятся илистыми. Последнее приводит к росту концентраций как УВ, так и ПАУ в глубинных горизонтах (рис. 6). Кроме того, концентрации УВ в ДО могут увеличиваться из-за паводка в 2021 г. (погребение более загрязненного слоя) или привноса органических соединений с окрестных заболоченных участков и из пойменных озер.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение ДО НПВС через год после аварийного разлива ДТ установило, что, несмотря на низкую самоочищающую способность водоемов в Арктике, изменились не только концентрации органических соединений, но и групповой состав ХБ, так как уменьшилось содержание УВ и увеличилось содержание смолистых компонентов. В наименьшей степени изменения затронули более консервативную фракцию асфальтенов.

В наиболее загрязненных ДО устья р. Амбарной в акватории постановки боновых заграждений в 2021 г. по сравнению с 2020 г. содержание УВ уменьшилось в пересчете на сухой вес почти в 2 раза (максимум на ст. N8—4872 мкг/г, 13.8% в составе $C_{орг}$), а на участке руч. Безымянный — р. Далдыкан — в 2.3 раза. Однако в устье р. Амбарной их концентрации превышают фон для илистых ДО (50 мкг/г) в 19 раз, а на участке руч. Безымянный — р. Далдыкан — р. Амбарная — в шесть раз.

Присутствие нефтепродуктов в ДО на первом и втором участках подтверждают результаты исследования группового компонентного состава ХБ — согласно которым УВ преобладали над смолисто-асфальтеновыми, а также индивидуальный состав ПАУ. В оз. Пясино и р. Пясине величины УВ в ДО близки к фоновым значениям (в среднем — р. Пясино — 23, $\sigma = 20$; оз. Пясино — 12, $\sigma = 8$). При этом в составе $C_{орг}$ их доля $\leq 1\%$, что характерно для природных УВ. Их концентрации также зависят и от особенностей течения рек на разных участках, а также от гранулометрического состава отложений.

По данным ИК-спектроскопии, в ХБ на ст. N11 — с максимальным содержанием УВ — в 2020 г. через год после разлива ДТ увеличилось количество кислородсодержащих групп и связей — карбонильных, эфирных, гидроксильных. Процессы окисления УВ происходят с образованием спиртов и альдегидов, кетонов, кислот и сложных эфиров.

Разложение УВ осуществлялось в основном за счет утраты низкомолекулярных н-алканов. Максимум н-алканов в составе алканов ДО на

первом и втором участках в 2021 г. относительно 2020 г. передвинулся с C_{13} — C_{17} к гомологам н- C_{16} — C_{19} . Поэтому на хроматограммах алканов практически отсутствовал “горб” (УСМ) неразрешенных нафтоароматических соединений. Микробная деградация н-алканов также привела к росту четных гомологов в низкомолекулярной области. Напротив, в большинстве проб оз. Пясино и р. Пясины в составе алканов преобладали нечетные наиболее устойчивые аллохтонные гомологи н- C_{25} —н- C_{29} . Низкомолекулярные алканы доминировали только в глубинных горизонтах ДО, где их состав был более “биогенным” (увеличивалось количество низкомолекулярных гомологов, в частности н- C_{16}).

Если в 2020 г. максимально загрязнены по УВ были поверхностные ДО, то в 2021 г. нефтепродукты проникли на глубину за счет миграции и перераспределения, а также могли быть привнесены с ОВ с окрестных заболоченных участков и из пойменных озер или из-за погребения под слоем ДО после паводка в 2021 г.

Содержание ПАУ в ДО также уменьшилось по сравнению с 2021 г. Тем не менее на первом и втором участках в их составе доминировали алкилированные гомологи нафталина, сумма которых в среднем составила 43.7%, что выше данных 2020 г. — 36%. При этом в составе нафталинов доминировал 2-метил нафталин — маркер нефтяного происхождения ПАУ.

Авторы благодарят академика В. Н. Пармона (председатель СО РАН, руководитель Большой Норильской экспедиции), Н. В. Юркевича (директор научно-исследовательского центра “Экология” СО РАН) и сотрудников Института геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН за возможность сбора материала для исследований в экспедиции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М.: Мир, 1971. 318 с.
2. Глязнецова Ю. С., Немировская И. А. Особенности распределения битумоидов в донных осадках Баренцева моря // Океанология. 2020. № 6. С. 945—943.

3. Израэль Ю.А., Цыбань А.В. Антропогенная экология океана. М.: Наука, 2009. 532 с.
4. Качество морских вод по гидрохимическим показателям. Ежегодник 2020 / Под ред. А.Н. Коршенко. Иваново: ПрессСто, 2022. 240 с.
5. Леин А.Ю., Маккавеев П.Н., Саввичев А.Н. и др. Процессы трансформации взвеси в осадок в Карском море в сентябре 2011 г. // Океанология. 2013. Т. 53. № 5. С. 643–679.
6. Малич Н.С., Масайтис В.Л., Сурков В.С. Геологическое строение СССР и закономерности размещения полезных ископаемых. Т. 4. Сибирская платформа. Л.: Недра, 1987. 448 с.
7. Немировская И.А. Нефть в океане (загрязнение и природные потоки). М.: Науч. мир, 2013. 432 с.
8. Немировская И.А., Глязнецова Ю.С. Влияние аварийного разлива дизельного топлива в Норильске на содержание и состав углеводородов в донных осадках // Вод. ресурсы. 2022. Т. 49. № 6. С. 739–752.
9. Немировская И.А., Храмова А.В. Углеводороды в воде и в донных осадках Норвежско-Баренцевоморского бассейна // Геохимия. 2023. Т. 61. № 2. С. 173–186.
10. Патин С.А. Нефть и экология континентального шельфа М.: ВНИРО, 2017. Т. 1. 327 с.
11. Сазонов А.Д., Комаров Р.С., Передера О.С. Разлив нефтепродуктов в Норильске 29 мая 2020 года: предполагаемые причины и возможные экологические последствия // Экология. Экономика. Информатика. Сер. Системный анализ и моделирование экономических и экологических систем. 2020. Т. 1. № 5. С. 173–177. doi: 10.23885/2500–395X-2020-1-5-173-177
12. Столяров Б.В., Савинов И.М., Витенберг А.Г. Руководство к практическим работам по газовой хроматографии. Учеб. Пособие для вузов. Л.: Химия, 1988. 336 с.
13. Таран О.П., Скрипников А.М., Ионин В.А. и др. Состав и концентрация углеводородов донных отложений в зоне разлива дизельного топлива ТЭЦ-3 АО “НТЭК” (г. Норильск, Арктическая Сибирь) // Сиб. экол. журн. 2021. № 4. С. 423–450.
14. Термердашев З.А., Павленко Л.Ф., Корпакова И.Г. и др. Об ограниченности термина “нефтепродукты” при определении загрязнения донных отложений // Журн. аналит. химии. 2017. № 10 (72). С. 952–958.
15. Трошко К.А., Денисов П.В., Лаврова О.Ю. и др. Наблюдение загрязнений реки Амбарной, возникших в результате аварии на ТЭЦ-3 города Норильска 29 мая 2020 г. // Современные проблемы дистанционного зондирования Земли из космоса. 2020. Т. 17. № 3. С. 267–274.
16. Успенский В.А., Радченко О.А., Горская А.И., Шишкова А.П. Методы битуминологических исследований. Л.: Недра, 1975. 123 с.
17. Хаустов А.П., Редина М.М. Геохимические маркеры на основе соотношений концентраций ПАУ в нефти и нефтезагрязненных объектах // Геохимия. 2017. № 1. С. 57–67.
18. AMAP (Arctic Monitoring and Assessment Programme). Ch. 4. Sources, Inputs and Concentrations of Petroleum Hydrocarbons, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, and other Contaminants Related to Oil and Gas Activities in the Arctic. Oslo: AMAP, 2007. 87 p.
19. AMAP (Arctic Monitoring and Assessment Programme): Chemicals of Emerging Arctic Concern. Oslo, Norway, 2017. 353 p.
20. Fingas M., Brown C.E. A review of oil spill remote sensing // Sensors. 2017. V. 18 (1). P. 91. doi: org/10.3390/s18010091
21. Hader D.-P., Santas R., Santas P. Is crude oil bioremediation affected by changes in ambient ultraviolet radiation? // Mar. Poll. Bull. 1999. V. 38. № 11. P. 1022–1025.
22. Intergovernmental Oceanographic Commission, 1984. Manual for Monitoring Oil and Dissolved/Dispersed Petroleum Hydrocarbons in Marine Waters and on Beaches. Paris, France, UNESCO, 35 p. doi: https://doi.org/10.25607/OBP-1417
23. Jafarabadi A.R., Dashtbozorg M., Mitra S., Bakhtiari A.R., Dehkordi S.M., Cappello T. Historical sedimentary deposition and ecotoxicological impact of aromatic biomarkers in sediment cores from ten coral reefs of the Persian Gulf, Iran // Sci. Total Environ. 2019. V. 696. P. 1–16. doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.133969
24. Lifshits S., Glyaznetsova Y., Erofeevskaya L., Chalaya O., Zueva I. 2021. Effect of oil pollution on the ecological condition of soils and bottom sediments of the arctic region (Yakutia) // Environ. Pollution. 2021. V. 288. P. 117680. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117680
25. Michel J., Hayes M.O. Weathering Patterns of oil Residues Eight Years after the Exxon Valdes Oil Spill // Mar. Poll. Bull. 1999. V. 38. № 10. P. 855–863.
26. Monitoring of hazardous substances in the White Sea and Pechora Sea: harmonisation with OSPAR’s

- Coordinated Environmental Monitoring Programme (CEMP). Tromsø: Akvaplan-niva, 2011. 71 p.
27. *Morales-Caselles C., Yunker M.B., Ross P.S.* Identification of Spilled Oil from the MV Marathassa (Vancouver, Canada, 2015) Using Alkyl PAH Isomer Ratios // *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 2017. V. 73. P. 118–130. doi.org/10.1007/s00244-017-0390-0
28. *Nemirovskaya I.A., Khramtsova A.V.* Anthropogenic and natural hydrocarbons in water and sediments of the Kara Sea // *Mar. Pollution Bull.* 2022. V. 185. Pt. A. 114229. doi.org/10.1016/j.marpolbul.2022.114229
29. *Nishimura M., Baker E.W.* Possible origin of n-alkanes with remarkable even-to-odd predominance in recent marine sediments // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1986. V. 50. № 2. P. 299–305.
30. *Page D.S., Boehm P.D., Douglas G.S., et al.* Pyrogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment human activity: a case study in Prince William Sound // *Mar. Pol. Bul.* 1999. V. 38. № 4. P. 247–260.
31. *Prince R.C., Bragg M.* Shoreline bioremediation following the Exxon Valdes oil spill in Alaska // *Bioremediation J.* 1997. V. 1. P. 97–104.
32. *Tolosa I., Mora S., Sheikholeslami M.R., et al.* Aliphatic and Aromatic Hydrocarbons in coastal Caspian Sea sediments // *Mar. Pollut. Bull.* 2004. V. 48. P. 44–60.
33. *Wakeham S.G.* Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in Black Sea // *Mar. Chem.* 1996. V. 53. № 2. P. 187–205.
34. *Wang Z., Fingas M.F.* Development of oil hydrocarbon fingerprinting and identification techniques // *Mar. Pollut. Bull.* 2003. V. 47. № 3. P. 423–452.
35. *Yunker M.B., Macdonald R.W., Ross P.S., et al.* Alkane and PAH provenance and potential bioavailability in coastal marine sediments subject to a gradient of anthropogenic sources in British Columbia, Canada // *Org. Geochem.* 2015. № 89–90. P. 80–116.

УДК 504.06/504.4/550.4

ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ВОД РОДНИКОВ ЮЖНОЙ ЧАСТИ ГОРОДСКОГО ОКРУГА БАЛАШИХА (МОСКОВСКАЯ ОБЛАСТЬ)

© 2024 г. О. А. Липатникова^а, *, Т. Н. Лубкова^а, Д. А. Яблонская^а, Л. А. Дмитриева^а

^а Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, 119991 Россия

* e-mail: lipatnikova_oa@mail.ru

Поступила в редакцию 27.08.2022 г.

После доработки 05.12.2022 г.

Принята к публикации 01.06.2023 г.

Приведены данные сезонных наблюдений за содержанием главных ионов (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , NO_3^-) и растворенных микроэлементов (Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Se, Sr, Ti, U, V, Zn) в водах 12 родников городского округа Балашиха Московской области. Установлено, что воды слабокислые—околонейтральные (pH 5.3–7.0), с минерализацией 120–730 мг/л; по макрокомпонентному составу — сульфатно-гидрокарбонатные, хлоридно- и нитратно-сульфатные, хлоридные и сульфатно-гидрокарбонатно-хлоридные, преимущественно кальциевые, магниевые и натриево-кальциевые, реже кальциево-натриевые. Показано, что средние содержания микроэлементов в целом находятся на уровне, характерном для подземных вод зоны выщелачивания умеренного климата и $\leq$ ПДК (за исключением Fe и Mn в воде отдельных родников). По данным опробования родников охарактеризован состав подземных вод разных водоносных горизонтов.

Ключевые слова: воды родников, городской округ Балашиха, макрокомпонентный состав, растворенные микроэлементы, термодинамический расчет.

DOI: 10.31857/S0321059624010095 EDN: EDLHXG

ВВЕДЕНИЕ

Родники представляют собой уникальные природные образования, важны в питании рек и в качестве источников питьевой воды для населения. Загрязнение подземных вод, питающих родники, — актуальная проблема.

На территории Московской агломерации находится ~1000 родников, включая некаптированные источники и участки рассеянной разгрузки подземных вод [1, 16, 24]. Родники — неотъемлемая часть городских ландшафтов, и площади их водосборов могут испытывать значительное антропогенное воздействие. Анализ эколого-гидрогеологических условий формирования родникового стока и качества вод — актуальная задача исследований окружающей среды. Однако родники не входят в Государственный водный реестр и систему государственного мониторинга поверхностных вод, кроме единичных

случаев. В связи с этим особое значение имеют тематические работы, как проводимые в рамках комплексных инженерно-геологических, гидрогеологических и геохимических исследований, так и целенаправленно ориентированные на инвентаризацию родников и изучение условий формирования и качества вод источников [1, 2, 9, 10, 20, 24].

Цель настоящей работы — определение макро- и макрокомпонентного состава вод родников городского округа Балашиха и оценка загрязненности вод.

В Подмосковье идет реализация проекта “Чистая вода”, направленного на повышение качества воды в особо проблемных городских округах, среди которых и Балашиха [15], но многие местные жители для питьевых целей исторически продолжают использовать воду родников. Муниципальная программа городского округа Балашиха “Экология и окружающая среда” на 2020–2024 гг. состоит из трех подпрограмм: “Охрана окружающей среды”, “Развитие водохозяйственного комплекса”, “Региональная програм-

¹ Работа выполнена в рамках госбюджетной темы “Развитие комплексных методов физической, прогнозно-поисковой и экологической геохимии” (контракт 5-3-2021, ЦИТИС 121061600048-7).

Таблица 1. Описание точек отбора образцов воды из родников городского округа Балашиха

№	Координаты, град. с.ш., в.д.	Описание места отбора		Номер родника
1	55.726062 37.954198	Два слабых родника к югу от моста автодороги к д. Фенино, в 170 м к западу от Троицкой церкви		1
2	55.726204 37.954284			1a
3	55.732864 37.961184	Группа из трех родников в 300 м от дороги, на восточном берегу небольшого пруда в Павлинском лесопарке		2
4	55.756003 37.964726	Родник на левом берегу р. Пехорки у ст. Кучино		4
5	55.779979 37.932122	Родник у плотины-переезда (на р. Горенке) на Разинском шоссе. Юго-восточная экспозиция склона. Слив из старой металлической трубы, сделана беседка		5
6	55.779986 37.932417	Необлагороженный родник в 10 м от т. 5 выше по склону на юго-западной экспозиции		5a
7	55.784061 37.923545	Родник в Кучинском лесопарке, у Вишняковского пруда		6
8	55.786510 37.915660	Два слабых родника в Кучинском лесопарке близ усадьбы "Горенка" на берегу р. Горенки	Водовмещающие отложения без признаков ожелезнения	7
9			Ожелезненные водовмещающие отложения	7a
10	55.773900 37.983785	Восходящий родник в Кучинском лесопарке у оз. Заячье. Источник железистый, заключен в бетонные кольца высотой 1.5 м. Слив из щели между нижним и верхним кольцами. Родник дает начало широкому (1.5–2 м) "ржавому" ручью, впадающему в речку		8
11	55.730202	Два слабых родника у смотровой площадки в Саввино на правом берегу р. Черной	Нисходящий	9
12	38.036565		Восходящий	9a

ским и Мытищинским районами Московской области.

Значительную часть городской территории занимают Кучинский, Салтыковский, Павлинский, Ольгинский и другие лесопарки. Две известные в Подмоскovie усадьбы (Горенки и Пехра-Яковлевское) органически вписываются в городскую застройку [12]. Одна из достопримечательностей района – горнолыжный курорт "Лисья гора", представляющий собой антропогенный ландшафт, образованный путем засыпки отходами литейного производства и строительным мусором левого склона р. Пехорки. Подобный объект может оказывать отрицательное воздействие на педосферу и гидросферу прилегающих территорий [8]. На территории района расположены два крупных полигона твердых коммунальных отходов (ТКО): Пуршево и Кучино, которые в настоящий момент рекультивированы [14, 22], и недействующий Русавкинский карьер на правом берегу р. Вьюнки вблизи южной окраины д. Новый Милет, вскрывающий известняки и

доломиты касимовского и гжельского ярусов верхнего карбона.

Округ занимает северо-восточную часть Мещерской низменности и представляет собой равнину с уклоном к востоку. Согласно гидрогеологическому районированию, территория находится в пределах Учинско-Балашихинского гидрогеологического блока, приуроченного к западной части Мещерского гидрогеологического района Московского артезианского бассейна. В четвертичных отложениях распространены следующие водоносные горизонты: современный аллювиальный горизонт (a IV); водоносный калининский аллювиальный горизонт (a III kl); локально слабоводоносный микулинско-калининский озерно-болотный горизонт (1,b III mk-kl); водоносный московский водно-ледниковый горизонт (f,lg II ms); водоносный донской-московский водно-ледниковый горизонт (f,lg I ds-II ms). В юрских и меловых отложениях выделяют неокон-аптский (K_1 nc-a) и волжский (J_3 v) водоносные комплексы и воды спорадического распространения в бат-келловейских отложе-

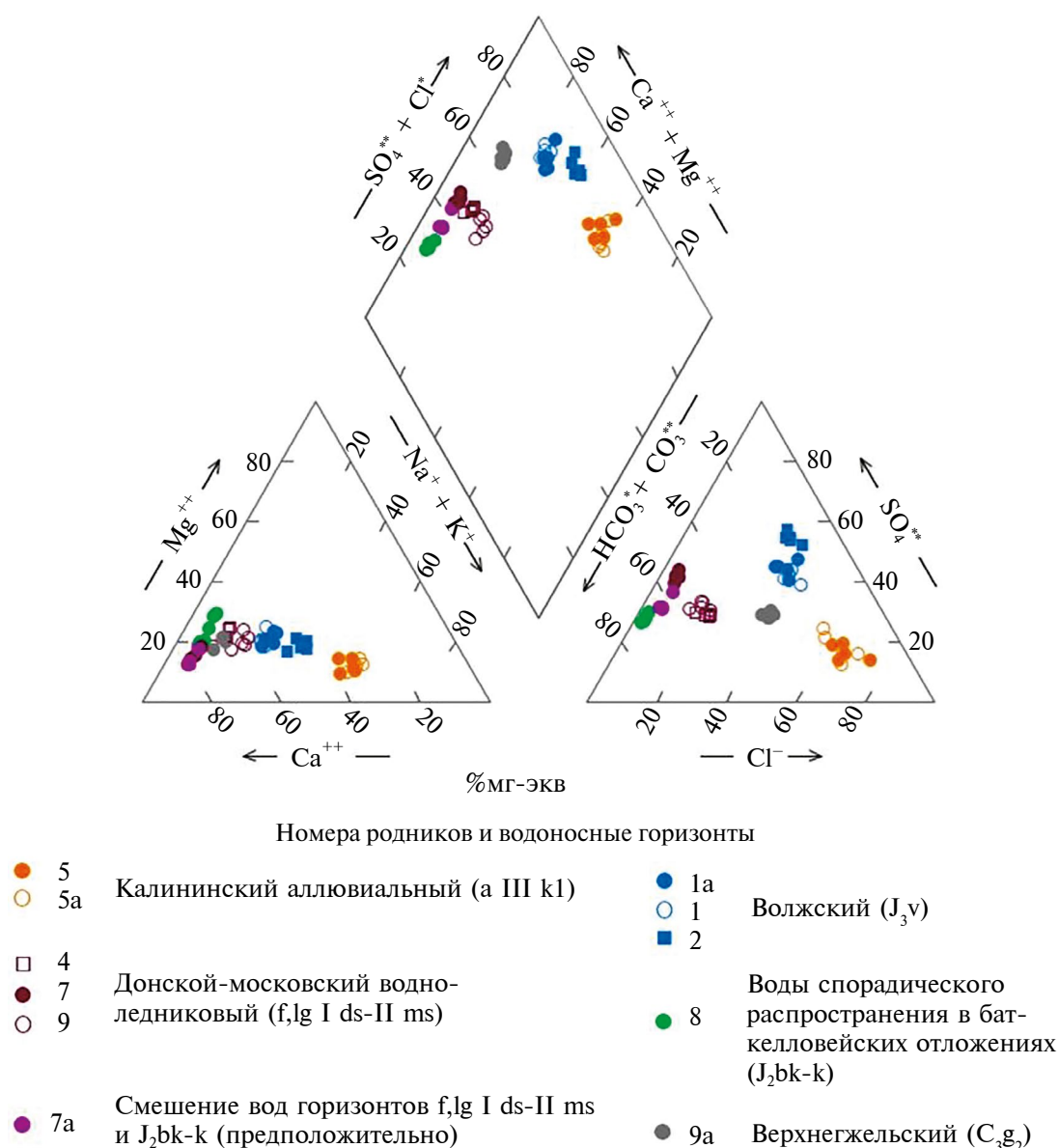


Рис. 2. Диаграмма Пайпера [26] для макрокомпонентного состава вод родников городского округа Балашиха. Родник 6 на диаграмме не показан, так как один из основных ионов – нитрат-ион, содержание которого не учитывается при построении диаграммы.

ниях (J_2bt-k) [4]. Водоупорный юрский терригенный горизонт имеет повсеместное распространение и делит гидрогеологический разрез на две изолированные системы (водоносные горизонты мезозойских и кайнозойских отложений от водоносных горизонтов в палеозойских отложениях), которые гидравлически не связаны между собой. Глубина залегания кровли юрских глин меняется от 5 до 25 м. Согласно крупномасштабному картированию гидрогеологических

условий г. Москвы и области, проведенному Институтом геоэкологии им. Е.М. Сергеева РАН [18], всю залегающую над юрскими глинами водоносную толщу обычно объединяют в надюрский водоносный комплекс. Под юрскими глинами на данной территории распространены верхнегжельский (C_3g_2) и нижнегжельский (C_3g_1) водоносные горизонты, которые служат источниками питьевого водоснабжения городов Подмосковья.

Таблица 2. Журнал отбора образцов воды из родников городского округа Балашиха (прочерк – информация отсутствует; *D* – дебет родника, л/с; *T* – температура, °С; *σ* – электропроводность воды, мкСм/см; ОВП – окислительно-восстановительный потенциал, мВ)

Номер родни- ка	Абсолютные отметки, м	20–24 августа 2020 г.					5–6 июля 2021 г.				1–4 сентября 2021 г.				14–18 января 2022 г.				21–22 марта 2022 г.			
		<i>D</i>	<i>T</i>	σ	pH	ОВП	<i>D</i>	<i>T</i>	σ	pH	<i>D</i>	<i>T</i>	σ	pH	<i>D</i>	<i>T</i>	σ	pH	<i>D</i>	<i>T</i>	σ	pH
1	125	0.05	12.7	724	5.7	191	0.03	13.0	660	5.8	0.07	12.5	684	6.0	0.03	5.2	678	5.7	0.03	5.7	697	5.7
1a	125	0.06	11.0	752	5.7	191	0.06	12.1	775	5.9	0.07	11.1	892	6.0	0.05	6.4	743	5.8	0.06	7.3	769	5.8
2	135	0.05	13.6	572	5.4	176	0.05	13.6	595	5.4	0.06	13.1	557	5.5	0.06	6.0	517	5.6	0.06	6.2	534	5.3
4	135	0.14	11.5	607	7.1	112	0.40	11.9	681	6.9	0.37	11.3	649	6.9	0.44	8.4	652	7.1	0.44	9.1	654	6.7
5	145	0.06	14.5	1075	6.1	93	0.06	15.0	844	6.3	0.05	14.4	1250	6.3	0.05	5.2	1151	6.1	0.05	6.5	1270	6.0
5a	145	0.01	13.5	1376	6.2	107	0.01	14.5	921	6.4	0.01	13.2	1120	6.3	0.01	3.7	1005	6.2	0.01	5.2	925	6.2
6	150	0.07	12.8	237	5.7	124	0.07	13.2	216	5.5	0.07	12.6	209	5.3	0.06	3.9	172	5.3	0.07	4.8	183	5.5
7	150	0.03	11.5	508	6.5	114	0.05	12.1	475	6.8	0.04	11.4	537	6.6	0.03	4.9	502	6.5	0.04	5.6	522	6.5
7a	150	0.06	12.0	402	6.5	104	0.11	12.2	374	6.9	0.07	11.8	355	6.6	0.06	4.3	331	6.5	0.06	5.7	342	6.6
8	155	–	9.7	193	6.6	–141	–	9.8	199	6.6	–	9.5	196	6.7	–	6.6	205	7.1	–	6.7	196	6.8
9	135	0.02	14.5	636	6.6	76	0.01	15.1	646	6.5	0.02	14.3	661	6.8	0.01	5.5	665	7.0	0.01	6.6	699	6.4
9a	135	0.02	13.2	934	6.5	74	0.07	13.5	879	6.7	0.07	13.1	935	6.8	0.06	5.5	910	7.0	0.05	6.8	922	6.7

Таблица 3. Макрокомпонентный состав вод родников городского округа Балашиха (прочерк — информация отсутствует; здесь и в табл. 4 ПДК — предельно-допустимые концентрации химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования, согласно [21]; ПВЗВ — среднее содержание в подземных водах зоны выщелачивания умеренного климата [23]; жирным выделены содержания >ПДК)

Номер родни- ка	pH	M	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻
		мг/л									
Калининский аллювиальный водоносный горизонт (а III kl)											
5	6.2 ± 0.1	636 ± 99	65 ± 8	13 ± 3	111 ± 24	9.3 ± 1.0	4.0 ± 1.7	100 ± 25	72 ± 3	226 ± 53	36 ± 5
5a	6.3 ± 0.1	591 ± 57	58 ± 12	13 ± 2	110 ± 15	5.2 ± 0.8	2.0 ± 1.0	95 ± 13	72 ± 19	190 ± 29	42 ± 4
Локально-слабоводоносный микулинско-калининский озерно-болотный водоносный горизонт (l,b III mk-kl)											
6	5.5 ± 0.2	132 ± 13	20 ± 3	5.4 ± 0.9	5.2 ± 0.6	1.1 ± 0.2	0.3 ± 0.1	19 ± 6	42 ± 5	5.9 ± 1	34 ± 7
Донской-московский водно-ледниковый водоносный горизонт (f,lg I ds-II ms)											
4	6.9 ± 0.2	465 ± 21	81 ± 1	16 ± 3	18 ± 2	2.2 ± 0.1	0.8 ± 0.3	193 ± 6	84 ± 4	44 ± 7	27 ± 2
7	6.6 ± 0.1	387 ± 22	77 ± 5	9.4 ± 1.4	6.6 ± 0.8	3.7 ± 0.3	1.1 ± 0.4	167 ± 12	102 ± 9	9.6 ± 0.8	12 ± 4
7a*	6.6 ± 0.2	267 ± 17	53 ± 3	6.4 ± 1.4	4.7 ± 0.4	2.1 ± 0.2	0.6 ± 0.2	133 ± 8	56 ± 8	7.8 ± 1.1	3.8 ± 0.8
9	6.7 ± 0.2	483 ± 19	77 ± 2	15 ± 2	25.9 ± 3.2	2.8 ± 0.2	0.9 ± 0.3	179 ± 9	87 ± 3	35 ± 6	49 ± 4
Волжский водоносный горизонт (J3v)											
1	5.8 ± 0.1	436 ± 7	65 ± 6	16 ± 1	34 ± 2	6 ± 0.7	2.8 ± 1.6	76 ± 14	126 ± 5	75 ± 6	37 ± 10
1a	5.8 ± 0.1	508 ± 38	80 ± 9	18 ± 2	39 ± 6	3.9 ± 0.8	1.7 ± 0.7	90 ± 8	143 ± 5	98 ± 15	35 ± 4
2	5.4 ± 0.1	342 ± 20	44 ± 4	11 ± 2	39 ± 3	2.3 ± 0.3	1.1 ± 0.4	41 ± 6	124 ± 8	54 ± 6	27 ± 2
Воды спорадического распространения в бат-келловейских отложениях (J2bt-k)											
8	6.7 ± 0.2	157 ± 8	26 ± 3	5.7 ± 1.2	2.5 ± 0.2	1.1 ± 0.1	0.4 ± 0.0	86 ± 6	27 ± 1	2.2 ± 0.2	<0.5
Верхнегжельский водоносный горизонт (C3g2)											
9a	6.8 ± 0.2	605 ± 7	115 ± 5	21 ± 2	25 ± 3	2.0 ± 0.3	0.7 ± 0.3	176 ± 7	118 ± 4	117 ± 5	30 ± 3
ПВЗВ	6.8	354	38.3	16.5	23.8	2.74	—	222	18.2	15.9	2.13
ПДК	6—9	1500	—	—	—	—	1.5	—	500	350	45

* Состав вод родника, вероятно, формируется в результате подтока вод спорадического распространения в бат-келловейских отложениях.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

С сентября 2020 г. по март 2022 г. было проведено пять серий опробований 12 каптированных родников городского округа Балашиха в различные сезоны года, которые охватывали весь сезонный цикл (рис. 1; табл. 1). В ходе полевых обследований местоположение (координаты и абсолютную высоту) родников фиксировали с помощью GPS-приемника “Garmin eTrex 10”, измеряли расход родника объемным способом согласно [7], определяли температуру, pH, электропроводность и окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) с использованием портативных pH-метра “PH-200”, кондуктометра “COM-100” и ОВП-метра “ORP-200” (“НМ Digital”, Южная Корея) соответственно

(табл. 2). Для определения содержания анионов воду отбирали в емкости из полиэтилена “под крышку”. Для определения содержания главных катионов и микроэлементов пробы фильтровали через стерильные фильтрующие насадки из ацетата целлюлозы с диаметром пор 0.45 мкм (“CHROMAFIL CA-45/25-S”, “Macherey-Nagel”, Германия) в пробирки из полипропилена вместимостью 15 мл и подкисляли фильтрат HNO₃ (ос. ч.) до pH < 2.

Содержание главных катионов (Ca, Mg, Na, K) и микроэлементов (Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Se, Sr, Ti, U, V, Zn) анализировали методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) на масс-спектрометре “ELAN-6100”.

Калибровку осуществляли по растворам мультиэлементного стандарта (набор ICP-MS-68 A, B, "High-Purity Standards", США). Правильность измерений контролировали с использованием внутреннего стандарта (Indium ICP Standard CertiPUR 1002 мг/л $\pm$ 0.4%, Merck, Германия). Контроль точности проводили измерением стандартного раствора CRM-TMDW (Trace Metals in Drinking Water Standard, "High Purity Standards", США). Погрешность отдельных измерений $\leq$ 3%.

Содержание Cl^- и HCO_3^- оценивали методами объемного титрования; NO_3^- и NH_4^+ – методом потенциометрии; SO_4^{2-} – методом рентгенофлуоресцентного анализа с предконцентрированием по методу высушенной капли [11]. Содержание PO_4^{3-} рассчитывали на основе результатов измерения в пробах фосфора методом ИСП-МС.

Содержание анионов (F^- , Cl^- , Br^- , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-}) в образцах воды, отобранных в сентябре 2021 г., были определены также методом ионной хроматографии на хроматографе "Dionex ICS-2000". Содержание F^- и Br^- $<$ 0.1, NO_2^- $<$ 0.2, PO_4^{3-} $<$ 1 мг/л, расхождение в содержаниях остальных анионов (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) $\leq$ 5%.

Для графического изображения макрокомпонентного состава вод использована диаграмма Пайпера [26], построенная с помощью модуля GSS программного пакета The Geochemist's Workbench (GWB) в варианте бесплатной версии GWB Community Edition [19]. Расхождение сумм эквивалентных концентраций катионов и анионов ионного состава также $\leq$ 5%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты определения макрокомпонентного состава вод родников представлены в табл. 3. По результатам опробования вод за разные периоды построена классификационная диаграмма Пайпера [26], на которую нанесены результаты каждого опробования (рис. 2).

Полученные результаты свидетельствуют об устойчивости макрокомпонентного состава вод родников. Коэффициенты вариации для макрокомпонентов преимущественно $\leq$ 20%.

Максимальные вариации содержаний характерны для нитрат-иона (8–34%) и аммоний-иона (10–58%), которые обычно имеют техногенное происхождение.

Микроэлементный состав вод приведен в табл. 4. Для большинства микроэлементов рассчитанный по пяти сериям измерений коэффициент вариации $\leq$ 2.

Устойчивость макрокомпонентного состава позволяет охарактеризовать ионный состав вод (табл. 5) и классифицировать воды по преобладающему компоненту. Для родников южной части Балашихи характерно преобладание сульфатно-гидрокарбонатных кальциевых вод (соответствуют типу воды IV – Ca-Mg-HCO_3 на диаграмме Пайпера). Воды отдельных родников характеризуются специфическим составом: нитратно-сульфатная магниевая-кальциевая (родник 6) или хлоридная кальциево-натриевая вода (родники 5 и 5а).

Разгрузка родников происходит преимущественно вдоль берегов Пехорки (1, 1а, 2, 4) и Горенки (5, 5а, 6, 7, 7а). Сопоставление полученных результатов с данными по макрокомпонентному составу Горенки за 2006–2009 гг. [12] и Пехорки за 2020 г. [13] показало, что состав речных вод в целом аналогичен составу вод родников. Основные отличия наблюдаются для нитрат-иона и аммоний-иона, содержание которых в водах родников в среднем в 2–4 раза выше, чем в речных водах.

Содержания большинства изученных микроэлементов (табл. 4) находятся на уровне, характерном для подземных вод зоны выщелачивания умеренного климата [23]. Значимые превышения ($>$ 2 раз) отмечены для Ва (родники 1, 1а, 2, 5, 9, 9а), Cd (родник 5), Со (родники 1а, 2, 6), Cu (родник 5 и 5а), Fe (родник 8), Mn (родники 2, 4, 7, 8), Ni (родники 1, 1а, 2, 5, 9а), Sr (родники 5, 7, 7а), U (родники 7 и 9а), V (родник 5).

Несмотря на существенные вариации, содержания большинства микроэлементов (за исключением Fe и Mn) $\leq$ ПДК питьевых вод [21], что свидетельствует об отсутствии существенного загрязнения подземных вод городского округа Ба-

Таблица 4. Содержание растворенных форм микроэлементов в водах родников городского округа Балашиха (С – среднее геометрическое содержание микроэлемента по пяти пробоотборам, мкг/л; ε – стандартный множитель (курсив); подчеркнуты значения > 2 ПВЗВ; жирным выделены значения > ПДК)

Эле- мент		a III kl		l,b III mk-kl	f,lg I ds-II ms				J3v			J2bt-k	C3g2	ПВЗВ	ПДК
		5	5a	6	4	7	7a	9	1	1a	2	8	9a		
Al	C	27	27	47	15	24	32	14	26	29	40	15	19	165	200
	ε	<i>1.4</i>	<i>1.3</i>	<i>1.4</i>	<i>1.4</i>	<i>1.6</i>	<i>1.8</i>	<i>1.5</i>	<i>1.2</i>	<i>1.3</i>	<i>1.3</i>	<i>1.3</i>	<i>1.8</i>		
As	C	2.0	1.4	0.6	0.9	1.1	1.0	0.4	1.0	1.2	1.2	2.8	0.8	1.64	10
	ε	<i>1.3</i>	<i>1.4</i>	<i>1.1</i>	<i>1.1</i>	<i>1.1</i>	<i>1.1</i>	<i>1.3</i>	<i>1.2</i>	<i>1.1</i>	<i>1.3</i>	<i>1.1</i>	<i>1.3</i>		
Ba	C	<u>77</u>	42	26	13	19	10	<u>65</u>	<u>89</u>	<u>61</u>	<u>64</u>	22	85	25.3	700
	ε	<i>1.3</i>	<i>1.3</i>	<i>1.3</i>	<i>1.1</i>	<i>1.2</i>	<i>1.0</i>	<i>1.4</i>	<i>1.1</i>	<i>1.1</i>	<i>1.1</i>	<i>1.1</i>	<i>1.2</i>		
Cd	C	<u>0.32</u>	0.18	0.27	<0.01	0.05	0.03	0.03	0.09	0.09	0.19	0.01	0.06	0.15	1
	ε	<i>1.2</i>	<i>1.3</i>	<i>1.3</i>		<i>1.1</i>	<i>1.6</i>	<i>1.5</i>	<i>1.1</i>	<i>1.2</i>	<i>1.2</i>	<i>1.2</i>	<i>1.2</i>		
Co	C	0.48	0.55	<u>1.95</u>	0.27	0.33	0.31	0.28	0.38	<u>0.93</u>	<u>1.70</u>	0.13	0.32	0.34	100
	ε	<i>1.1</i>	<i>1.3</i>	<i>1.2</i>	<i>1.2</i>	<i>1.2</i>	<i>1.8</i>	<i>1.3</i>	<i>1.3</i>	<i>1.2</i>	<i>1.1</i>	<i>1.5</i>	<i>1.3</i>		
Cr	C	2.3	1.4	0.7	1.2	0.9	0.6	1.4	2.1	3.8	1.7	0.6	1.7	2.83	50
	ε	<i>2.5</i>	<i>2.8</i>	<i>1.3</i>	<i>1.8</i>	<i>1.7</i>	<i>1.5</i>	<i>1.4</i>	<i>1.4</i>	<i>2.8</i>	<i>2.6</i>	<i>1.5</i>	<i>2.6</i>		
Cu	C	<u>4.0</u>	<u>3.6</u>	1.2	0.7	2.5	2.7	1.1	1.9	1.7	1.3	0.7	0.9	1.48	1000
	ε	<i>1.3</i>	<i>1.4</i>	<i>1.8</i>	<i>2.0</i>	<i>1.4</i>	<i>1.3</i>	<i>1.6</i>	<i>1.3</i>	<i>1.3</i>	<i>1.8</i>	<i>2.3</i>	<i>1.9</i>		
Fe	C	93	131	40	168	99	105	85	98	173	332	6065	115	689	300
	ε	<i>2.2</i>	<i>1.3</i>	<i>1.6</i>	<i>1.5</i>	<i>2.0</i>	<i>2.6</i>	<i>2.5</i>	<i>2.0</i>	<i>1.3</i>	<i>1.1</i>	<i>1.1</i>	<i>2.7</i>		
Mn	C	4.5	14.3	10.6	100	241	73	0.6	34	39	147	155	43	59.2	100
	ε	<i>1.2</i>	<i>1.8</i>	<i>1.2</i>	<i>1.4</i>	<i>1.3</i>	<i>1.2</i>	<i>2.0</i>	<i>1.4</i>	<i>1.2</i>	<i>1.1</i>	<i>1.1</i>	<i>2.1</i>		
Mo	C	0.82	0.25	0.07	0.39	1.61	1.11	0.08	0.12	0.15	0.12	0.14	0.28	0.89	70
	ε	<i>1.2</i>	<i>1.1</i>	<i>1.8</i>	<i>1.2</i>	<i>1.3</i>	<i>1.2</i>	<i>1.4</i>	<i>1.9</i>	<i>3.0</i>	<i>3.4</i>	<i>1.2</i>	<i>1.7</i>		
Ni	C	<u>7.2</u>	6.0	3.8	3.6	3.3	1.8	4.8	<u>17</u>	<u>19</u>	<u>19</u>	1.0	<u>6.9</u>	3.45	20
	ε	<i>1.4</i>	<i>2.7</i>	<i>1.3</i>	<i>1.7</i>	<i>1.9</i>	<i>1.9</i>	<i>1.4</i>	<i>1.3</i>	<i>1.7</i>	<i>1.1</i>	<i>1.6</i>	<i>1.5</i>		
Pb	C	0.13	0.19	0.11	0.12	0.11	0.24	0.11	0.18	0.12	0.10	0.11	0.12	3.10	10
	ε	<i>1.9</i>	<i>1.6</i>	<i>2.2</i>	<i>1.7</i>	<i>2.1</i>	<i>2.1</i>	<i>2.2</i>	<i>1.9</i>	<i>2.1</i>	<i>2.4</i>	<i>2.4</i>	<i>2.1</i>		
Rb	C	3.5	2.17	0.78	0.71	1.6	0.89	0.71	0.97	1.0	0.66	0.82	0.88	2.55	—
	ε	<i>1.3</i>	<i>1.3</i>	<i>1.2</i>	<i>1.1</i>	<i>1.2</i>	<i>1.1</i>	<i>1.2</i>	<i>1.2</i>	<i>1.2</i>	<i>1.2</i>	<i>1.1</i>	<i>1.2</i>		
Sb	C	0.18	0.09	0.05	0.02	0.16	0.15	0.05	0.04	0.04	0.03	0.01	0.07	0.55	5
	ε	<i>1.3</i>	<i>1.3</i>	<i>1.3</i>	<i>1.7</i>	<i>1.2</i>	<i>1.0</i>	<i>1.5</i>	<i>1.4</i>	<i>1.4</i>	<i>1.7</i>	<i>2.9</i>	<i>1.2</i>		
Se	C	0.86	0.69	0.18	0.61	0.36	0.33	0.32	0.85	0.97	0.52	0.04	0.51	0.64	10
	ε	<i>1.5</i>	<i>1.6</i>	<i>2.2</i>	<i>1.6</i>	<i>2.2</i>	<i>1.2</i>	<i>1.5</i>	<i>1.3</i>	<i>1.7</i>	<i>1.2</i>	<i>1.7</i>	<i>1.6</i>		
Sr	C	<u>426</u>	368	182	142	<u>1276</u>	875	273	270	261	199	91	198	185	7000
	ε	<i>1.2</i>	<i>1.2</i>	<i>1.2</i>	<i>1.1</i>	<i>1.1</i>	<i>1.0</i>	<i>1.1</i>	<i>1.1</i>	<i>1.1</i>	<i>1.1</i>	<i>1.1</i>	<i>1.1</i>		
Ti	C	1.7	1.8	1.4	2.3	1.9	1.7	2.1	3.1	3.2	2.9	1.2	2.8	8.82	100
	ε	<i>1.8</i>	<i>2.1</i>	<i>1.4</i>	<i>1.3</i>	<i>2.4</i>	<i>2.3</i>	<i>1.4</i>	<i>1.4</i>	<i>1.3</i>	<i>1.7</i>	<i>1.6</i>	<i>1.6</i>		
U	C	0.28	0.04	0.04	0.86	<u>1.87</u>	0.98	0.16	0.08	0.09	0.02	<0.01	20	0.51	15
	ε	<i>1.2</i>	<i>1.2</i>	<i>1.1</i>	<i>1.1</i>	<i>1.2</i>	<i>1.2</i>	<i>1.3</i>	<i>1.8</i>	<i>3.3</i>	<i>1.3</i>		<i>1.4</i>		
V	C	<u>2.7</u>	2.3	0.64	0.50	0.71	0.67	2.2	0.57	0.91	0.41	0.19	2.2	1.28	100
	ε	<i>1.3</i>	<i>1.4</i>	<i>1.4</i>	<i>1.5</i>	<i>1.2</i>	<i>1.4</i>	<i>1.3</i>	<i>1.6</i>	<i>1.5</i>	<i>2.1</i>	<i>1.7</i>	<i>1.3</i>		
Zn	C	5.5	14.5	8.3	3.2	2.6	2.7	4.0	7.2	7.9	15.1	2.9	3.3	42.8	5000
	ε	<i>1.5</i>	<i>1.3</i>	<i>1.3</i>	<i>2.0</i>	<i>1.4</i>	<i>1.2</i>	<i>2.2</i>	<i>1.4</i>	<i>1.3</i>	<i>1.6</i>	<i>2.6</i>	<i>1.6</i>		

Таблица 5. Ионный состав вод родников городского округа Балашиха

Номер родника	Формула ионного состава	Название воды по преобладающему компоненту	Тип воды по диаграмме Пайпера
Калининский аллювиальный водоносный горизонт (а III kl)			
5	$M_{0.64} \frac{Cl 63 HCO_3 16 SO_4 15 NO_3 6}{Na 50 Ca 35 Mg 12 K 3} pH 6.2$	Хлоридная кальциево-натриевая	II – Na–K–Cl–SO ₄
5a	$M_{0.59} \frac{Cl 59 HCO_3 17 SO_4 16 NO_3 8}{Na 54 Ca 32 Mg 12 K 2} pH 6.3$	Хлоридная кальциево-натриевая	II – Na–K–Cl–SO ₄
Локально-слабоводоносный микулинско-калининский озерно-болотный водоносный горизонт (l,b III mk-kl)			
6	$M_{0.13} \frac{SO_4 46 NO_3 29 HCO_3 16 Cl 9}{Ca 57 Mg 27 Na 14 K 2} pH 5.5$	Нитратно-сульфатная магниевое-кальциевая	Не применимо
Донской-московский водно-ледниковый водоносный горизонт (f,lg I ds-II ms)			
4	$M_{0.47} \frac{HCO_3 48 SO_4 26 Cl 19 NO_3 7}{Ca 65 Mg 22 Na 12 K 1} pH 6.9$	Сульфатно-гидрокарбонатная кальциевая	IV – Ca–Mg–HCO ₃
7	$M_{0.39} \frac{HCO_3 51 SO_4 40 Cl 15 NO_3 4}{Ca 76 Mg 16 Na 6 K 2} pH 6.6$	Сульфатно-гидрокарбонатная кальциевая	IV – Ca–Mg–HCO ₃
7a	$M_{0.28} \frac{HCO_3 60 SO_4 32 Cl 6 NO_3 2}{Ca 77 Mg 15 Na 6 K 2} pH 6.6$	Сульфатно-гидрокарбонатная кальциевая	IV – Ca–Mg–HCO ₃
9	$M_{0.48} \frac{HCO_3 43 SO_4 27 Cl 15 NO_3 15}{Ca 61 Mg 20 Na 18 K 1} pH 6.7$	Сульфатно-гидрокарбонатная кальциевая	IV – Ca–Mg–HCO ₃
Волжский водоносный горизонт (J3v)			
1	$M_{0.44} \frac{SO_4 40 Cl 32 HCO_3 19 NO_3 9}{Ca 53 Na 24 Mg 21 K 2} pH 5.8$	Хлоридно-сульфатная кальциевая	I – Ca–Mg–Cl–SO ₄
1a	$M_{0.51} \frac{SO_4 38 Cl 36 HCO_3 19 NO_3 7}{Ca 55 Na 23 Mg 21 K 1} pH 5.8$	Хлоридно-сульфатная кальциевая	I – Ca–Mg–Cl–SO ₄
2	$M_{0.34} \frac{SO_4 52 Cl 27 HCO_3 13 NO_3 8}{Ca 43 Na 37 Mg 20 K 1} pH 5.4$	Хлоридно-сульфатная натриево-кальциевая	I – Ca–Mg–Cl–SO ₄
Воды спорадического распространения в бат-келловейских отложениях (J2bt-k)			
8	$M_{0.16} \frac{HCO_3 69 SO_4 28 Cl 3}{Ca 62 Mg 22 Fe 10 Na 5 K 1} pH 6.7$	Сульфатно-гидрокарбонатная кальциевая с повышенным содержанием железа	IV – Ca–Mg–HCO ₃
Верхнегжельский водоносный горизонт (C3g2)			
9a	$M_{0.61} \frac{Cl 36 HCO_3 32 SO_4 27 NO_3 5}{Ca 66 Mg 20 Na 13 K 1} pH 6.8$	Сульфатно-гидрокарбонатно-хлоридная кальциевая	I – Ca–Mg–Cl–SO ₄

лашиха. Следует отметить, что гидрохимические аномалии растворенных форм Fe и Mn с превышением ПДК периодически фиксируются в отдельных родниках Московского региона [20, 24]. Оба элемента в воде относятся к третьему классу опасности (умеренно опасные вещества), для которых за величину ПДК приняты оценки по

органолептическому показателю вредности (запах, цвет, вкус). Повышенные содержания этих элементов преимущественно неблагоприятно сказываются на состоянии магистральных водопроводов за счет отложения осадка их оксидов в системе распределения. Санитарная нормативная величина для марганца, рассчитанная Все-

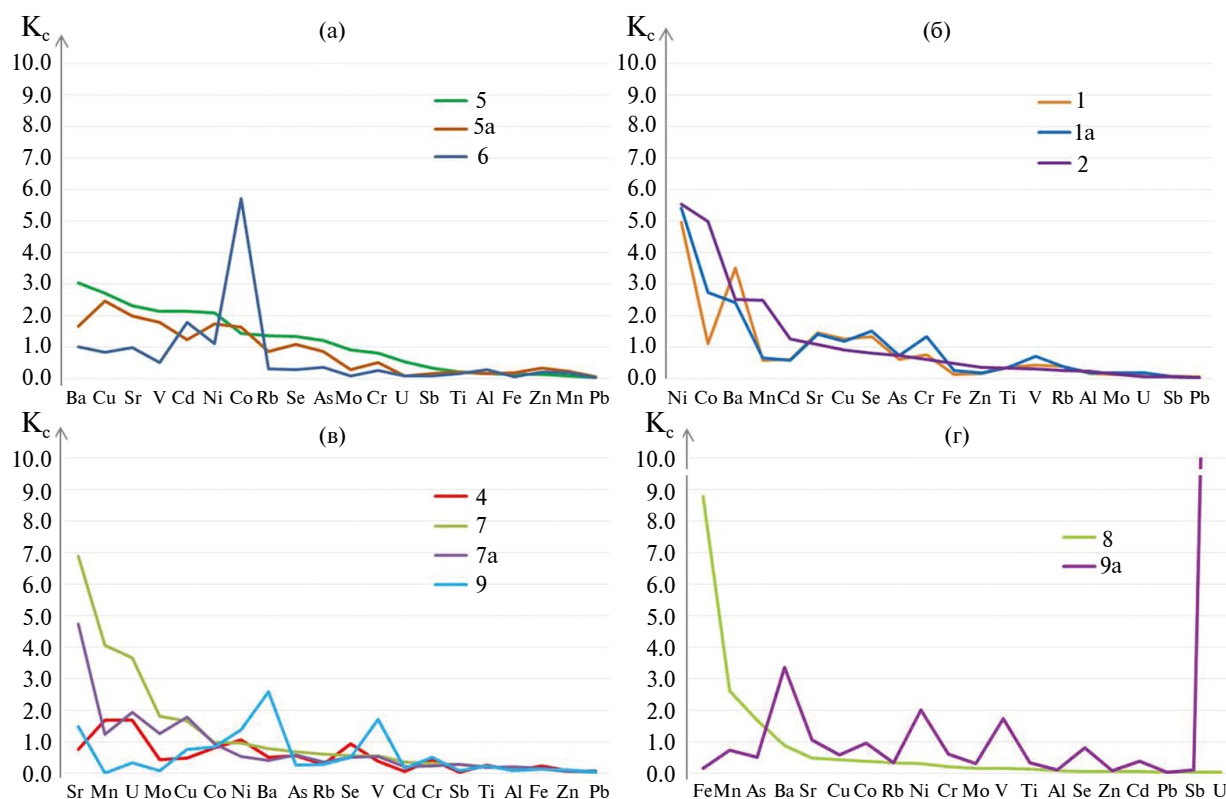


Рис. 3. Средние значения коэффициентов концентрации микроэлементов (относительно ПВЗВ) в воде изученных родников: а — калининский аллювиальный и локально-слабоводоносный микулинско-калининский озерно-болотный горизонты; б — волжский водоносный горизонт; в — донской-московский водно-ледниковый водоносный горизонт; г — воды спорадического распространения в бат-келловейских отложениях и верхнегжельский водоносный горизонт.

мирной организацией здравоохранения (ВОЗ) исходя из верхней границы диапазона поступления микроэлемента в организм, составляет 0.4 мг/л [25], что выше наблюдаемых значений в воде исследованных родников. Для Fe нормативная величина не предлагается, но указано, что величина <2 мг/л не представляет угрозы для здоровья [25]. Содержания, превышающие это значение, наблюдаются только в воде родника 8, который не используют для питьевых целей.

Анализируя материалы геологических и гидрогеологических карт масштаба 1:200 000 (листы N-37-II, N-37-III) и объяснительные записки к этим картам [4, 6], а также учитывая результаты определения макро- и микроэлементного состава вод, можно сделать предположение, что опробованные родники дренируют шесть различных водоносных горизонтов: калининский аллювиальный (родники 5 и 5а), локально-сла-

боводоносный микулинско-калининский озерно-болотный (родник 6), донской-московский водно-ледниковый (родники 4, 7, 7а, 9), волжский (родники 1, 1а, 2), воды спорадического распространения в бат-келловейских отложениях (родник 8) и верхнегжельский водоносный горизонт (родник 9а).

Родники 5 и 5а (абсолютные отметки 145 м) приурочены к аллювиальным отложениям второй надпойменной террасы калининского горизонта, представленным песками с галькой в основании, изредка с прослоями суглинков. Воды опробованных родников слабокислые, но близкие к нейтральным (рН 6.1–6.4), с минерализацией 0.53–0.73 г/л, хлоридные кальциево-натриевые. Возможно, такой экзотический состав вод обусловлен близостью расположения родника к Разинскому шоссе, с которого в подземные воды могут попадать солевые противогололедные реагенты, используемые

в зимний период. Однако состав вод в течение года достаточно стабилен, и более того, аналогичный состав вод в верхнечетвертичных отложениях (сульфатно-хлоридные кальциево-натриевые с минерализацией 0.6 г/л) зафиксирован в полевых материалах Ногинской партии Гидрорежимной экспедиции ВСЕГИНГЕО еще в 1960 г., когда солевые противогололедные реагенты не использовались для предотвращения образования наледи на дорожных покрытиях. По всей видимости, состав вод обусловлен в первую очередь природными факторами. Согласно работам [3, 4, 17], такой нетипичный для четвертичных отложений состав вод может быть связан с восходящей разгрузкой глубоких соленых подземных вод позднедевонского возраста.

В родниках этого горизонта содержания Ва, Cd, Cu, Ni, Sr и V в ≥ 2 раза превышают содержания в подземных водах зоны выщелачивания умеренного климата (рис. 3).

Воды родника 6 (абсолютные отметки 150 м) слабокислые (рН 5.3–5.7), ультрапресные (М 0.12–0.14 г/л), нитратно-сульфатные кальциевые. Под отложениями московской морены, к которым приурочен выход данного родника, согласно карте четвертичных отложений (лист N-37-II), отдельными линзами залегают озерно-болотные отложения среднего и верхнего звена неоплейстоцена. Предполагаем, что родник дренирует воды локально-слабоводоносного микулинско-калининского озерно-болотного горизонта. В пользу этого свидетельствует то, что в водах болотных отложений обычно присутствуют в заметном количестве аммоний-ион и сероводород, которые, окисляясь, образуют нитрат- и сульфат-ионы. Таким образом, нитрат-ион в воде родника, скорее всего, имеет природное происхождение.

Выходы родников 4, 7, 7а и 9 (абсолютные отметки 135–150 м) приурочены к отложениям московской морены и, по всей видимости, дренируют донской-московский водно-ледниковый водоносный горизонт, который распространен повсеместно и залегает на верхнеюрском региональном водоупоре. Водовмещающие породы представлены песками с мелкой галькой и гравием различной степени глинистости; их

фильтрационные свойства — от сотых долей до 4.0–12.7 м/сут. Воды нейтральные (рН 6.5–7.1), с минерализацией 0.36–0.49 г/л (для родников 4, 7 и 9) и 0.25–0.28 г/л (для родника 7а), сульфатно-гидрокарбонатные кальциевые.

Родник 4 расположен около Леоновского шоссе, родник 9 — в районе интенсивной городской застройки. Возможно, именно с этим связаны повышенные содержания в воде хлоридов (30–50 мг/л) и нитратов (25–50 мг/л). Данные точки выделяются в отдельную группу на треугольнике анионов на диаграмме Пайпера.

Родники 7 и 7а расположены в Кучинском лесопарке, и содержание хлоридов и нитратов в них существенно ниже (7–10 и 3–16 мг/л соответственно).

Донской-московский водно-ледниковый водоносный горизонт наиболее неоднородный по содержанию микроэлементов, что, скорее всего, обусловлено различной степенью глинистости водовмещающих пород. Содержания Sr, Mn, Ва и U в ≥ 2 раза превышают содержания в подземных водах зоны выщелачивания умеренного климата (рис. 3). Более того, содержание Mn даже $>$ ПДК питьевых вод [21]. Максимальное содержание Mn (241 мкг/л), превышающие ПДК в 2.5 раза, зафиксировано в воде родника 7. Данный родник находится вблизи горнолыжного курорта “Лисья гора”, при обустройстве которого использовали отходы литейного производства, и в почвах в этом районе наблюдались повышенные содержания марганца [8].

Необходимо отметить, что в месте выхода родника 7а водовмещающие породы ожелезненны, а воды существенно менее минерализованы (М 0.25–0.28 г/л) по сравнению с водой родника 7. Авторы настоящей работы предполагают, что состав воды из этого выхода формируется в результате подтока вод спорадического распространения в бат-келловейских отложениях. Эти воды выходят на поверхность в виде восходящего родника 8.

Воды родника 8 нейтральные (рН 6.5–6.9), ультрапресные (М 0.15–0.16 г/л), сульфатно-гидрокарбонатные кальциевые. Характерная особенность вод — высокое содержание Fe

(6.1 мг/л — по данным настоящего исследования (табл. 4); ~6 мг/л — по [4]), что обусловлено наличием включений пирита и углистых вкраплений в водовмещающих отложениях и анаэробными условиями формирования подземных вод, в которых Fe находится в двухвалентном состоянии. Отложения данного горизонта, представленные мелкозернистыми водосодержащими песками, при бурении обычно проходят без опробования, перекрывают трубами и не эксплуатируют буровыми скважинами, так как, смешиваясь с каменноугольными, они могут понижать питьевые качества последних. Судя по измеренным значениям ОВП, в этом водоносном горизонте действительно развита восстановительная обстановка. При прямом водосборе из родника вода прозрачная, без помутнения и изменения окраски, однако под воздействием воздуха двухвалентное Fe окисляется и ниже места выхода родника выпадает в виде красновато-коричневого осадка его оксидов и гидроксидов. Содержание Fe в момент отбора из родника значительно (>20 раз) $>$ ПДК питьевых вод [21], однако в результате окисления и осаждения Fe уже в течение суток содержание его растворенных форм снижается до 180–200 мкг/л, что $<$ ПДК.

Выходы родников 1, 1а и 2 (с абсолютными отметками 125–135 м) приурочены к местам распространения волжских отложений (лист N-37-II). Водовмещающими породами служат тонко- и мелкозернистые пески с прослоями алевроитов и опесчаненных глин, а также с песчаниками с конкрециями фосфоритов [4]. Разгрузка водоносного комплекса происходит в долины рек и частично в другие водоносные горизонты. Этот водоносный комплекс на протяжении многих десятилетий активно используется местными жителями для питьевых и хозяйственных целей посредством колодцев и родников (зафиксированных на абсолютных отметках 110–139 м). Согласно [4], состав вод волжского горизонта крайне разнообразен; встречаются гидрокарбонатные, гидрокарбонатно-сульфатные, хлоридно-сульфатные, по катионам — кальциевые, кальциево-магниевого, кальциево-натриевые воды.

По результатам анализа вод обследованных родников установлено, что воды слабокислые (рН 5.3–5.9), характеризуются минерализацией

0.33–0.54 г/л, хлоридно-сульфатные (или сульфатно-хлоридные) натриево-кальциевые. В водах этого горизонта содержание Ba, Co, Ni и Mn $>$ ПВЗВ в >2 раза.

Воды восходящего родника 9а, по всей видимости, дренируют верхнегжельский водоносный горизонт, контуры которого на данной территории (рис. 1) показаны как залегающего ниже первого от поверхности водоносного горизонта. Воды околонеутральные (рН 6.6–7.0), с минерализацией 0.60–0.61 г/л, сульфатно-гидрокарбонатно-хлоридные кальциевые.

Для вод этого родника характерно стабильно повышенное содержание U (в среднем 20 мг/л). Это $>$ ПДК питьевых вод (15 мкг/л) [21], но при этом ниже нормативной величины, установленной ВОЗ (30 мкг/л) [25].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Воды родников городского округа Балашиха пресные с минерализацией 120–730 мг/л, по рН (5.3–7.0) — от слабокислых до околонеутральных. По составу воды сильно различаются между собой. Содержание нитрат-иона от <1 до 53 мг/л (в среднем 26 мг/л), аммоний-иона от 0.2 до 5.7 мг/л (в среднем 2.1 мг/л). Превышение ПДК питьевых вод по нитрат-иону установлено для двух родников (5а и 9), по аммоний-иону — для четырех родников (1, 1а, 5, 5а).

Выявлены различия макрокомпонентного состава вод родников в зависимости от дренируемого водоносного горизонта: хлоридные кальциево-натриевые воды характерны для калининского аллювиального водоносного горизонта; нитратно-сульфатные магниевые-кальциевые — для локально-слабоводоносного микулинско-калининского озерно-болотного горизонта; сульфатно-гидрокарбонатные кальциевые — для донского-московского водно-ледникового горизонта; хлоридно-сульфатные кальциевые (до натриево-кальциевых и магниевых) — для волжского горизонта; сульфатно-гидрокарбонатные кальциевые с высоким содержанием железа — для вод спорадического распространения в бат-келловейских отложениях; сульфатно-гидрокарбонатно-хлоридные

кальциевые — для верхнегжельского водоносного горизонта.

Большинство микроэлементов в водах родников находятся в концентрациях, характерных для подземных вод зоны выщелачивания и, за редким исключением, $\leq$ ПДК химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. Сверхнормативные содержания установлены в воде отдельных родников для Fe и Mn, нормирование которых проводится по органолептическому показателю вредности, при этом наблюдаемые значения ниже санитарной нормативной величины, установленной Всемирной организацией здравоохранения исходя из верхней границы диапазона величин содержания микроэлемента, поступающих в организм. Кроме того, для вод родника, дренирующего предположительно верхнегжельский водоносный горизонт, установлены повышенные содержания U, что скорее всего связано с наличием пестроцветных глин в водовмещающих отложениях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Балабанов И.В., Смирнов С.А. 500 родников Подмосковья. М.: Издатель И.В. Балабанов, 2006. 184 с.
2. Васильева Е.Ю. Геоэкология родниковых вод Сергиево-Посадского района Московской области. Автореф. дис. ... канд. геогр. наук. М.: РУДН, 2009. 25 с.
3. Всеволожский В.А. Пояснительная записка к карте подземного стока Нечерноземной зоны РСФСР (за исключением горной части Урала и Калининградской области). Масштаб 1:500 000. М.: МГУ, 1983. 30 с.
4. Геологическая и гидрогеологическая карты СССР. Масштаб 1:200 000. Сер. Московская. Л. N-37-III. Объяснительная записка. М., 1975. 154 с.
5. Геологическая карта четвертичных отложений Московской области [Карты]. 1:500 000 // Карта четвертичных отложений / Под ред. Н.И. Сычкина. М.: МПР РФ, 1998.
6. Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1:200 000. Изд. 2-е. Сер. Московская. Л. N-37-II (Москва). Объяснительная записка. СПб.: Изд-во Санкт-Петербургской картогр. ф-ки ВСЕГЕИ, 2001. 130 с.
7. Завершинский А.Н., Можаров А.В., Рязанов А.В. Рекомендации по изучению, охране и благоустройству родников. Учебно-методическое пособие. Тамбов: ТГУ, 2020. 38 с.
8. Заикина И.В., Назаров А.А., Антипов М.А., Салменкова С.В. Оценка загрязняющих веществ, поступающих в педосферу и гидросферу от горнолыжного курорта "Лисья гора" // Природообустройство. 2011. № 4. С. 19–22.
9. Зеегофер Ю.О., Клюквин А.Н., Пашковский И.С., Рошаль А.А. Постоянно действующие модели гидроролитосферы территорий городских агломераций (на примере Московской агломерации). М.: Наука, 1991. 198 с.
10. Лиманцева О.А. Условия формирования химического состава родниковых вод на территории Москвы и прогноз его изменения под влиянием техногенной нагрузки. Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. М.: МГРИ, 2004. 23 с.
11. Лубкова Т.Н., Липатникова О.А., Филатова О.Р., Балыкова И.В. Рентгенофлуоресцентный анализ сульфат-иона в водных растворах по методу высушенной капли с использованием портативного спектрометра // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4, Геология. 2022. № 2. С. 59–67.
12. Майджи О.В., Бухарова А.Р. Ландшафтный парк усадьбы Горенки // Вест. Рос. гос. аграрного заочного ун-та. 2011. № 11. С. 43–48.
13. Новиков А.В., Сумарукова О.В., Ширяева М.А. Аспекты управления экологической безопасностью на водосборе реки Пехорка // Материалы Всерос. науч.-практ. конф. "Экология. Риск. Безопасность". Курган, 2020. С. 121–124.
14. Официальный сайт Администрации Городского округа Балашиха <http://www.balashiha.ru/> (дата обращения: 22.10.2021)
15. Официальный сайт Правительства Московской области <https://mosreg.ru/> (дата обращения: 22.10.2021)
16. Официальный сайт Регионального информационного агентства Московской области РИАМО. <https://riamo.ru/> (дата обращения: 04.09.2021)
17. Питьева К.Е. Пояснительная записка к карте районирования по условиям формирования химического состава грунтовых вод Нечерноземной зоны РСФСР (за исключением горной части Урала и Калининградской области). Масштаб 1:500 000. М.: МГУ, 1983. 44 с.
18. Позднякова И.А., Кожеевникова И.А., Костинова И.А., Томс Л.С. Оценка условий взаимосвязи водонос-

- ных горизонтов на основе крупномасштабного картирования геологического строения и гидро-геологических условий г. Москвы // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. 2012. № 6. С. 527–539.
19. Программный пакет The Geochemist's Workbench (GWB). <https://www.gwb.com> (дата обращения: 3.06.2021)
20. Савенко А.В., Савенко В.С., Покровский О.С. Микроэлементы в водах родников Москвы // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4, Геология. 2020. № 1. С. 69–80.
21. СанПиН 1.2.3685-21. Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания (Зарегистрировано в Минюсте России 29.01.2021 № 62296). Электронный фонд правовой и нормативно-технической документации. <https://docs.cntd.ru/document/573500115> (дата обращения: 22.01.2022)
22. Фисун Н.В. Экологический потенциал эколого-гидрогеологических систем в зоне влияния Кучинского полигона твердых бытовых отходов (Московская область) // Изв. вузов. Геология и разведка. 2018. № 3. С. 58–64.
23. Шварцев С.Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. М.: Недра, 1998. 367 с.
24. Швец В.М., Лисенков А.Б., Попов Е.В. Родники Москвы. М.: Науч. мир, 2002. 160 с.
25. Guidelines for drinking-water quality: 4th ed. Geneva: World Health Organization, 2017. 564 p.
26. Piper A.M. A graphic procedure in the geochemical interpretation of water-analyses // Transactions Am. Geophys. Union. 1944. V. 25. № 6. P. 914–928.

УДК 574.64 + 574.632

ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ЛАБОРАТОРНЫХ ТЕСТ-ОРГАНИЗМОВ К БИХРОМАТУ КАЛИЯ В ПРИРОДНОЙ ВОДЕ р. МОСКВЫ

© 2024 г. Е. В. Оганесова^{a, b}, Т. А. Самойлова^{a, *}, Е. С. Дмитриева^a, Л. А. Духова^a,
В. В. Трофимова^a, С. Ю. Кладити^a

^aВсероссийский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства и океанографии, Москва, 105187 Россия

^bМосковский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва, 119234 Россия

*e-mail: asamojlova@mail.ru

Поступила в редакцию 28.11.2022 г.

После доработки 03.04.2023 г.

Принята к публикации 01.06.2023 г.

Методом биотестирования исследовали токсичность природной воды, отобранной в р. Москве в точках с разным уровнем антропогенного воздействия во все гидрологические сезоны года. Оценено влияние химического состава природной воды на чувствительность к модельному токсиканту (бихромату калия) для трех лабораторных тест-объектов — одноклеточных водорослей *Scenedesmus quadricauda* (Turh.) Breb., ракообразных *Daphnia magna* Straus и рыб *Poecilia reticulata* Peters. Чувствительность тест-объектов оценивали по величинам полулетальной (для дафний и рыб) и полуэффективной (для водорослей) концентраций модельного токсиканта, полученным с использованием отобранных проб воды в качестве сред для приготовления тестируемых растворов токсиканта. Показано, что в условиях комплексного антропогенного загрязнения, включающего повышение минерализации, чувствительность *Daphnia magna* и *Poecilia reticulata* к стандартному токсиканту в целом оказалась в пределах нормативного диапазона для каждого тест-объекта, а для *Scenedesmus quadricauda* практически все полученные значения полуэффективных концентраций лежат выше нормативного диапазона (чувствительность снижена). Обнаружены статистически значимые корреляции величины полулетальной концентрации для *Daphnia magna* с комплексом взаимосвязанных гидрохимических показателей, включая минерализацию. Наблюдаемые различия в изменении чувствительности тест-объектов под влиянием изменения ионного состава воды может привести к получению завышенных величин предельно-допустимых концентраций, которые устанавливаются с использованием природной воды для водных объектов с учетом их природных особенностей. Результаты исследований могут быть использованы при формировании методических подходов к региональному нормированию.

Ключевые слова: *Scenedesmus quadricauda*, *Daphnia magna*, *Poecilia reticulata*, биотестирование, токсичность, чувствительность тест-организмов, гидрохимический состав, природные воды.

DOI: 10.31857/S0321059624010102 **EDN:** EDKKKC

Один из важнейших методов оценки качества воды рыбохозяйственных водоемов — биотестирование с использованием стандартных тест-объектов. Оценка чувствительности лабораторной культуры тест-организмов к модельному токсиканту — обязательная составляющая подготовки к биотестированию, поскольку позволяет контролировать соблюдение условий проведения биотестирования и обеспечивает воспроизводимость результатов. Для каждого тест-объекта методики биотестирования регламентируют использование стандартных сред для культивирования, имеющих установленный состав или свойства. В особых случаях, например при разработке нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения с учетом природных особенностей водного объекта (ре-

гиональных ПДК), методика предусматривает проведение биотестирования на природной воде данного региона [3]. Химический состав природной воды может значительно отличаться от стандартных лабораторных сред. Широко известно, что на токсичность загрязняющих веществ для гидробионтов могут заметно влиять различные вещества, присутствующие в воде, в том числе растворенное органическое вещество [9, 10, 12], металлы [7, 8, 16, 17], гуминовые кислоты [13].

Цель настоящей работы — установление закономерностей изменения чувствительности лабораторных тест-организмов к модельному токсиканту в природной воде, отобранной в р. Москве в разные сезоны года в точках с разным уровнем антропогенной нагрузки.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Материалом для исследования послужили пробы воды, отобранные в р. Москве в 2021 г.: в период зимней межени (1-й квартал), в период весеннего половодья (2-й квартал), в период летней межени (3-й квартал) и в осенний период до начала процессов льдообразования (4-й квартал). Пробы отбирали на всем протяжении р. Москвы от верховьев (д. Барсуки) до устья (г. Коломна). Схема расположения точек отбора проб приведена на рис. 1. В точках 1, 3–6, 9–11, 13 и 15 отбирали пробы на биотестирование и гидрохимический анализ, в остальных точках проводили только гидрохимические исследования. Краткое описание мест отбора проб на биотестирование дано в табл. 1.

В отобранных пробах определяли ряд гидрохимических показателей, из которых для анализа были выбраны следующие: pH воды; общая жесткость; минерализация; концентрации главных ионов (K, Na, Ca, Mg, Cl, SO₄, HCO₃), кремния, аммонийного азота (N–NH₄), нитритного азота (N–NO₂), нитратного азота (N–NO₃), фосфора фосфатов (P–PO₄), растворенного органического углерода (C_{орг}), органических форм фосфора (P_{орг}), нефтепродуктов и тяжелых металлов (Mn, Cu, Fe). Растворенный органический углерод определяли методом каталитического высокотемпературного сжигания при 680°C на анализаторе “Simadzu TOC–V_{срн}”, нефтепродукты – флуориметрическим методом на анализаторе жидкости “Флюорат 02–3М”, тяжелые металлы – атомно-абсорбционным методом на спектрометре “Квант-Z. ЭТА”. Содержание главных ионов определяли методом капиллярного электрофореза на приборе “Капель-104Т”, анализ биогенных элементов выполняли спектрофотометрическими методами.

Используемые в работе тест-объекты – одноклеточные водоросли *Scenedesmus quadricauda* (Turh.) Breb., ракообразные *Daphnia magna* Straus и аквариумные рыбы *Poecilia reticulata* Peters – широко используются в экологической токсикологии, в том числе при разработке нормативов качества воды для водных объектов рыбохозяйственного значения. Оценку острой токсично-

сти проб воды по выживаемости дафний и рыб за 96 ч и росту численности водорослей за 72 ч проводили методом биотестирования [4]. За критерий наличия острой токсичности в пробе принято снижение исследуемого показателя на ≥50% относительно контроля.

Таблица 1. Точки отбора проб воды в р. Москве (г. Москва и Московская обл.) в 2021 г. (“+” – проведен отбор проб на биотестирование и гидрохимический анализ; в точках 2, 7, 8, 12 и 14 проводили только гидрохимические исследования)

Точки отбора проб	Даты отбора проб				Краткое описание мест отбора проб
	1-й квартал	2-й квартал	3-й квартал	4-й квартал	
1	–	+	+	+	д. Барсуки
3	–	+	–	–	п. Старая Руза
4	–	–	+	+	Русло реки на границе д. Бережки и пос. Дома отдыха Тучково
5	+	–	–	–	г. Звенигород
6	+	+	+	+	с. Петрово-Дальнее
9	–	+	+	+	г. Москва, район Печатники
10	+	+	+	–	г. Москва, Курьяново; вниз по течению от водовыпуска Курьяновских очистных сооружений
11	–	–	+	+	Городской округ Дзержинский
13	+	–	+	+	г. Бронницы, район Москворечье
15	–	–	+	+	Городской округ Коломна

В качестве среды для содержания и культивирования дафний и рыб использовали водопроводную воду, отстоянную в течение 10–14 дней при постоянной аэрации.

Средой для культивирования водорослей служила среда Прата.

Чувствительность дафний и рыб оценивали по величине ЛК₅₀ (полуметальной концентрации) модельного токсиканта бихромата калия (K₂Cr₂O₇), чувствительность водорослей оценивали по величине ЭК₅₀ (полуэффективной концентрации) модельного токсиканта. Нормативный диапазон чувствительности к бихромату

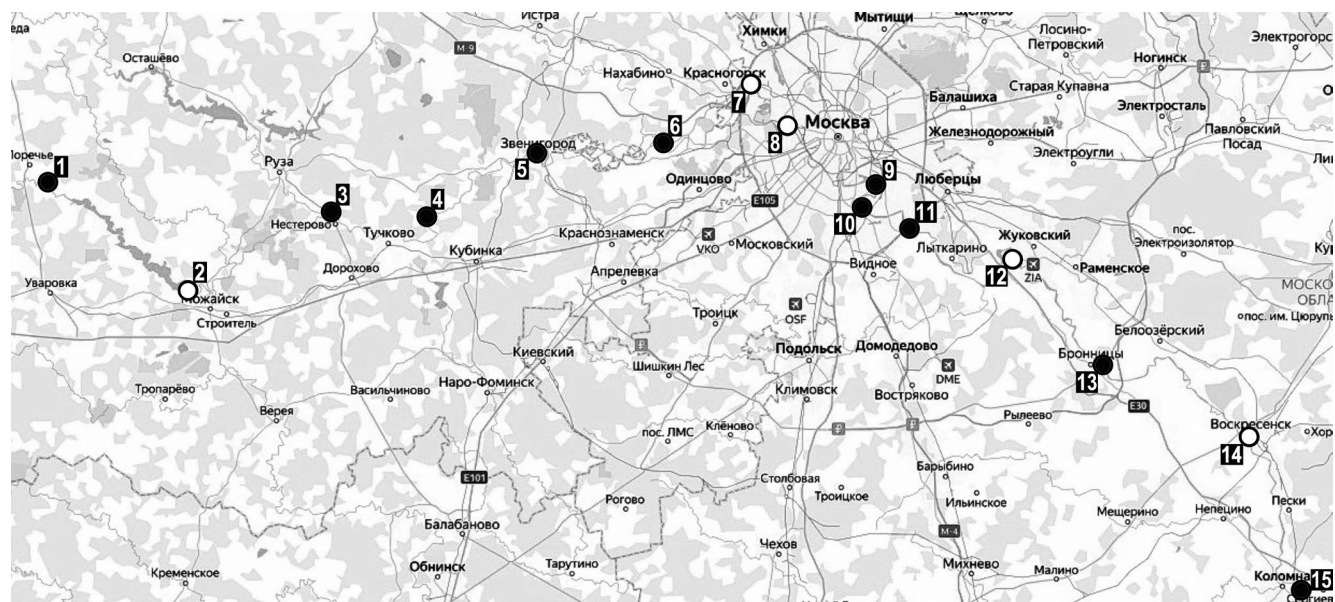


Рис. 1. Картограмма территории расположения точек отбора проб воды в р. Москве (г. Москва и Московская обл.) в 2021 г. Черные кружки – отбор проб на биотестирование и гидрохимический анализ, белые кружки – только гидрохимические исследования.

калия для водорослей составляет 1.3–2.5 мг/дм³ за 48 ч, для дафний 0.9–2.5 мг/дм³ за 24 ч и для рыб 106.0–175.0 мг/дм³ за 24 ч [4].

Чувствительность тест-объектов определяли с использованием отобранных проб воды в качестве сред для приготовления тестируемых растворов токсиканта; параллельно определяли чувствительность тест-объектов с использованием стандартных сред в соответствии с принятой методикой [4].

Для оценки чувствительности дафний исследовали действие бихромата калия в концентрациях 1, 2 и 3 мг/дм³. В опытах использовали стеклянные стаканы объемом 100 мл, в которые помещали по 10 рачков. Повторность в опыте и контроле была трехкратная. Длительность эксперимента составляла 24 ч. В эксперименте рачков не кормили.

Для оценки чувствительности рыб исследовали действие бихромата калия в концентрациях 50, 100, 150, 200, 250 и 300 мг/дм³. В опытах использовали стеклянные стаканы объемом 5 дм³, в которые помещали по 10 особей. Повторность в опыте и контроле была трехкратная. Длительность эксперимента составляла 24 ч. В эксперименте рыб не кормили.

Для оценки чувствительности водорослей исследовали действие бихромата калия в концентрациях 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0 мг/дм³. В опытах использовали колбы объемом 100 мл (рабочий объем 50 мл). Повторность в опыте и контроле была трехкратная. Длительность эксперимента составляла 48 ч. Численность клеток водорослей определяли по флуоресценции хлорофилла с помощью флуориметра “Флуорат 02–3М”. В качестве дополнительного показателя состояния популяции микроводорослей вычисляли среднюю логарифмическую скорость роста за 3 сут [2] как отношение разности логарифмов численностей клеток в начале и конце экспозиции к длительности экспозиции (сут):

$$\mu_{i-j} = \frac{\ln X_j - \ln X_i}{t_j - t_i}, \quad (1)$$

μ – средняя скорость роста от момента времени t_i до момента t_j ; X_i – численность клеток в момент t_j ; X_i – численность клеток в момент t_i .

Обработку данных проводили в статистической среде *R* [14], в том числе с помощью библиотеки *drc* (версия 3.0–1), предназначенной для анализа зависимостей доза–эффект [15]. Для расчета величины LK_{50} выбрана логнормальная регрессионная модель с двумя параметрами (верхняя и нижняя асимптоты равны 1 и 0 соответственно):

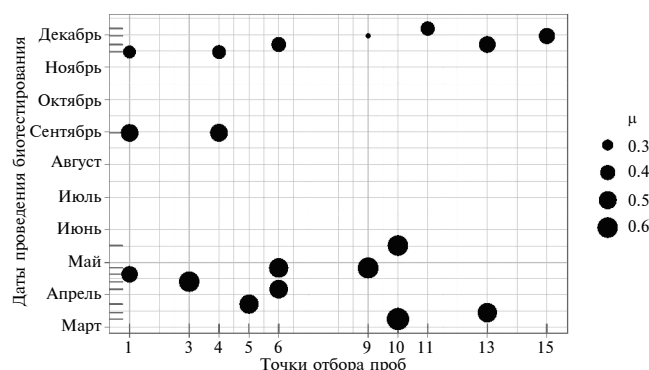


Рис. 2. Пространственная и сезонная изменчивость средней логарифмической скорости роста водорослей μ в исследованных пробах воды.

$$f(x) = \Phi \{b(\log(x) - \log(e))\}. \quad (2)$$

Для расчета полуэффективной концентрации ($ЭК_{50}$) выбрана логнормальная регрессионная модель с тремя параметрами (нижняя асимптота принята равной нулю):

$$f(x) = d\Phi \{b(\log(x) - \log(e))\}. \quad (3)$$

В формулах (2) и (3) Φ — кумулятивная функция плотности для стандартного нормального распределения, e — определяет положение точки перегиба сигмоидной кривой и соответствует $ЛК_{50}$ или $ЭК_{50}$, b — коэффициент угла наклона в области точки перегиба, d — верхняя асимптота сигмоидной кривой.

Наличие статистической связи между изучаемыми показателями оценивали с помощью ранговой корреляции (Спирмена).

Следует отметить, что жесткость и минерализацию рассчитывали с использованием концентраций главных ионов. Поскольку эти данные расчетные и не являются статистически независимыми, при анализе корреляционных связей гидрохимических показателей в качестве поправки на множественные сравнения был принят уровень значимости 0.001 вместо общепринятого 0.05.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Биотестирование проб воды на *Daphnia magna* показало, что во всех исследованных пробах выживаемость рачков за 96 ч составила 100%, кроме единственного отклонения — в точке 10 в 1-м квартале

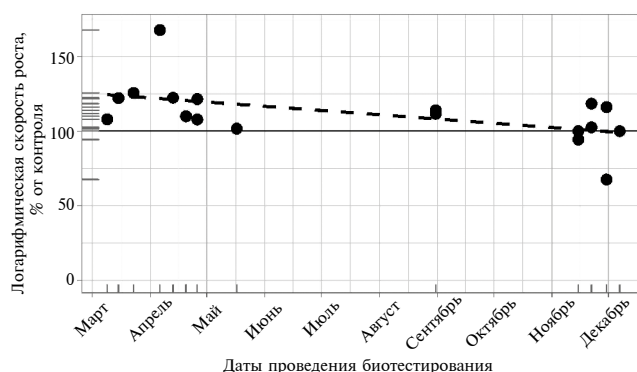


Рис. 3. Сезонная изменчивость относительной скорости роста водорослей в исследованных пробах воды (пунктир — линейная тенденция, горизонтальная линия — уровень контроля).

гибель дафний составила 17%. Точка 10 находится по течению ниже сброса очищенных сточных вод Курьяновских очистных сооружений.

Таким образом, во всех исследованных пробах не выявлена острая токсичность для *Daphnia magna*.

На рыбах *Poecilia reticulata* проводили биотестирование проб воды, отобранных в точке 10 в 1-м, 2-м и 3-м кварталах. Во всех исследованных пробах острая токсичность для рыб не выявлена.

Биотестирование проб воды на *Scenedesmus quadricauda* показало, что в течение года менялась средняя логарифмическая скорость роста водорослей μ (1): наибольшая наблюдалась весной (рис. 2). Коэффициент корреляции Спирмена между скоростью роста и датой эксперимента равен -0.77 , и эта связь статистически значима ($p < 0.001$). В контрольных культурах (в среде Прата) наблюдалась подобная корреляция, но более слабая и статистически незначимая — коэффициент корреляции равен -0.50 ($p = 0.083$).

Пространственная изменчивость скорости роста практически отсутствовала, коэффициент корреляции между скоростью роста и положением точки отбора равен 0.16 ($p = 0.529$).

Средняя логарифмическая скорость роста почти во всех пробах была выше, чем в контроле

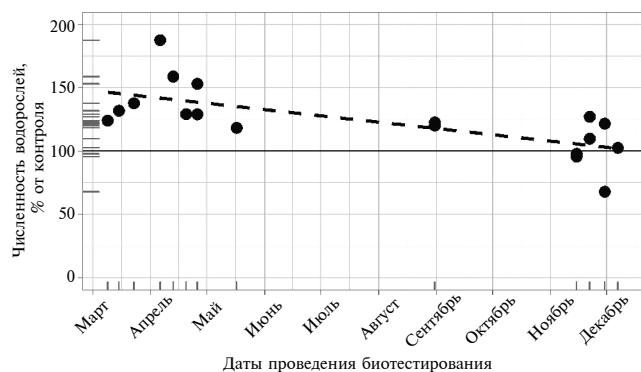


Рис. 4. Численность водорослей, достигнутая за 72 ч, в исследованных пробах воды. Пунктир – линейная тенденция, горизонтальная линия – уровень контроля.

(рис. 3), что, очевидно, объясняется более высоким содержанием биогенных элементов в природной воде по сравнению со средой Прата. Относительная скорость роста (выраженная в долях от контроля (%)) также демонстрирует статистически значимую сезонность – коэффициент корреляции равен -0.59 ($p = 0.010$). Для двух проб наблюдали заметно отклоняющиеся значения – это повышенная скорость роста в точке 6 весной и низкая скорость роста в точке 9 осенью.

Вследствие повышенной скорости роста численность водорослей через 72 ч эксперимента также оказалась выше, чем в контроле, практически во всех пробах (рис. 4). Эффект стимуляции осенью был ниже, чем весной. Единственный случай угнетения роста водорослей – это точка 9 осенью, где численность была ниже, чем в контроле, на 32%.

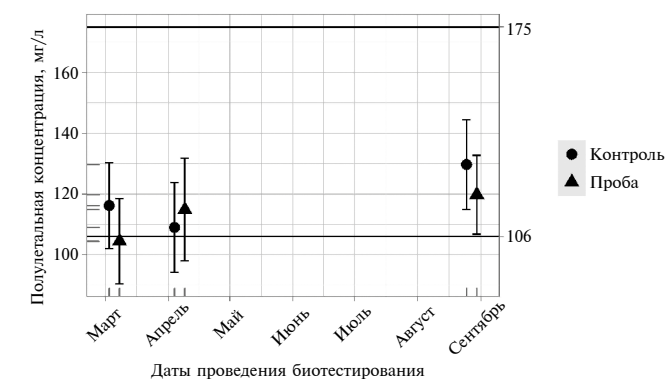
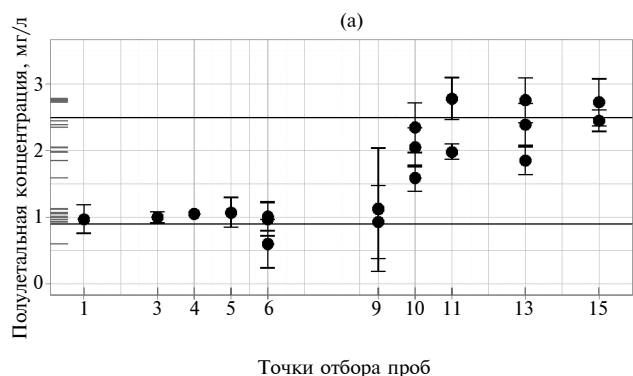


Рис. 6. Полулетальные концентрации бихромата калия для *Poecilia reticulata* за 24 ч в точке 10 (“усы” – доверительный интервал LK_{50}).

Таким образом, во всех исследованных пробах не выявлена острая токсичность для *Scenedesmus quadricauda*.

Чувствительность *Daphnia magna* к стандартному токсиканту в целом оказалась в пределах нормативного диапазона чувствительности для данного тест-объекта – в 16 пробах из 24 значения LK_{50} (24 ч) – 0.9 – 2.5 , в трех пробах >2.5 и в пяти пробах <0.9 мг/дм³. В четырех из них во всем исследованном диапазоне концентраций модельного токсиканта наблюдалась полная гибель рачков и вычислить точное значение LK_{50} было невозможно, однако очевидно, что оно значительно <1 мг/дм³. Эти пробы были отобраны в точках 1 (в апреле и ноябре), 4 (в ноябре) и 6 (в августе).

Во все сезоны года значения LK_{50} для дафний демонстрируют тенденцию к увеличению

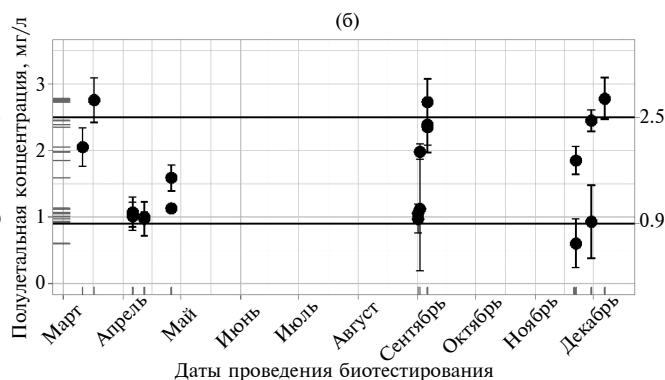


Рис. 5. Пространственная (а) и сезонная (б) изменчивость полулетальной концентрации бихромата калия для *Daphnia magna* за 24 ч (“усы” – доверительный интервал LK_{50}).

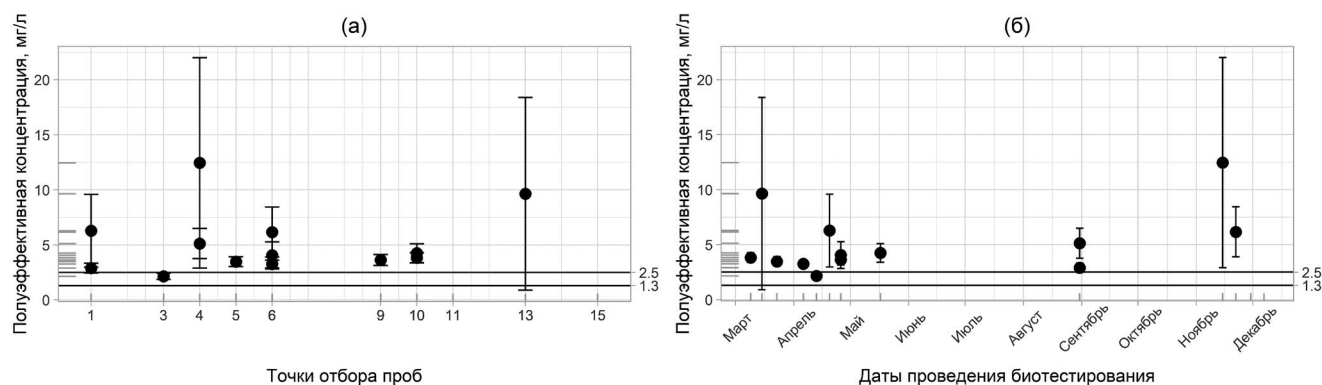


Рис. 7. Пространственная (а) и сезонная (б) изменчивость полуэффективной концентрации бихромата калия для *Scenedesmus quadricauda* за 48 ч (“усы” – доверительный интервал ЭК₅₀).

в пробах со станций 10–15 – эти точки находятся по течению ниже Курьяновских очистных сооружений (рис. 5). Выявлена статистически значимая корреляция между ЛК₅₀ и положением точки отбора, коэффициент корреляции равен 0.84, $p < 0.001$.

Сезонная изменчивость величин ЛК₅₀ для дафний не выявлена: коэффициент корреляции с датой биотестирования равен 0.16, $p = 0.504$.

Чувствительность *Poecilia reticulata* к стандартному токсиканту, оцененная в пробах воды из точки 10 в 1-м, 2-м и 3-м кварталах, представлена на рис. 6. Значения ЛК₅₀ (24 ч) практически находятся в пределах нормативного диапазона данного тест-объекта (106–175 мг/дм³).

Исследование чувствительности *Scenedesmus quadricauda* к стандартному токсиканту показало, что практически все полученные значения ЭК₅₀ (48 ч) лежат выше верхней границы нормативного диапазона чувствительности данного тест-объекта (рис. 7). Только в одной из всех исследованных проб чувствительность оказалась в пределах 1.3–2.5 мг/дм³. В нескольких пробах было невозможно определить точно величину ЭК₅₀, поскольку в исследованном диапазоне концентраций бихромата калия не наблюдали угнетения роста водорослей. Следовательно, ЭК₅₀ значительно > 3 мг/дм³ (таких проб было 5). Кроме того, в некоторых пробах при достаточно больших значениях ЭК₅₀ их доверительные интервалы были очень велики также по причине незначительного реагирования на токсикант в исследованном диапазоне концентраций.

Для ЭК₅₀ не выявлены ни пространственная, ни сезонная корреляция, соответствующие коэффициенты корреляции равны 0.20 ($p = 0.519$) и 0.28 ($p = 0.348$). Вместе с тем есть данные, показывающие, что эффект от воздействия бихромата калия на культуру *S. quadricauda* зависит от сезона – наибольшая чувствительность наблюдается в зимний период [1]. Таким образом, в рамках данного исследования показатель ЭК₅₀ оказался неинформативным для выявления тенденций из-за низкой точности определения, связанной с непопаданием его величин в выбранный диапазон концентраций модельного токсиканта.

Анализ гидрохимических показателей вод р. Москвы, измеряемых на протяжении 2021 г. в исследованных точках, показал, что в целом состав воды качественно меняется в пределах г. Москвы после Курьяновских очистных сооружений. Повышается содержание минеральных форм азота и фосфора, причем концентрации фосфора фосфатов, аммонийного и нитритного азота $>$ ПДК во все сезоны года. Органические формы фосфора также повышаются после Курьяновских очистных сооружений. Повышаются общая минерализация, жесткость воды, содержание в воде основных ионов – Na, K, хлоридов и сульфатов, при этом концентрация ионов кальция не меняется.

Концентрации тяжелых металлов (Mn, Cu и Fe) незначительно меняются в пространстве. При этом содержание Cu почти везде немного $>$ ПДК, содержание Mn $>$ ПДК в несколько раз, а содержание Fe было $\leq$ ПДК, за исключением периода весеннего половодья.

Таблица 2. Диапазоны изменений гидрохимических показателей в р. Москве в 2021 г.

Показатель	Концентрация, мг/дм ³
Na	2.75–143.03
Cl	2.7–293.9
K	1.60–11.61
P–PO ₄	0.019–2.11
N–NO ₂	0.001–1.979
SO ₄	5.11–60.04
N–NO ₃	0.11–6.4
Минерализация	115.6–819.7
N–NH ₄	0.004–4.814
Mg	4.34–1.95
Нефтепродукты	0.006–0.21
P _{орг}	0.04–2.13
Ca	19.4–95.4
C _{орг}	5.8–24.0
Si	0.10–7.1
Mn	0.0011–1.3
HCO ₃	79.6–386.9
Cu	0.001–0.005
Fe	0.004–0.31

Таблица 3. Корреляция полулетальной концентрации бихромата калия для *Daphnia magna* за 24 ч с гидрохимическими показателями

Показатель	Коэффициент корреляции Спирмена	<i>p</i>
N–NO ₂	0.78	< 0.0001
Cl	0.77	< 0.0001
K	0.77	< 0.0001
Na	0.77	< 0.0001
P–PO ₄	0.76	< 0.0001
SO ₄	0.76	0.0001
N–NO ₃	0.75	0.0002
Минерализация	0.71	0.0005
Mg	0.67	0.0011
N–NH ₄	0.64	0.0024
P _{орг}	0.62	0.0036
Жесткость	0.57	0.0082
Нефтепродукты	0.47	0.0350
Ca	0.47	0.0345
Cu	0.31	0.1880
Mn	0.26	0.2692
C _{орг}	0.24	0.2999
Si	0.19	0.4147
HCO ₃	0.08	0.7359
Fe	–0.39	0.0866
pH	–0.42	0.0867

Таблица 4. Корреляция полуэффективной концентрации бихромата калия для *Scenedesmus quadricauda* за 48 ч с гидрохимическими показателями

Показатель	Коэффициент корреляции Спирмена	<i>p</i>
Mn	0.38	0.2024
P–PO ₄	0.31	0.3103
SO ₄	0.29	0.3436
K	0.29	0.3341
N–NO ₂	0.23	0.4587
P _{орг}	0.23	0.4580
Si	0.22	0.4757
N–NO ₃	0.21	0.4935
pH	0.19	0.6076
Cl	0.14	0.6560
Cu	0.13	0.6672
Fe	0.07	0.8233
Нефтепродукты	0.05	0.8722
N–NH ₄	–0.01	0.9783
Минерализация	–0.01	0.9928
Na	–0.01	0.9783
Mg	–0.02	0.9494
HCO ₃	–0.02	0.9639
Жесткость	–0.04	0.9006
Ca	–0.06	0.8490
C _{орг}	–0.26	0.3988

Содержание в воде нефтепродуктов – одного из главных компонентов антропогенного загрязнения – увеличивалось в пределах г. Москвы во все сезоны года.

Жесткость воды варьировала в пределах 1.32–6.19°Ж; диапазон pH составлял 6.7–8.6.

Исследование влияния химического состава вод р. Москвы в 2021 г. на чувствительность тест-объектов к бихромату калия показало значительную корреляцию с некоторыми гидрохимическими показателями. Диапазоны изменений гидрохимических показателей в р. Москве в 2021 г. приведены в табл. 2.

В табл. 3–5 представлены результаты оценки корреляционной связи показателей чувствительности дафний и водорослей (ЛК₅₀ и ЭК₅₀) с гидрохимическими параметрами воды.

Обнаружены статистически значимые корреляции ЛК₅₀ бихромата калия для дафний с мине-

Таблица 5. Корреляция отклонения численности *Scenedesmus quadricauda* от контроля за 72 ч биотестирования с гидрохимическими показателями

Показатель	Коэффициент корреляции Спирмена	<i>p</i>
pH	0.62	0.0136
Mn	0.39	0.1095
SO ₄	0.24	0.3308
Mg	0.15	0.5467
Жесткость	0.14	0.5669
Минерализация	0.11	0.6683
Ca	0.09	0.7357
K	0.08	0.7544
Cu	0.06	0.8229
HCO ₃	0.06	0.8050
Нефтепродукты	0.01	0.9805
Cl	0.01	0.9606
N–NO ₂	0	0.9902
P _{орг}	0	0.9935
N–NH ₄	–0.04	0.8772
Na	–0.06	0.8114
P–PO ₄	–0.08	0.7476
N–NO ₃	–0.13	0.6091
Si	–0.15	0.5445
Fe	–0.26	0.3028
C _{орг}	–0.56	0.0148

рализацией и входящими в нее ионами (K, Na, Ca, Mg, Cl, SO₄, HCO₃), а также неорганическими формами азота и фосфора (N–NH₄, N–NO₂, N–NO₃, P–PO₄). С тяжелыми металлами (Mn, Cu, Fe) корреляции слабые и статистически незначимые, причем с Fe корреляция отрицательная, как с pH.

Корреляции ЭК₅₀ бихромата калия для водорослей с гидрохимическими показателями достаточно слабые (≤ 0.38) и статистически незначимы. Также не подтвердилось предположение о связи стимуляции роста водорослей с концентрацией биогенных элементов – все корреляции этого параметра с гидрохимическими показателями статистически незначимы. По-видимому, более значительную роль здесь играет сезонность роста культуры водорослей, нежели химический состав воды.

Выделить наиболее влиятельный фактор, связанный с чувствительностью дафний, статистическими методами невозможно в рамках данно-

го исследования в связи с тем, что наблюдаемое загрязнение воды – комплексное и его компоненты сильно скоррелированы между собой. Курьяновские очистные сооружения сбрасывают в р. Москву (точка 10) воды с повышенной минерализацией и значительным увеличением содержания минеральных форм азота.

ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящее время накоплен большой массив данных, свидетельствующий о том, что токсичность загрязняющих веществ зависит не только от их концентрации в воде, но также от присутствия в воде других веществ; жесткость – один из основных факторов, влияющих на токсичность загрязняющих веществ для гидробионтов [5, 9, 10, 12].

Уменьшение токсичности загрязняющих веществ при повышении жесткости воды может определяться как химическим механизмом (снижением концентрации токсичных веществ вследствие комплексообразования и процессов сорбции), так и биологическими факторами (биодоступностью, бионакоплением, ролью кальция в регуляции процессов проницаемости клеточных мембран).

Состав природных вод может оказывать серьезное влияние на форму нахождения в воде Сг, который использовали в качестве стандартного токсиканта; при этом известно, что токсичность разных форм Сг для гидробионтов различна [11].

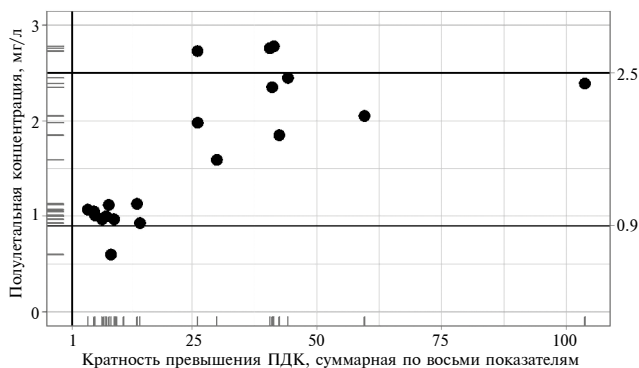


Рис. 8. Соотношение полулетальной концентрации бихромата калия для *Daphnia magna* за 24 ч с суммарной по восьми показателям кратностью превышения ПДК.

Лабораторная вода для культивирования дафний и оценки их чувствительности к бихромату калия в стандартных условиях имеет жесткость 3.0–6.5°Ж – оптимальную для жизнедеятельности дафний [3]. Жесткость воды в исследованных пробах соответствовала этому диапазону с несколькими отклонениями в сторону низких значений (до 1.3°Ж). Поэтому в данном исследовании чувствительность дафний к стандартному токсиканту в целом оказалась в пределах нормативного диапазона. Для водорослей чувствительность к стандартному токсиканту определяют в среде Прата (табл. 6), где минерализация и жесткость практически отсутствуют, поэтому в природной воде с относительно высокой жесткостью значения ЭК₅₀ бихромата калия оказались существенно выше верхней границы нормативного диапазона чувствительности этого тест-объекта.

По химическому составу воды р. Москвы относятся к гидрокарбонатному классу и кальциевой группе. Однако от истока к устью происходит изменение гидрохимического облика реки в сторону значительного увеличения содержания главных ионов и биогенных элементов [6].

Таблица 6. Состав питательной среды Прата

Компоненты среды	Концентрация в среде, г/дм ³
KNO ₃	0.1
MgSO ₄ ·7H ₂ O	0.01
K ₂ HPO ₄ ·3H ₂ O	0.01
FeCl ₃ ·6H ₂ O	0.001

Превышения ПДК хотя бы по одному из исследованных показателей наблюдались во всех пробах на протяжении года, но в пределах города эти превышения были в несколько раз больше. При этом исследования на тест-объектах показали отсутствие острой токсичности во всех пробах. Таким образом, при данном уровне загрязнения оценка острой токсичности в кратковременных тестах – недостаточно чувствительный метод определения загрязнения, поскольку ПДК разрабатывают на основе длительного исследования, когда недействующие концентрации, как правило, в несколько раз ниже.

Чувствительность дафний к модельному токсиканту сохранялась в пределах норматив-

ного диапазона даже при значительном превышении ПДК по нескольким показателям. На рис. 8 представлено соотношение полулетальной концентрации бихромата калия для дафний с суммарной по восьми показателям (минеральным формам азота и фосфора (N–NH₄, N–NO₂, N–NO₃, P–PO₄), нефтепродуктам, Cu, Fe и Mn) кратностью превышения ПДК. Наблюдается тенденция снижения чувствительности тест-объекта (повышение ЛК50) в более загрязненных пробах (коэффициент корреляции 0.72, $p = 0.0004$). Вероятно, это связано с тем, что в характеристику загрязненности (сумма превышений ПДК) вошли показатели, коррелирующие с минерализацией и жесткостью, которые снижают токсичность загрязняющих веществ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В условиях комплексного антропогенного загрязнения, включающего в себя повышение минерализации, токсичность модельного токсиканта (которая интерпретируется как чувствительность тест-объекта) оказалась снижена, несмотря на совместное действие нескольких загрязнителей.

Этот факт необходимо учитывать при разработке нормативов качества воды для условий, отличающихся от стандартных. Например, при разработке региональных ПДК используют природную воду, считающуюся условно чистой, которая может влиять на чувствительность тест-объектов за счет таких параметров, как pH, жесткость, минерализация и др. В случае снижения чувствительности будет получена завышенная величина ПДК. Повышенная минерализация маскирует токсичность загрязняющего вещества, что может привести к накоплению вещества в среде обитания гидробионтов с последующим переходом его в доступную форму при изменении условий среды. Федеральные нормативы ПДК, разработанные для стандартных условий, учитывают различные величины минерализации, включая почти нулевую в средах для водорослей, поэтому они более жесткие.

Полученные данные вызывают вопрос об экологической обоснованности региональных ПДК и целесообразности их разработки.

Как минимум в ходе таких исследований необходимо уделять особое внимание контролю чувствительности тест-объектов к стандартному токсиканту параллельно в лабораторной и в природной воде.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Артюхова В.И., Дмитриева А.Г., Филенко О.Ф., Чжао И. Изменение динамики роста культуры и размеров клеток *Scenedesmus quadricauda* (Turp.) Breb. при действии бихромата калия // Изв. РАН. Сер. биологическая. 1997. № 3. С. 280–286.
2. ГОСТ 32293–2013 Методы испытаний химической продукции, представляющей опасность для окружающей среды. Испытание водорослей и цианобактерий на задержку роста (OECD, Test No. 201, IDT). М.: Стандартинформ, 2015. 24 с.
3. Методические указания по разработке нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов ПДК вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения. Утв. приказом Росрыболовства № 695 от 04.08.2009 г.
4. Руководство по определению методом биотестирования токсичности вод, донных отложений, загрязняющих веществ и буровых растворов. М.: РЭФИА, НИА-Природа, 2002. 132 с.
5. Чалова И.В., Флеров Б.А. Влияние жесткости воды на хроническую токсичность смеси загрязняющих веществ для *Ceriodaphnia affinis* Lill. (Crustacea, Cladocera) // Тр. Ин-та биол. внутр. вод РАН. 2017. № 77. № 80. С. 143–148.
6. Яшин И.М., Васенев И.И., Гареева И.Е., Черников В.А. Экологический мониторинг вод Москвы-реки в столичном мегаполисе // Изв. ТСХА. 2015. Вып. 5. С. 8–23.
7. Deleebeeck N.M.E., De Laender F., Chepurnov V.A., Vyverman W., Janssen C.R., De Schamphelaere K.A.C. A single bioavailability model can accurately predict Ni toxicity to green microalgae in soft and hard surface waters // Water Res. 2009. V. 43. № 7. P. 1935–1947.
8. Deleebeeck N.M.E., Muyssen B.T.A., De Laender F., Janssen C.R., De Schamphelaere K.A.C. Comparison of nickel toxicity to cladocerans in soft versus hard surface waters // Aquatic Toxicol. 2007. V. 84. № 2. P. 223–235.
9. Gensemer R.W., Gondek J.C., Rodriguez P.H., Arbilda J.J., Stubblefield W.A., Cardwell A.S., Santore R.C., Ryan A.C., Adams W.J., Nordheim E. Evaluating the effects of pH, hardness, and dissolved organic carbon on the toxicity of aluminum to freshwater aquatic organisms under circumneutral conditions // Environ. Toxicol. Chem. 2018. V. 37. № 1. P. 49–60.
10. Hoppe S., Sundbom M., Borg H., Breitholtz M. Predictions of Cu toxicity in three aquatic species using bioavailability tools in four Swedish soft freshwaters // Environ. Sci. Eur. 2015. V. 27. № 1. P. 25.
11. Jop K.M., Parkerton T.F., Rodgers J.H., Dickson K.L. Comparative toxicity and speciation of two hexavalent chromium salts in acute toxicity tests // Environ. Toxicol. Chem. 1987. V. 6. P. 697–703.
12. Källqvist T. Effect of water hardness on the toxicity of cadmium to the green alga *Pseudokirchneriella subcapitata* in an artificial growth medium and nutrient-spiked natural lake waters // J. Toxicol. Environ. Health. Pt A. 2009. V. 72. № 3–4. P. 277–283.
13. Oikari A., Kukkonen J., Virtanen V. Acute toxicity of chemicals to *Daphnia magna* in humic waters // Sci. Total Environ. 1992. V. 117–118. P. 367.
14. R Core Team. R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing. Vienna, 2020. <https://www.R-project.org/>
15. Ritz C., Baty F., Streibig J.C., Gerhard D. Dose-response analysis using R // PLoS One. 2015. V. 10. № 12. e0146021. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0146021>
16. Venkat A., Amerson A.L., Bielmyer-Fraser G.K. Influence of water hardness on accumulation and effects of silver in the green alga, *Raphidocelis subcapitata* // Georgia J. Sci. 2016. V. 74. № 2. P. 11.
17. Yim J.H., Kim K.W., Kim S.D. Effect of hardness on acute toxicity of metal mixtures using *Daphnia magna*: Prediction of acid mine drainage toxicity // J. Hazard. Mater. 2006. V. 138. № 1. P. 16–28.

УДК 574.5:550.47:582.262.3:582.263

ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ВОДОРΟΣЛЕЙ РОДА *Spirogyra*
(*Zygnematophyceae*, *Charophyta*) ЛИТОРАЛИ оз. БАЙКАЛ© 2024 г. Н. Н. Куликова^а, *, Е. П. Чебыкин^а, Е. А. Волкова^а, О. А. Тимошкин^а, А. Н. Сутурин^а^аЛимнологический институт Сибирского отделения РАН, Иркутск, 664033 Россия

*e-mail: kulikova@lin.irk.ru

Поступила в редакцию 23.05.2022 г.

После доработки 08.02.2023 г.

Принята к публикации 01.06.2023 г.

Методом ИСП-МС определен элементный состав байкальских бентосных водорослей и водорослей рода *Spirogyra*, массовая вегетация которых отмечена в последнее десятилетие в литорали оз. Байкал. В составе бентосного морфотипа спирогиры, доминирующей на участках каменистой литорали (*Spirogyra* “morphotype 1”), — следующее распределение элементов: $\text{Na} \sim \text{K} \sim \text{Ca} \sim \text{S} \sim \text{Ba} > \text{Mg} \geq \text{P} > \text{Mn} \geq \text{Cl}$; в составе неприкрепленных ко дну *Spirogyra* spp. из притоков, неглубоких бухт и заливов с мягкими донными грунтами: $\text{Na} > \text{K} \geq \text{Ca} \sim \text{S} \sim \text{P} \sim \text{Ba} \geq \text{Mg}$, $\text{Cl} > \text{Mn}$. Водоросли рода *Spirogyra* отличаются по элементному составу от байкальских бентосных водорослей более высоким содержанием Li, Na, Mn, Ba и нетипичным соотношением концентраций элементов: $\text{Na} > \text{P}$, $\text{Na} \geq \text{K}$ и Ca , $\text{Mn} > \text{Fe}$, $\text{Ba} \sim \text{Ca}$ и S , $\text{Ba} > \text{Sr}$. Максимальное суммарное содержание (ΣC) всех определяемых элементов, $\Sigma\text{C Na Mg P S Cl Ca Li Al Si Mn Zn Ba}$, $\Sigma\text{C Na Cl P Mn}$ характерны для *Spirogyra* “morphotype 1”, доминирующей на участках литорали, расположенных возле наиболее мощных источников хозяйственно-бытовых стоков. К таким источникам приурочен массовый рост и других видов спирогиры, накапливающих больше, чем *Spirogyra* “morphotype 1”, Li, Na, Cl, Br.

Ключевые слова: оз. Байкал, хозяйственно-бытовые сточные воды, *Spirogyra* “morphotype 1”, *Spirogyra* spp., байкальские бентосные водоросли, химический элементный состав.

DOI: 10.31857/S0321059624010113 **EDN:** EDIOSU

Нитчатые водоросли рода *Spirogyra* Link., 1820 распространены во всех климатических зонах, растут в реках и старицах рек, водохранилищах, озерах, прудах, болотах, развиваются в пресных и солоноватых водах [26]. В оз. Байкал водоросли рода *Spirogyra* в небольших количествах отмечены в разные годы XX в. в зарослях высших водных растений в прибрежно-соровой зоне: в Истокском соре, в бухтах Анге, Загли и Хорин-Ирги, в Посольском соре, на Ангаро-Кичерском мелководье и соре, в дельте р. Селенги, в бухтах Дагарской и Сеногде, у о. Лиственничного, в приустьевых пространствах рек Тыи, Курлы, Тошки [8, 12, 13, 22, 24, 33]. Водоросли рода *Spirogyra* типичны для альгофлоры холодных и термальных минеральных источников Прибайкалья, минерализация воды в которых — 0.12–0.27, 2.7–3.4 г/л [28]. С 2008 г. постоянное присутствие небольшого количества спирогиры

наблюдалось в истоке р. Ангары. В 2009 г. нити неприкрепленных морфотипов спирогиры были обнаружены в притоках бух. Большие Коты [30]. В толще воды литорали открытых побережий Байкала незначительное количество спирогиры зафиксировано в 1976 и 1982 гг. в районе сброса промышленных сточных вод Байкальского целлюлозно-бумажного комбината (БЦБК) [11].

Нехарактерная для Байкала массовая вегетация бентосной спирогиры (позднее обозначенной как *Spirogyra* “morphotype 1” [43]) установлена с 2011–2012 гг. в мелководной зоне зал. Лиственничного и бух. Большие Коты [14, 30]. Именно этот бентосный морфотип спирогиры доминирует на значительной части мелководной зоны озера [42, 43]. Массовое цветение водорослей этого рода и прежде всего бентосного морфотипа приурочено к участкам литорали, сопряженным с населенными пунктами и центрами сезонной рекреации [36, 42, 44]. Такие территории из-за резко возросшего потока туристов (~3 млн в год только зарегистрированных) [9] стали значи-

¹ Работа выполнена в рамках госбюджетных тем 0279–2021–0008 и 0279–2021–0007. Н. Н. Куликова и Е. П. Чебыкин внесли равный вклад в данную работу.

тельным источником загрязнения прибрежных вод. Загрязняющими веществами (сульфатами, хлоридами, нитратами, аммиачным азотом, фосфатами и т. д., ~400–500 т в год) насыщены хозяйственно-бытовые сточные воды очистных сооружений городов и поселков, расположенных на площади водосбора озера [9]. Биологическое и химическое загрязнение прибрежной зоны происходит и в результате бесконтрольного поверхностного стока талых, дождевых, речных и паводковых вод, а также их инфильтрации через почвенно-грунтовый покров в прибайкаль-

ских населенных пунктах и центрах рекреации в грунтовые воды, гидравлически связанные с озером. Комплексные исследования на территории пос. Листвянка и в зал. Лиственничном показали, что поверхностные и грунтовые воды, поступающие в залив, загрязнены фекальными микроорганизмами и обогащены растворенными соединениями Na, Cl, P, Zn, Ba, Pb [18, 27].

Непосредственное содержание элементов в воде мелководной зоны Байкала, загрязняемой хозяйственно-бытовыми стоками, из-за актив-

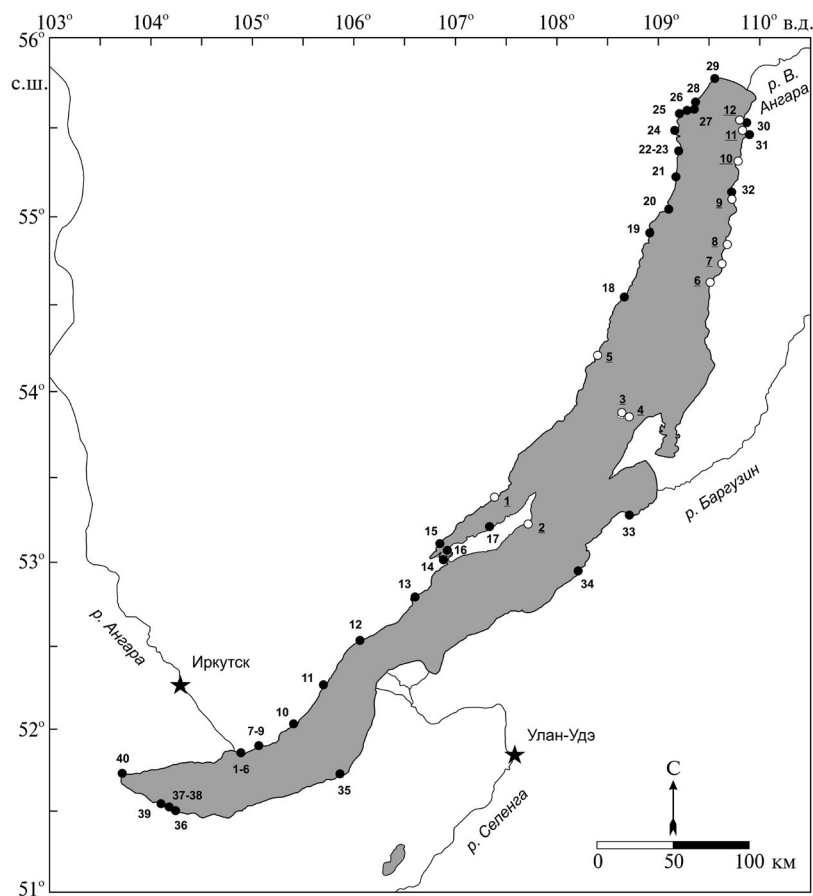


Рис. 1. Картограмма территории отбора проб *Spirogyra* “morphotype 1” и байкальских бентосных водорослей из литорали оз. Байкал. Черные кружки — станции отбора проб *Spirogyra* “morphotype 1” и байкальских бентосных водорослей: 1 — зал. Лиственничный, пос. Листвянка, кафе “Аланья”; 2 — пос. Листвянка, 40 м севернее устья р. Сеннушки; 3 — пос. Листвянка, гостиница “Маяк”; 4 — пос. Листвянка, перпинарий; 5 — пос. Листвянка, кафе “Подкова”; 6 — м. Березовый; 7 — пос. Большие Коты, 300 м севернее устья р. Черной; 8 — пос. Большие Коты, Стационар ЛИН; 9 — пос. Большие Коты, биостанция ИГУ; 10 — пос. Большое Голоустное; 11 — бух. Песчаная; 12 — пос. Бугульдейка (напротив устья р. Бугульдейки); 13 — бух. Ая; 14 — пос. Сахюрта; 15 — р. Сарма; 16 — м. Хорин-Ирги; 17 — пос. Хужир, м. Шаманка; 18 — м. Елохин; 19 — м. Коврижка; 20 — м. Котельниковский; 21 — м. Красный Яр; 22 — с. Байкальское; 23 — м. Лударь; 24 — губа Слюдянская; 25 — бух. Сеногда; 26 — напротив пос. Заречный; 27 — р. Тья (русло, устье); 28 — г. Северобайкальский; 29 — пос. Нижнеангарск; 30 — бух. Фролиха; 31 — бух. Ая; 32 — губа Томпуда, гидрометеостанция; 33 — пос. Максимиха; 34 — пос. Турка; 35 — г. Бабушкин; 36 — напротив пруда-отстойника БЦБК; 37 — напротив цеха № 1 БЦБК, глубина 1–3 м; 38 — напротив цеха № 1 БЦБК, глубина 3–7 м; 39 — напротив устья р. Бабхи, гл 4 м; 40 — пос. Култук. Светлые кружки — станции, в литорали которых водоросли рода *Spirogyra* не обнаружены: 1 — зал. Каргантэ; 2 — мыс Ижмей; 3 — о. Большой Ушканий; 4 — о. Тонкий; 5 — м. Малый Солонцовый; 6 — м. Кабаний; 7 — м. Бирокан; 8 — губа Иринда; 9 — м. Омагачан; 10 — губа Большая Самдаки; 11 — губа Лаканда; 12 — м. Немнянка.

ных гидродинамических процессов [4] подвержено значительным колебаниям и не отражает реальное поступление загрязнителей в прибрежную зону. Объективную информацию об антропогенном загрязнении водной среды может дать элементный состав бентосных водорослей, накапливающих ряд химических элементов в процессе своего роста. Как показали исследования, все протестированные водоросли: *Chara* spp., *Hydrodictyon* spp., *Lyngbya* spp., *Nitella* spp., *Pithophora* spp. и *Spirogyra* spp., — биоаккумуляторы P, S, K, Rb, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, As, Se, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Mo и Pb [40]. Распределение *Cladophora* sp., *Spirogyra* sp., *Oedogonium* sp. коррелировало с эвтрофным индексом, содержанием хлоридов антропогенного происхождения и минерализацией водоемов [38]. Ранее было показано, что *Spirogyra* sp. способна эффективно извлекать из водной среды ионы Na, K, Mg и накапливать их больше, чем пресноводные животные [21]. После 30-минутной выдержки в воде, загрязненной Mn, Cu, Zn, Cd, концентрация металлов в талломах *Spirogyra* sp. увеличивалась пропорционально их концентрации в растворе [39]. Результаты исследований подтвердили эффективность использования *Spirogyra* spp. для биомониторинга водоемов, в которые поступают сточные воды, загрязненные Zn, Cu, Pb, Cd [35].

Цель исследований — определить элементный состав водорослей рода *Spirogyra* с акцентом на бентосный морфотип; рассчитать коэффициенты биологического накопления химических элементов спирогирой относительно их концентрации в водной среде; на основе полученных данных выделить участки литорали с максимальным, минимальным и средним содержанием химических элементов в *Spirogyra* “morphotype 1”.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Пробы воды и бентосных водорослей отбирали в июне–сентябре 2018–2020 гг. в мелководной зоне Байкала (рис. 1). Воду отбирали пластиковыми шприцами: в 1 м от уреза; на глубине 5–7 м (придонный слой); в 1 м выше уреза (интерстициальную воду из лунок, заложенных на пляжах зоны заплеска). Пробы воды фильтровали через мембранные фильтры с диаметром пор 0.2 мкм в стерильные полипропиленовые

пробирки. В качестве консерванта использовали дважды очищенную суббуйлинговой перегонкой 70%-ную HNO_3 . Образцы водорослей сразу после сбора промывали в прибрежной и байкальской фильтрованной воде. Для удаления остатков загрязнений отмытые водоросли просматривали под биноклем “МБС-10” при увеличении от $\times 30$ до $\times 100$, ополаскивали дистиллированной водой и доводили до воздушно-сухого состояния в сушильном шкафу при 60°C , до постоянной массы — при 105°C . Образцы водорослей с очень большой долей осевшей взвеси, которую смогли удалить лишь частично, анализировали как пробы с примесью мелкодисперсных минеральных частиц. Подготовку проб водорослей к анализу выполняли способом кислотной минерализации: сухую навеску помещали в стерильную полипропиленовую пробирку, заливали очищенной суббуйлинговой перегонкой 70%-ной HNO_3 , 8 ч выдерживали в сушильном шкафу при 80°C , после остывания добавляли особо чистый 30% H_2O_2 . Для определения родовой и видовой принадлежности водорослей использовали микрофотографии, полученные с использованием световых микроскопов “Olympus CX-21” и “Meiji Techno” при увеличении от $\times 40$ до $\times 400$, фотоаппаратов “Olympus C-3040” с фотонасадкой NY20005011705 и “Sony Cyber-shot”. Точное видовое определение спирогиры, как правило, возможно лишь при наличии конъюгирующих нитей и зрелых зигоспор, которые при сборе материала в природе встречаются нечасто [26]. Бентосная спирогира, собранная на участках каменистой литорали, граничащих с территориями поселков и рекреаций, имеет сходные морфологические признаки и обозначена авторами настоящей работы как *Spirogyra* “morphotype 1”. Перечень морфологических признаков, свойственных данному морфотипу, приведены в [42]. Вторая группа проб, морфологически отличных от “morphotype 1”, представлена неприкрепленными ко дну видами *Spirogyra* spp. из притоков, неглубоких бухт и заливов с мягкими донными грунтами.

Элементный состав всех проб определяли методом ИСП-МС. Анализ выполняли на масс-спектрометре “Agilent 7500ce” фирмы “Agilent Technologies” с квадрупольным масс-анализатором в Центре коллективного поль-

зования “Ультрамикроанализ” при ЛИН СО РАН. Правильность определений оценивали, используя аттестованные стандартные образцы состава элодеи канадской (ЭК-1) (Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН), стандартный образец состава глубинной байкальской воды [41]. Типичные ошибки измерения (коэффициент вариации CV) в зависимости от концентрации химических элементов находились в следующих диапазонах: $< 0.001 - CV > 25$, $0.001-0.1 - CV 25-10$, $0.1-1 - CV 10-5$, $> 1 \text{ мкг/л} - CV 5\%$. Концентрационную функцию водорослей оценивали относительно элементного состава воды: $KБН = C_1/C_2$ ($KБН$ – коэффициент биологического накопления, C_1 – концентрация элемента в сырой биомассе водорослей, C_2 – то же в глубинной байкальской воде). Содержание воды в талломах водорослей и их зольность определяли термовесовым методом.

Статистическая обработка данных проведена в программах MS Excel 2007 и Statistica 8. Из выборочной совокупности полученных данных выделена однородная группа значений. Для проверки выделенной группы на однородность использовали коэффициент вариации [29]. Выборочная совокупность считается однородной при $CV \leq 33\%$ [2]. В отдельные группы выделены минимальные и максимальные значения. Результаты представлены в виде средних содержаний, стандартных отклонений и медианы, при небольшом количестве данных – в виде интервалов ($\max-\min$) или одиночных значений. Кластеризация станций отбора проб *Spirogyra* “morphotype 1” выполнена методом k -средних по трем переменным: суммарному содержанию (ΣC) в составе спирогиры Na, Mg, P, S, Cl, Ca, Li, Al, Si, Mn, Zn, Ba, концентрация которых, кроме Li, $> 10 \text{ мкг/г}$ сухой массы; $\Sigma C \text{ Na Cl P Mn}$, содержание которых отличается сильной вариацией; ΣC всех определяемых элементов. Для определения количества кластеров последовательно анализировали качество разбиения полученных данных на два, три, четыре и пять кластеров. При увеличении до пяти кластеров отдельные координаты центров в разных кластерах мало отличались друг от друга. Максимально координаты центров отличались при разбиении на три кластера.

Оценка статистической значимости различий между содержаниями элементов в *Spirogyra* spp. и *Spirogyra* “morphotype 1” проведена по U -критерию Манна–Уитни (U).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Распространение Spirogyra spp. в мелководной зоне

Среди байкальских зеленых водорослей (Chlorophyta), наиболее разнообразной группы макрофитобентоса озера, лидирующие позиции в последнее десятилетие заняла спирогира [45]. Заросли прикрепленных к каменистому дну спирогир на глубинах от 0.5 до 6 м образует *Spirogyra* “morphotype 1” [42]. Массовое цветение этого морфотипа происходит с конца августа по ноябрь и территориально приурочено к границам прибрежных населенных пунктов и центров сезонной рекреации. В районах озера, мелководная зона которых подвержена круглогодичному воздействию хозяйственно-бытовых стоков, эта нитчатка вегетирует уже круглогодично. Во многих притоках озера и его мелководных заливах, как правило, с мягкими донными грунтами, большие скопления на дне или в толще воды образуют другие виды спирогиры. По данным экспедиционных исследований в сентябре 2020 г., участки прибрежной зоны, пока свободные от спирогир, граничат с заповедными незаселенными территориями (рис. 1). Здесь на большей части каменистых мелководий сохранилась известная со времени работ К. И. Мейера [23] зональность распределения бентосных водорослей: на глубине 0–1.5 м (I растительный пояс) – *Ulothrix zonata* (Web. et Mohr.) Kütz.; от 1.5 до 2.5 м (II) – *Tetraspora cylindrica* (Wahl.) Ag., *Didymosphenia* M. Schmidt; от 2.5 до 10 м (III) – эндемичные виды рода *Draparnaldioides* Meyer et Skabitsch. На донных грунтах в растительных поясах, особенно во II и III, часто распространены многолетние виды *Cladophora* Kütz., 1843 [10].

Химический элементный состав

Элементный состав водорослей рода *Spirogyra*, накапливающих многие элементы пропорционально росту их содержания в водной сре-

Таблица 1. Элементный состав водорослей *Spirogyra* “morphotype 1”, собранных с 30 станций (88 проб) мелководной зоны Байкала (здесь и в табл. 1–3 n – количество проб; в табл. 1, 2 прочерк – минимальное и максимальное содержание из однородного ряда данных по 30 станциям)

Эле- мент	Содержание, мкг/г сухой массы								
	минимальное		среднее				максимальное		с примесью минеральных частиц
	max–min, среднее±стан- дартное откло- нение	коли- чество стан- ций	среднее	меди- ана	CV, %	коли- чество стан- ций	среднее, max–min	коли- чество стан- ций	max–min ($n = 6$)
Li	0.72	1	2.42±0.75	2.25	31.2	28	5.00	1	4.70–1.10
Be	0.0011±0.0004	8	0.0028±0.0009	0.0028	32.6	21	0.12	1	0.038–0.002
B	0.29	—	0.53±0.15	0.50	28.0	20	3.13±1.35	10	35.0–0.51
Na	1600	1	4500±1400	4500	32.1	27	8200–7350	2	9750–1380
Mg	1600	—	2300±690	2200	29.9	30	4800	—	4900–3000
Al	4.50–4.00	3	27.0±8.5	26.4	31.5	13	72.6±22.5	14	1230–40
Si	15.0	1	82.7±26.7	74.7	32.2	27	160–140	2	800–190
P	810±210	11	1700±560	1550	32.8	17	3300–3200	2	3800–1300
S	2100	—	3150±820	3000	26.2	30	5700	—	7000–4700
Cl	110	1	450±150	490	32.9	26	1800–1000	3	1850–520
K	2800	—	5200±1500	4900	29.8	30	8700	—	10300–2200
Ca	2800	—	3800±1000	3600	26.6	29	9850	1	10300–5100
Sc	0.036	—	0.073±0.019	0.075	25.6	27	0.31–0.23	3	0.78–0.11
Ti	1.06±0.35	9	2.83±0.92	2.86	32.6	12	7.07±1.66	9	62.5–1.72
V	0.16±0.03	5	0.44±0.14	0.44	31.0	22	2.56–1.22	3	6.60–0.26
Cr	0.21	1	0.51±0.16	0.47	31.8	26	1.61–1.22	3	9.40–0.58
Mn	460–230	3	1100±340	990	32.1	27	2000	—	2500–810
Fe	80.0–50.0	4	170±50	170	31.0	23	1300–410	3	2400–280
Co	1.35–0.63	4	2.83±0.92	2.85	32.4	16	7.21±3.66	10	12.8–1.03
Ni	2.33±0.72	6	5.76±1.77	5.37	30.8	13	18.3±5.7	11	24.0–1.39
Cu	2.30	1	4.91±1.62	4.53	32.9	27	11.6–10.1	2	11.8–5.90
Zn	21.6±4.0	9	57.9±18.2	52.5	31.4	17	260–160	4	190–28.0
Ga	0.020	1	0.060±0.019	0.055	31.3	27	0.19–0.12	2	0.75–0.09
Ge	0.0043±0.0013	7	0.010±0.003	0.008	32.2	20	0.19–0.06	3	0.11–0.011
As	2.10–1.88	3	5.74±1.89	5.40	33.0	24	14.3–10.5	3	11.9–5.00
Se	0.029	2	0.085±0.026	0.081	31.1	28	0.14	—	0.31–0.16
Br	2.27±0.42	5	5.68±1.84	5.70	32.4	21	18.7–10.6	4	45.8–1.90
Rb	0.30	—	0.55±0.17	0.50	30.7	28	1.42–1.90	2	4.40–0.97
Sr	21.2	—	32.9±8.2	30.5	25.0	30	59.0	—	71.0–39.0
Y	0.037±0.008	5	0.11±0.036	0.10	32.9	23	0.33–0.18	2	1.49–0.36
Zr	0.018±0.006	7	0.049±0.016	0.044	32.4	16	0.11±0.02	7	0.60–0.15
Nb	0.0052±0.0021	8	0.014±0.005	0.014	32.0	18	0.037–0.027	4	0.38–0.021
Mo	0.21	—	0.40±0.11	0.39	27.0	30	0.75	—	0.99–0.49
Ag	0.0015–0.0013	4	0.0036±0.0012	0.0036	32.8	25	0.0070	1	0.021–0.001
Cd	0.029–0.020	2	0.12±0.04	0.11	32.4	18	0.35±0.08	10	1.03–0.21
Sn	0.0050±0.0017	10	0.012±0.004	0.011	32.5	16	0.12–0.023	4	0.21–0.015
Sb	0.0060±0.0020	19	0.016±0.005	0.016	32.2	7	0.055–0.025	4	0.087–0.016
I	0.39±0.11	7	0.86±0.29	0.85	33.0	14	1.96±0.62	9	6.50–1.38
Cs	0.0020–0.0009	3	0.0035±0.0012	0.0033	32.9	19	0.0078±0.0015	8	0.088–0.008
Ba	2150	—	3350±800	3300	24.0	30	5600	—	6200–3400
Hf	0.0005±0.0002	7	0.0017±0.0005	0.0014	31.3	16	0.0043±0.0022	7	0.021–0.004
Ta	0.0003±0.0001	8	0.0009±0.0003	0.0009	32.4	19	0.0071–0.0020	3	0.0065–0.0010

W	0.0080±0.0006	3	0.015±0.005	0.014	32.2	25	0.040–0.030	2	0.069–0.021
Hg	<0.009	5	0.013±0.004	0.014	32.6	21	0.030–0.022	4	0.040–0.005
Tl	0.0017±0.0005	5	0.0046±0.0015	0.0043	31.8	18	0.12±0.004	7	0.028–0.003
Pb	0.13±0.02	5	0.34±0.11	0.35	32.0	18	0.81±0.12	7	9.90–0.81
Bi	0.0005±0.0001	6	0.0011±0.0004	0.0011	31.1	17	0.0049±0.0021	7	0.013–0.0038
Th	0.0061±0.0026	7	0.029±0.010	0.027	32.8	18	0.065±0.023	5	0.74–0.057
U	0.14–0.11	4	0.25±0.08	0.23	32.1	22	0.67–0.48	4	2.80–0.46

Таблица 2. Содержание редкоземельных элементов в составе водорослей *Spirogyra* “morphotype 1”, собранных с 30 станций (88 проб) мелководной зоны Байкала (nd – нет данных)

Эле- мент	Содержание, мкг/г сухой массы								
	минимальное		среднее				максимальное		с примесью минераль- ных частиц
	max–min, среднее ± стандартное отклонение	коли- чество стан- ций	среднее	меди- ана	CV,%	коли- чество стан- ций	среднее, max–min	коли- чество стан- ций	max–min (n = 6)
La	0.080–0.061	2	0.20±0.06	0.19	32.1	22	0.39±0.04	6	2.70–0.63
Ce	0.015/0.071±0.019*	1/6	0.28±0.08	0.31	29.4	18	0.51±0.12	5	5.80–1.08
Pr	0.003/0.010±0.005*	1/5	0.035±0.011	0.038	32.3	18	0.063±0.006	6	0.67–0.13
Nd	0.042±0.023	8	0.17±0.05	0.17	30.6	22	0.25	–	2.70–0.49
Sm	0.019	–	0.046±0.014	0.047	29.9	30	0.071	–	0.54–0.12
Eu**	nd		nd				nd		nd
Gd	0.0080±0.0037	8	0.029±0.009	0.029	30.4	20	0.064–0.058	2	0.58–0.12
Tb	0.0008±0.0004	5	0.0030±0.0010	0.0029	32.2	20	0.0061±0.0020	5	0.050–0.012
Dy	0.0060±0.0026	10	0.019±0.006	0.018	31.6	19	0.059	1	0.31–0.063
Ho	0.0009±0.0004	6	0.0028±0.0009	0.0025	31.2	19	0.0067±0.0035	5	0.058–0.012
Er	0.0042±0.0018	13	0.011±0.004	0.010	32.7	16	0.037	1	0.16–0.035
Tm	0.0006±0.0001	6	0.0015±0.0005	0.0015	32.4	22	0.0060–0.0046	2	0.021–0.004
Yb	0.0031±0.0012	12	0.0084±0.0027	0.0080	32.7	17	0.032	1	0.13–0.028
Lu	0.0004±0.0001	5	0.0011±0.0003	0.0010	31.7	20	0.0027±0.0014	5	0.063–0.004

* В числителе – содержание элемента в пробах, собранных на единственной станции, в знаменателе – содержание в пробах со станций 5 и 6.
** При высоком содержании Ba определение Eu методом ИСП-МС осложняется трудностью учета интерференций с Ba O.

де [21, 34, 38–40, 46], может дать объективную информацию об антропогенном загрязнении мелководной зоны озера.

В настоящем исследовании выяснено, что содержание воды в талломах спирогиры составляет 82–94% (в среднем – 88.0±6.7); зольность – 4.60±1.03%, в пробах с примесью минеральных частиц – 6.0–8.3%. Содержание химических элементов в пробах *Spirogyra* “morphotype 1” сильно варьирует в зависимости от мест отбора. Наиболее заметное варьирование в составе *Spirogyra* “morphotype 1” характерно для концентрации Fe, Co, Ni, Zn, Ge, Cd, Sn, Sb, Hg, Tl, Pb, Bi и ряда литофильных элементов: Al, P, Ti,

V, Br, Zr, Nb, I, Cs, Hf, Ta, Th, редкоземельных элементов (РЗЭ), мигрирующих в водной среде преимущественно в составе взвеси, часть которой оседает и удерживается в зарослях нитчатых водорослей [16, 32]. Максимальное содержание литофильных элементов: Be, B, Al, Si, Sc, Ti, Zr, Nb, Ag, Cs, Hf, Th, U, РЗЭ, а также Pb и Bi – установлено в пробах спирогиры с примесью мелкодисперсных минеральных частиц (табл. 1, 2). Наименьшая степень варьирования концентраций (C_{max}/C_{min} – 3.0–4.0) элементов в составе *Spirogyra* “morphotype 1” отмечена для Ba, S, Sr, Mg, K, Ca, Mo (табл. 1). Высокие и низкие содержания элементов в спирогире, определяющие неоднородность исходной совокупности полу-

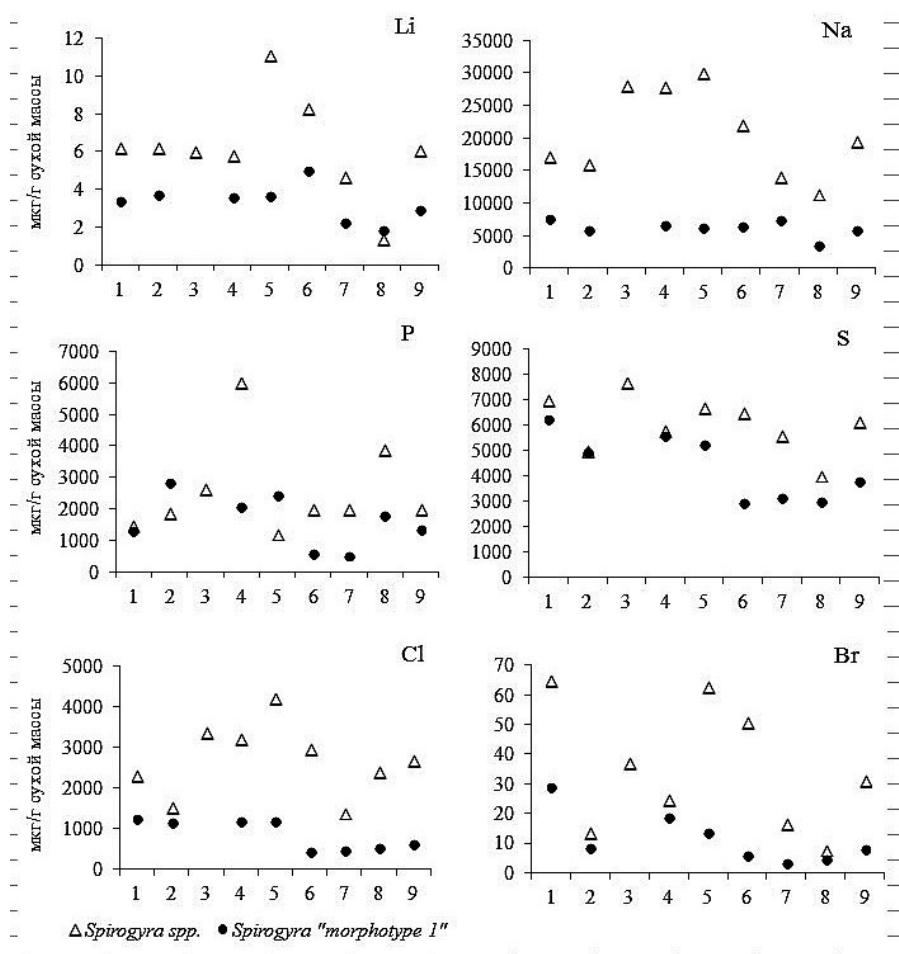


Рис. 2. Содержание Li, Na, P*, S, Cl, Br в сухой массе *Spirogyra* spp. и *Spirogyra* "morphotype 1". (P* – незначимые различия, $U = 19$, $p = 0.3$); для Na, Cl – $U = 0$, $p = 0.001$; Li – $U = 8$, $p = 0.02$; S, Br – $U = 9$, $p = 0.03$). 1–8 – точки отбора проб: 1 – 28.07.2016, 23.07.2017, зал. Лиственничный; 2 – 27.09.20, м. Березовый; 3 – *Spirogyra* spp., 15.09.2018, устье р. Черной; 4 – 13.09.19, 28.09.2020, зал. Култук; 5 – 10.08.2019, 22.09.2019, бух. Сеногда; 6 – 12.06.2018, 10.08.2019, мелководье вблизи пос. Заречного; 7 – *Spirogyra* spp., 23.07.2020, русло р. Верхней Ангары; *Spirogyra* "morphotype 1", 23.07.2020, вблизи пос. Нижнеангарск; 8 – *Spirogyra* spp., 18.09.2019, прибрежное озеро в основании берегового уступа (пос. Сахюрта); *Spirogyra* "morphotype 1", 18.09.2019, пос. Хужир, м. Шаманка; 9 – медиана.

ченных данных, выделены в группы минимальных и максимальных значений (табл. 1).

В сухой массе *Spirogyra* "morphotype 1" на долю $\text{Na} \sim \text{K} \sim \text{Ca} \sim \text{S} \sim \text{Ba} > \text{Mg} \geq \text{P} > \text{Mn} \geq \text{Cl}$ приходится 98–99% общего содержания определяемых элементов; 1–2% представлены $\text{Fe} > \text{Si} > \text{Zn} > \text{Sr} > \text{Al}$ с содержанием в преобладающей части проб 200–30 мкг/г; $\text{Br} > \text{Ni} > \text{As} > \text{Cu} > \text{Ti} > \text{Co} > \text{Li}$, I (0–1.0 мкг/г); $\text{Rb} > \text{B} > \text{Cr} > \text{V} > \text{Mo} > \text{Pb} > \text{U} > \text{Cd} > \text{Y} > \text{Se} > \text{Sc} > \text{Ga}$ (1.0–0.1 мкг/г); $\text{Zr} > \text{Th} > \text{Sb} > \text{Nb} > \text{W} > \text{Hg} > \text{Sn} > \text{Ge}$ (0.1–0.01 мкг/г); $\text{Tl} > \text{Ag} > \text{Cs} > \text{Be} > \text{Hf} > \text{Bi} > \text{Ta}$ (0.005–0.001 мкг/г) (табл. 1).

Суммарное содержание РЗЭ в сухой массе спирогиры колеблется в широких пределах – от ~0.20

в водорослях, собранных в литорали м. Хорин-Ирги с крупнообломочными донными отложениями и скалистыми берегами, до 3.0–14.0 мкг/г в пробах с примесью минеральных частиц; в преобладающей части проб – $0.38\text{--}1.22$ мкг/г (в среднем 0.81 ± 0.25). Содержание РЗЭ в составе водорослей рода *Spirogyra* закономерно убывает в порядке возрастания атомных номеров: легких РЗЭ ($\sum \text{La Ce Pr Nd Sm Eu}$) больше, чем тяжелых ($\sum \text{Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu}$), в 6–15 раз ($U_{\text{РЗЭ}} = 0\text{--}2$, уровень значимости $p < 0.001$). В наименьшей степени исследуемые водоросли концентрируют тяжелые Ho, Tb, Tm, Lu (табл. 2).

Химический элементный состав, близкий к составу *Spirogyra* "morphotype 1", установлен

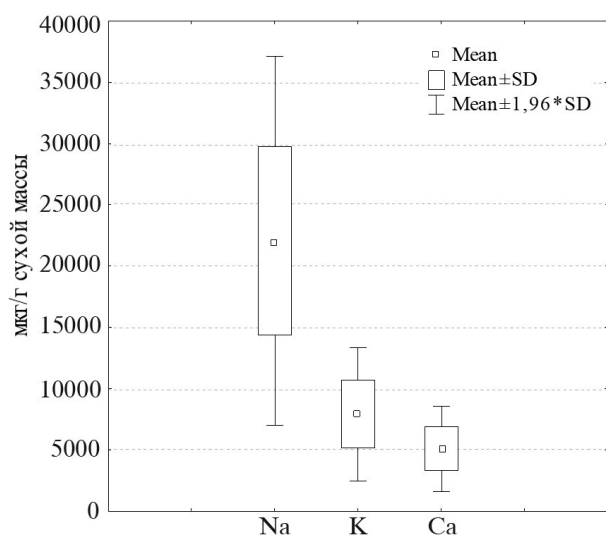


Рис. 3. Среднее содержание ($\pm$ стандартное отклонение) Na, Ca и K в сухой массе *Spirogyra* spp. Пробы *Spirogyra* spp. отобраны: 15.09.2018, устье р. Черной; 28.07.2016, зал. Лиственничный; 27.09.2020, м. Березовый; 13.09.2019, зал. Култук; 10.08.2019, бух. Сеногда; 12.06.2018, вблизи пос. Заречного; 10.08.2019, вблизи пос. Заречного; 23.07.2020, русло р. Верхней Ангары, 18.09.2019, прибрежное озеро в основании берегового уступа (пос. Сахюрта).

для других морфотипов водорослей этого рода из рек Тьи и Сармы. В пробах *Spirogyra* spp., собранных в реках Черной, Верхняя Ангара, заливах Лиственничном, Култук, бух. Сеногде, мелководье вблизи пос. Заречного и прибрежном озере в основании берегового уступа (пос. Сахюрта), — больше Na и во многих случаях — Li, S, Cl. Некоторые виды превосходят *Spirogyra* “morphotype 1” по содержанию Вг. Пробы большей части *Spirogyra* “morphotype 1” и *Spirogyra* spp. по содержанию фосфора P не различаются (рис. 2), хотя максимальные концентрации P отмечены в двух пробах *Spirogyra* spp. В элементном составе неприкрепленных ко дну *Spirogyra* spp. преобладает Na. В отличие от многих пресноводных водорослей и наземных растений незасоленных ландшафтов [6], в сухой массе *Spirogyra* spp. $Na > Ca$ в 2–10 раз ($U_{Na-Ca} = 0, p = 0.00001$) и в большей части проб $Na > K$ ($U_{Na-K} = 3, p = 0.00001$) (рис. 3).

Все виды спирогиры, собранные из рек, прибрежного озера, бухты и заливов, а также наиболее распространенные на многих участках каменистой литорали водоросли *Spirogyra* “morphotype 1” по своему элементному составу

существенно отличаются от других байкальских водорослей. Байкальские бентосные водоросли растительных поясов в соответствии со слабо-минерализованной водной средой гидрокарбонатного кальциевого состава [7] одинаково мало содержат Li, Na, Mn и Ba. В талломах спирогиры концентрация этих элементов намного больше, хотя содержания Li, Na, Mn в *Spirogyra* “morphotype 1” отличаются сильной вариацией (коэффициент вариации $CV = 41\text{--}44\%$) (рис. 4). Из всех определяемых элементов в составе спирогиры “morphotype 1” однородные совокупности значений ($CV = 18\text{--}31\%$) характерны для содержания Ba, Mg, S, K, Ca и Sr (рис. 4, 5).

Элементы Mg, P, S, Cl, K, Ca, преобладающие в сухой массе *U. zonata*, *T. cylindrica* var. *bullosa*, *D. geminata*, *D. baicalensis*, *D. arenaria*, *C. floccosa*, *C. glomerata*, *C. compacta*, *Spirogyra* “morphotype 1” поглощает и накапливает в равной или нередко в меньшей степени (рис. 5). В ее составе заметно меньше Mg, чем в *D. baicalensis*, *D. arenaria*, *D. geminata*. Спирогира — не самый активный концентратор S и заметно уступает в этом отношении *U. zonata*, *C. floccosa*, *C. glomerata*, *C. compacta*, *D. geminata*. Многие водоросли растительных поясов литорали содержат больше K и Cl, чем *Spirogyra* “morphotype 1” (рис. 5). Виды спирогиры (*Spirogyra* spp.) из рек, прибрежного озера, бухты и заливов с мягкими донными грунтами концентрируют Mg, P, S, Cl, K, Ca так же интенсивно, как и байкальские бентосные водоросли.

Значительная концентрация в талломах спирогиры Na, Ba и Mn определяет нетипичное для химического состава большинства пресноводных водорослей и наземных растений соотношение содержаний ряда элементов. В преобладающей части проб *Spirogyra* “morphotype 1” Ca/Na составляет 0.65–1.80; в *T. cylindrica*, *D. baicalensis*, *D. arenaria* — 3–30, в *U. zonata*, *C. floccosa*, *C. glomerata*, *C. compacta* — 30–100, в *D. geminata* — 100–300. В среднем составе живого вещества (по А.П. Виноградову [6]) $Ca/Na = 25$. Во всех исследуемых видах байкальских бентосных водорослей $Na/P < 0.5$, в то время как спирогира концентрирует Na гораздо больше ($Na/P = 2.30\text{--}4.30$). В среднем составе живого вещества $Na/P = 0.28$. В талломах типичных байкаль-

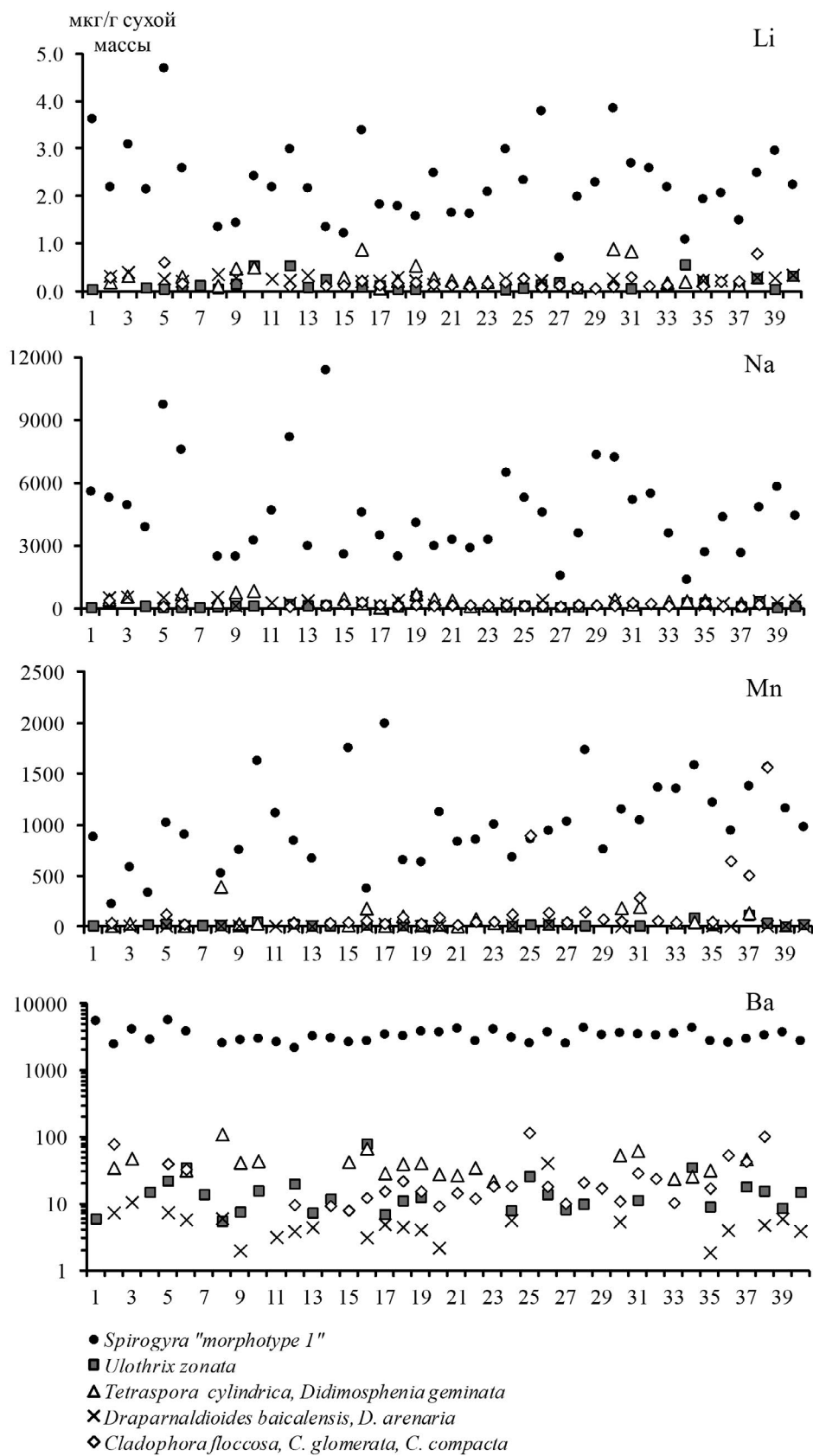


Рис. 4. Содержание Li, Na, Mn, Ba в *Spirogyra* "morphotype 1" и типичных байкальских бентосных водорослях (1–40 – станции отбора проб (рис. 1)).

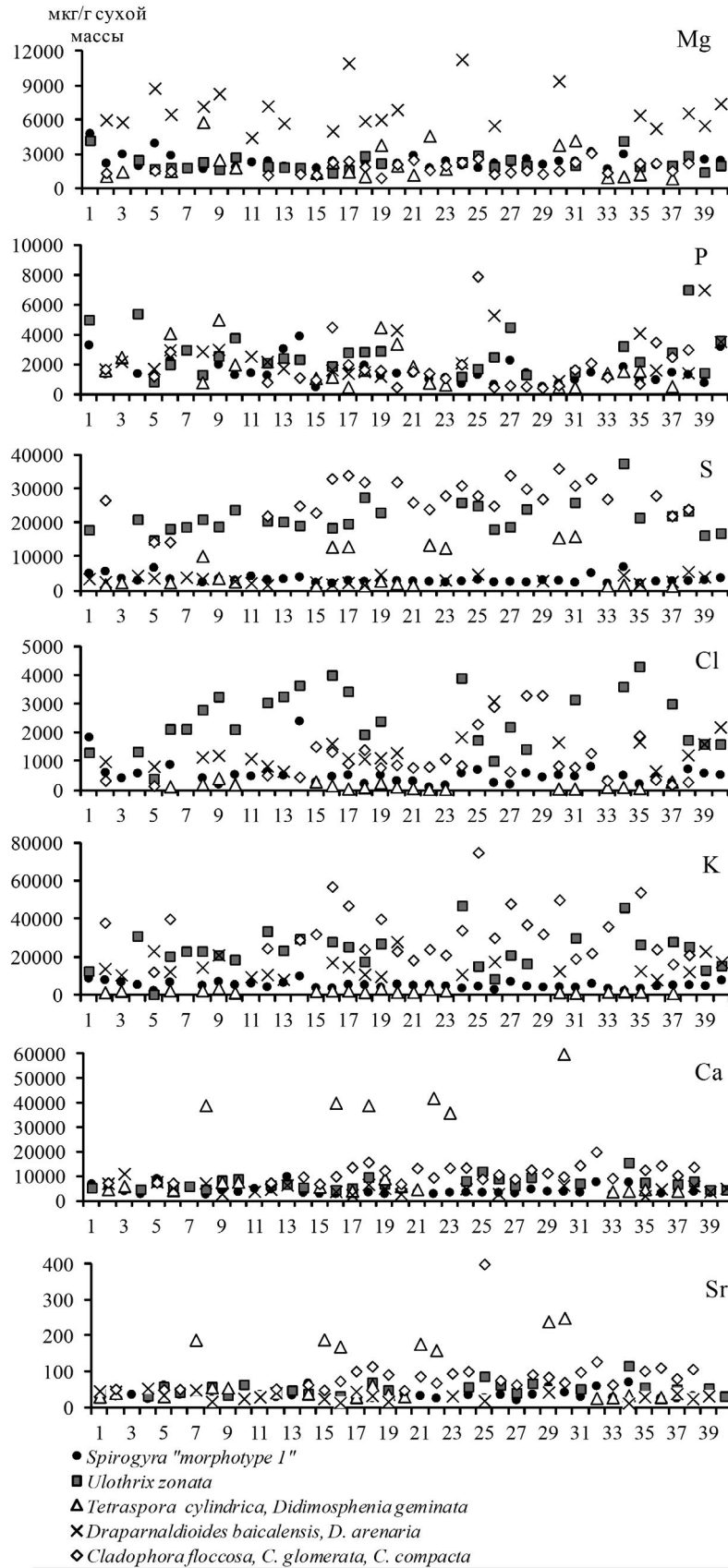


Рис. 5. Содержание Mg, P, S, Cl, K, Ca, Sr в *Spirogyra* "morphotype 1" и типичных байкальских бентосных водорослях (1–40 – станции отбора проб (рис. 1)).

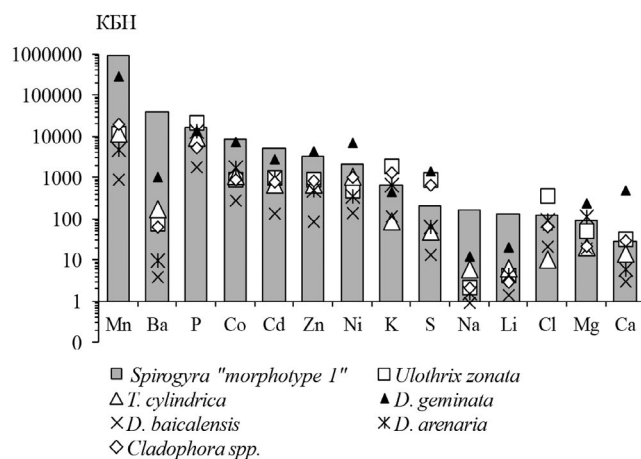


Рис. 6. КБН по медианам содержания элементов в *Spirogyra* "morphotype 1" и бентосных водорослях литорали оз. Байкал.

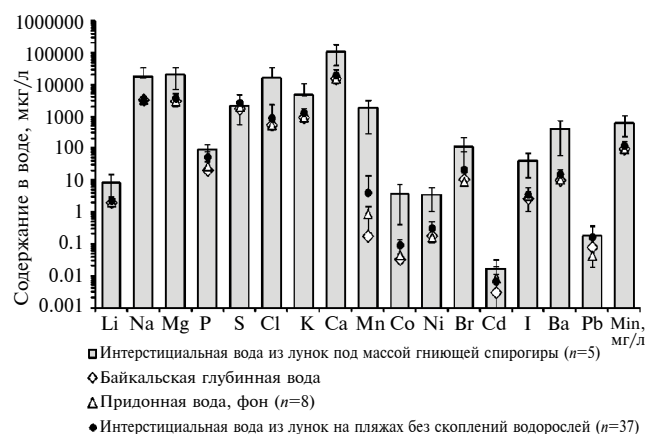


Рис. 7. Содержание элементов ($\pm$ стандартное отклонение) в байкальской воде и интерстициальной воде, отобранной из лунок на пляже в зоне заплеска под массой гниющей спирогиры (Min, мг/л – минерализация воды).

ских водорослей, за исключением *T. cylindrica*, *D. geminata*, $Na/Cl < 1$. В составе спирогиры $Na > Cl$ в 4.0–17.0 раз. Водоросли растительных поясов литорали Байкала концентрируют намного больше K, чем Na. В преобладающей части проб *Spirogyra* "morphotype 1" содержание $K \sim Na$ ($K/Na = 0.90–1.80$). Спирогира содержит больше Mn, чем Fe ($Mn/Fe = 1.60–8.50$); в байкальских бентосных водорослях, наоборот, больше Fe. Характерный признак водорослей рода *Spirogyra* – высокое, очень редкое для большинства растений содержание, Ba, близкое к содержанию Ca ($Ca/Ba = 0.60–0.90$) и S ($Ba/S = 0.90–1.10$). По данным [37], Ba накапливается в цитоплазме клеток спирогиры в виде кристаллов сульфата.

В отличие от байкальских бентосных водорослей литорали, накапливающих $Sr \geq Ba$, спирогира концентрирует больше Ba ($Ba/Sr = 20–100$).

Таким образом, с массовым развитием и доминированием водорослей рода *Spirogyra* на участках, граничащих с населенными пунктами и рекреационными центрами, меняется элементный состав биогеохимического барьера, основу которого до недавнего времени составляли байкальские бентосные водоросли, активные концентраторы значительной доли химических элементов, поступающих с поверхностным и грунтовым стоком.

Концентрационная функция

Биоаккумуляция наряду с другими факторами снижает миграцию и содержание химических элементов в водной среде [25]. Содержание определяемых элементов в массе байкальских донных водорослей *U. zonata*, *T. cylindrica*, *D. geminata*, *D. baicalensis*, *D. arenaria*, *C. floccosa*, *C. glomerata*, *C. compacta* значительно превосходит концентрацию элементов в байкальской воде, за исключением Na. Этот элемент бентосные водоросли растительных поясов поглощают из водной среды наиболее слабо. Величина $КБН_{Na}$, который характеризует степень концентрирования элемента в живом организме относительно среды обитания [5], в байкальских бентосных водорослях ≤ 1 или составляет 1.5–6.1, максимум 10–30. У видов рода *Spirogyra* из Байкала этот показатель гораздо выше: в *Spirogyra* "morphotype 1" $КБН_{Na} = 100–300$; в *Spirogyra* spp. – 300–1250. Также более интенсивно по сравнению с другими исследуемыми водорослями спирогира поглощает Li, Mn, Ba и, наряду с диатомовой *D. geminata*, максимально извлекает из водной среды и удерживает в своей массе Co, Cd, Zn, Ni. Степень концентрирования этих элементов в исследуемых бентосных водорослях растительных поясов в 2–5, 10–40 раз меньше. По интенсивности поглощения других элементов спирогира – менее активный концентратор или не отличается от байкальских бентосных водорослей (рис. 6).

Приведенные данные показывают, что в массе спирогиры, доминирующей на участках литорали, граничащих с населенными пунктами

Таблица 3. Величина отношений содержания химических элементов в интерстициальной воде из лунок под массой разлагающихся бентосных водорослей (C_i) к содержанию в глубинной байкальской воде (C_{BW}) (прочерк – содержание в воде из лунок ниже предела обнаружения)

Элемент	C_{BW}	C_i в воде под массой гниющей спирогиры ($n = 4$)	C_i под разлагающейся массой / C_{BW}			
	мкг/л		<i>Spirogyra</i> spp.	<i>U. zonata</i> *	<i>T. cylindrica</i> *	<i>D. baicalensis</i> *
Mn	0.18	1800	10000	620	30	60
Fe	3.00	1670	560	80	60	40
Ce	0.0025	0.39	150	10	20	50
Co	0.033	3.80	120	—	3.3	6.1
La	0.0037	0.24	65	60	10	20
Ba	10.1	420	40	4.4	2	0.81
Th	0.0006	0.024	40	—	1.7	20
Cl	550	16400	30	2.3	0.95	4.0
Ni	0.18	3.40	20	6.4	6.7	10
As	0.37	6.70	18	2.1	1.8	3.5
I	2.70	40.1	15	1.9	0.48	0.85
Br	10.7	110	10	2.7	—	1.7
Al	1.40	13.3	9.5	7.2	3.1	7.9
Ca	15900	110000	6.9	1.2	1.0	0.63
Mg	3100	20700	6.7	0.97	0.94	0.94
Sr	107	671	6.3	1.4	1.1	0.56
Ti	0.14	0.78	5.6	5.9	4.3	2.1
Cd	0.0030	0.017	5.7	18	2.0	20
Na	3400	16920	5.0	0.76	0.85	0.91
K	950	4700	5.0	3.2	3.1	2.5
Cr	0.11	0.48	4.4	2.0	1.3	5.7
P	21.0	91.0	4.3	40	3.8	3.3
Si	770	2210	2.9	0.86	0.71	0.73
Zn	2.00	4.47	2.2	2.7	0.65	3.3
Pb	0.079	0.18	2.3	4.8	1.9	20
Rb	0.59	1.15	1.9	1.9	0.48	0.85
V	0.38	0.55	1.4	1.0	1.1	0.95
U	0.58	0.76	1.3	0.29	0.26	0.19
S	1780	2100	1.2	0.56	0.73	0.22
Cu	1.48	0.83	0.56	40	0.81	0.68
Mo	1.33	0.64	0.48	0.67	0.83	0.47

* Данные по элементному составу интерстициальной воды из лунок под массой разлагающихся водорослей [16].

и районами рекреационной активности, по сравнению с байкальскими бентосными водорослями в десятки, сотни раз увеличилась интенсивность поглощения и аккумуляции Mn, Ba, Na, Li, в несколько раз – Co, Cd, Zn и Ni (рис. 6).

Минерализация органических остатков, напротив, повышает миграционную способность элементов и обогащает ими поверхностные воды [25]. По мере отмирания и разложения водорослей значительная доля накопленных в их массе

химических элементов вновь поступает в воду литорали. Элементный состав воды, отобранной из лунок на пляже (в районе пос. Заречного) под мощным многолетним слоем разлагающейся спирогиры, значительно отличается от состава глубинной байкальской воды, придонной и интерстициальной воды прибрежной зоны. В пробах воды из-под мощного слоя разлагающейся спирогиры по сравнению с глубинной байкальской водой в тысячи раз больше Mn; в ~500 – Fe; в 100–70 – Co, La, Ce; в 40–10 – Cl, Ba, Ni, As, I,

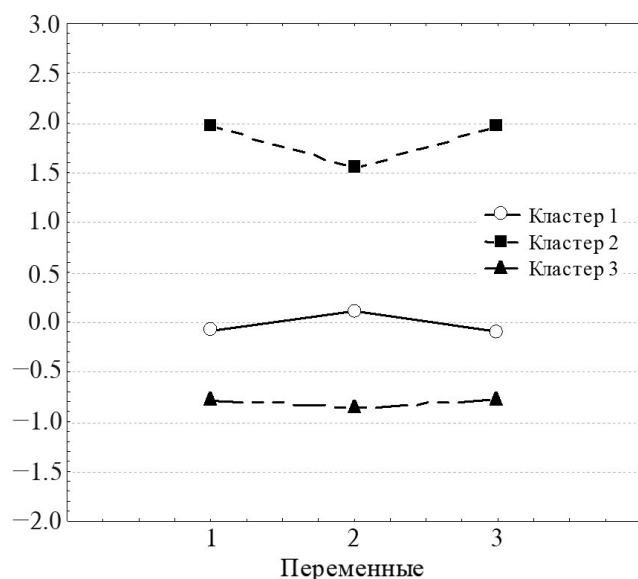


Рис. 8. График координат центров кластеров. Переменные: 1 — ΣC в составе спирогиры Na, Mg, P, S, Cl, Ca, Li, Al, Si, Mn, Zn, Ba; 2 — ΣC Na Cl P Mn; 3 — ΣC всех определяемых элементов.

Таблица 4. Результаты дисперсионного анализа

Variable	Between SS	df	Within SS	df	F	signif. p
1	31.50545	2	3.49455	33	148.7572	0.000000
2	24.58784	2	10.41216	33	38.9640	0.000000
3	31.36036	2	3.63964	33	142.1694	0.000000

Br; в 10–5 — Na, K, Ca, Mg, Al, Sr; в ~4 — P; соответственно, наблюдается более высокая минерализация воды. Вода из таких лунок не превосходит ни глубинную байкальскую воду, ни воду прибрежной зоны по содержанию S, V, Cu, Mo, U (рис. 7; табл. 3).

Мощные многолетние скопления разлагающейся спирогиры становятся дополнительным источником потока в мелководную зону растворенных соединений Na, Cl, Mn, Fe, Co, Ni, Ba, содержание которых в незагрязненной воде литорали Байкала постоянно низкое [19]. Отмершие и выброшенные в зону заплеска байкальские бентосные водоросли растительных поясов разлагаются намного быстрее, не образуют многолетних скоплений, обогащают водную среду соединениями Mn, Fe, Co, Ba, Cl, Ni, As в значительно меньшей степени и, в отличие от гниющей спирогиры, не обогащают воду Na, Ca, Mg, Sr, I (табл. 3).

Результаты кластеризации станций отбора проб

Кластеризация станций отбора проб *Spirogyra* “morphotype 1” методом k-средних по трем переменным: 1 — суммарному содержанию (ΣC) в составе спирогиры Na, Mg, P, S, Cl, Ca, Li, Al, Si, Mn, Zn, Ba; 2 — ΣC Na Cl P Mn; 3 — ΣC всех определяемых элементов, — показала наличие существенных различий между средними значениями переменных для выделенных кластеров. На это указывают низкие значения внутригрупповой (Within SS), более высокие — межгрупповой (Between SS) дисперсии признаков, высокие значения F -критерия (F) и уровень значимости signif. $p < 1\%$ (табл. 4). На графике координат центров кластеров видно, что координаты центров всех кластеров различны. Особенно значительно отличается третий кластер от второго (рис. 8).

В кластере 2 — шесть станций мелководной зоны Южного Байкала с очень высокой антропогенной нагрузкой: 1) зал. Лиственничный, пос. Листвянка, напротив кафе “Подкова”; 2) пос. Листвянка, напротив кафе “Аланья”; 3) пос. Листвянка, глубина 1–1.5 м; 4) м. Березовый, глубина 3 м; 5) м. Березовый, глубина 1 м; 6) пос. Большое Голоустное, 2020 г. В составе водорослей *Spirogyra* “morphotype 1”, собранных на этих станциях, наиболее высокие: ΣC всех определяемых элементов — 49600–41600, ΣC Na Mg P S Cl Ca Li Al Si Mn Zn Ba — 47000–41300 и ΣC Na Cl P Mn — 15500–10000 мкг/г сухой массы. В кластере 3 с наименьшими значениями переменных — 13 станций мелководной зоны: 1) бух. Большие Коты, биостанция ИГУ; 2) пос. Большое Голоустное, 2019 г.; 3) бух. Песчаная; 4) м. Хорин-Ирги; 5) БЦБК, напротив цеха 1, глубина 1–3 м, 2019 г.; 6) БЦБК, напротив цеха 1, глубина 2–3 м, 2020 г.; 7) поселки Бабушкин и Максимиха; 8) бух. Ая; 9) русло Тыи; 10) пос. Заречный, 2020 г.; 11) с. Байкальское (причал), м. Лударь; 12) м. Котельниковский, мысы Красный Яр, Коврижка; 13) м. Елохин. Значения переменных этого кластера в ~2 раза меньше, соответственно — 24200–19500, 24000–19300, 7600–4800 мкг/г сухой массы. В кластере 1 — 17 станций: 1) пос. Листвянка, ~40 м севернее устья р. Сеннушки; 2) пос. Листвянка, напротив нерпинария, глубина 7 м; 3) бух. Ая; 4) пос. Бугульдейка; 5) пос. Хужир, м. Шаман-

ка; 6) пос. Култук; 7) напротив устья р. Бабхи, глубина 4 м; 8) БЦБК, напротив пруда-отстойника; 9) напротив промплощадки БЦБК, глубина 3–7 м, 2019, 2020 гг.; 10) пос. Турка; 11) губа Томпуда (гидрометеостанция); 12) бух. Фролиха, 2019, 2020 гг.; 13) пос. Нижнеангарск; 14) г. Северобайкальск, городской пляж; 15) пос. Заречный, 2019 г.; 16) бух. Сеногда, 2018, 2019, 2020 гг., 17) губа Слюдянская 2019, 2020 гг. ΣC всех определяемых элементов в *Spirogyra* “morphotype 1” – 35400–23400, ΣC Na Mg P S Cl Ca Li Al Si Mn Zn Ba – 35000–23200 и ΣC Na Cl P Mn – 11000–5300 мкг/г сухой массы.

Общий признак большинства станций, на которых собраны водоросли *Spirogyra* “morphotype 1”, – поверхностный и грунтовый сток в мелководную зону озера загрязненных хозяйственно-бытовых и промышленных вод с территорий прибрежных городов, поселков и центров рекреаций. Благодаря вдольбереговой циклонической циркуляции байкальских вод и диффузионным процессам растворенные и взвешенные вещества этих стоков транспортируются и насыщают прибрежные воды прилегающих участков литорали. Так, воды, загрязненные хозяйственно-бытовыми стоками пос. Нижнеангарска, г. Северобайкальска, с. Байкальского, переносятся течениями вдоль северо-западного берега в южную сторону [3, 15], обогащая загрязняющими веществами воды расположенных южнее бух. Сеногды, губы Слюдянской, в районе мысов Лударь, Котельниковского, Красный Яр, Коврижка, Елохин. К данному перечню следует добавить простирающийся от устья р. Тьи до бух. Сеногды пляж, в прибрежной зоне которого концентрируется мощная многолетняя масса разлагающихся водорослей. При этом в каждом кластере в составе исследуемых водорослей выделяются станции с максимальным ΣC Na Cl P Mn. В кластере 1 наибольшие значения этой переменной 9500–11000 (среднее – 8400±1300, медиана 8400) мкг/г сухой массы – установлены в пробах *Spirogyra* “morphotype 1”, собранных в литорали возле поселков Култук, Бугульдейка, в бухтах Фролиха (кордон заказника “Фролихинский”, стоянки для туристов) и Сеногда (~8 км южнее пос. Заречного). В Кластере 2 максимальные значения ΣC Na Cl P Mn – 15500–13900 (среднее – 12000 ± 2300, медиана – 11200)

мкг/г сухой массы – установлены в пробах водорослей со станций пос. Большое Голоустное, 2020 г., зал. Лиственничный, кафе “Подкова”; в кластере 3 пробы *Spirogyra* “morphotype 1” с наибольшими значениями ΣC Na Cl P Mn – 7600–7200 (среднее – 6000 ± 900, медиана – 5600) мкг/г сухой массы собраны на станциях: БЦБК, напротив цеха 1, 2020 г.; бух. Ая (кордон заказника “Фролихинский”, стоянки для туристов). Повышенное накопление этих элементов в составе проб *Spirogyra* “morphotype 1” может быть связано с прямым стоком в прибрежную зону хозяйственно-бытовых вод с большой долей фекальных вод. Такие стоки наиболее обогащены соединениями Na, Cl, P [1, 20, 31].

Установлено, что водоросли рода *Spirogyra* поглощают и накапливают многие элементы (Na, Mg, P, Cl, K, Ca, Mn, Co, Cu, Zn, Cd, Pb) пропорционально их содержанию в воде [21, 38–40]. В воде литорали оз. Байкал концентрация растворенных и взвешенных веществ весьма изменчива во времени и пространстве, что затрудняет выявление корреляции между содержаниями химических элементов в водорослях и водной среде. Перенос взвешенных и растворенных компонентов сточных вод по акватории озера в значительной мере определяют гидродинамические процессы. Их интенсивность зависит от ветрового и уровенного режима, геологического строения и конфигурации береговой линии, уклона подводного и надводного береговых склонов, рельефа дна и т. д. Непрерывное обновление происходит при вдольбереговом перемещении вод, турбулентном перемешивании, в результате локальных циркуляций, штормовых течений, сгонно-нагонных колебаний [3]. Таким образом, элементный состав водной среды и водорослей формируется под совокупным влиянием разнообразных факторов, которые по-разному сочетаются в каждом отдельном случае. В целом нельзя не заметить, что водоросли *Spirogyra* “morphotype 1”, собранные на участках, граничащих с наиболее мощными источниками хозяйственно-бытовых стоков (пос. Листвянка, Большое Голоустное, Култук, пруд-отстойник и промплощадка БЦБК, пос. Бугульдейка, г. Нижнеангарск, Северобайкальск и его микрорайон пос. Заречный), отличаются более высокими ΣC всех определяемых элементов; ΣC Na

Mg P S Cl Ca Li Al Si Mn Zn Ba; ΣC Na Cl P Mn. К районам, где в прибрежные воды поступают хозяйственно-бытовые стоки (пос. Листвянка, Култук, Заречный, бух. Сеногда, поселки и центры рекреации в долинах рек Верхней Ангары и Черной), приурочено массовое развитие и других видов спирогиры, накапливающих намного больше, чем *Spirogyra* “morphotype 1”, Li, Na, S, Cl, Br (рис. 2). Вероятно, высокие концентрации Li, Na, P, Cl, Mn, Zn, Ba в составе водорослей рода *Spirogyra* в значительной мере определяются потоком в прибрежную зону недостаточно очищенных или неочищенных хозяйственно-бытовых вод.

ВЫВОДЫ

В результате исследований на участках литорали оз. Байкал, сопряженных с населенными пунктами и центрами рекреации, установлена массовая вегетация *Spirogyra* “morphotype 1” и *Spirogyra* spp. с нетипичным для байкальских бентосных водорослей элементным составом.

В талломах *Spirogyra* “morphotype 1” и *Spirogyra* spp. в наибольшей степени накапливаются Na, K, Ca, S, Ba, Mg, P, Mn, Cl. Особенности водорослей рода *Spirogyra*, независимо от вида, — одинаково высокое, редкое для большинства растений, содержание Ba, близкое к содержанию Ca и S.

По характеру накопления ряда макро- и микроэлементов нитчатки бентосного *Spirogyra* “morphotype 1”, собранные в литорали вблизи поселков и в районах высокой рекреационной активности, заметно отличаются от неприкрепленных ко дну видов *Spirogyra* spp. В составе *Spirogyra* spp. — $Na > K \geq Ca \sim S \sim P \sim Ba \geq Mg$, $Cl > Mn$. В *Spirogyra* “morphotype 1” — $Na \sim K \sim Ca \sim S \sim Ba > Mg \geq P > Mn \geq Cl$, а содержание Li, Na, S, Cl, Br часто меньше, чем в *Spirogyra* spp.

Элементный состав *Spirogyra* spp. и *Spirogyra* “morphotype 1” отличается от элементного состава байкальских бентосных водорослей растительных поясов более высоким содержанием Li, Na, Mn, Ba и нехарактерным для пресноводных водорослей соотношением концентраций элементов. В водорослях рода *Spirogyra* $Na > P$,

$Na \geq K$, $Na \geq Ca$, $Mn > Fe$, $Ba \sim Ca$, $Ba \sim S$, $Ba > Sr$. Элементы Mg, P, S, Cl, K, Ca, преобладающие в бентосных водорослях растительных поясов литорали, свободноплавающие виды спирогиры концентрируют так же интенсивно, а *Spirogyra* “morphotype 1” — в равной (P, Ca, Sr) или в меньшей степени.

С массовым развитием и доминированием водорослей рода *Spirogyra* на участках литорали, граничащих с населенными пунктами и рекреационными центрами, меняется состав и соотношение содержаний химических элементов биогеохимического барьера. В массе спирогиры по сравнению с байкальскими бентосными водорослями в десятки, сотни раз увеличилась интенсивность поглощения из водной среды и аккумуляция Mn, Ba, Na, Li, в несколько раз — Co, Cd, Zn и Ni.

Выброшенные на берег мощные многолетние скопления разлагающейся спирогиры становятся дополнительным источником потока в прибрежные воды растворенных соединений Na, Cl, Mn, Fe, Co, Ni, Ba.

Максимальные ΣC всех определяемых элементов; ΣC Na Mg P S Cl Ca Li Al Si Mn Zn Ba; ΣC Na Cl P Mn характерны для *Spirogyra* “morphotype 1”, доминирующей на участках литорали, расположенных возле наиболее мощных источников хозяйственно-бытовых стоков (пос. Листвянка, Большое Голоустное, Култук, пруд-отстойник и промплощадка БЦБК, пос. Бугульдейка, г. Нижнеангарск, г. Северобайкальск и его микрорайон Заречный).

Авторы выражают благодарность экипажу НИС “Академик В.А. Коптюг”, НИС “Папанин И.Д.”, сотрудникам и водолазам ЛИН СО РАН за помощь в проведении экспедиционных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Берёзов Т.Т., Коровкин Б.Ф. Биологическая химия. Учебник. 3-е изд. М.: Медицина, 1998. С. 618–622.
2. Бочаров П.П., Печинкин А.В. Теория вероятностей. Математическая статистика. М.: Гардарики, 1998. 327 с.

3. *Верболов В.И.* Общая характеристика течений навигационного периода // Течения в Байкале / Отв. ред. *А.Н. Афанасьев, В.И. Верболов.* Новосибирск: Наука, 1977. С. 43–62.
4. *Верболов В.И.* Течения и водообмен в Байкале // Вод. ресурсы. 1996. Т. 23. № 4. С. 413–423.
5. *Ветров В.А., Кузнецова А.И.* Микроэлементы в природных средах региона озера Байкал. Новосибирск: Изд-во СО РАН, НИЦ ОИГМ, 1997. С. 126–160.
6. *Войткевич Г.В., Кокин А.В., Мирошников А.Е., Прохоров В.Г.* Справочник по геохимии. М.: Недра, 1990. С. 320–337.
7. *Вотинцев К.К.* Гидрохимия озера Байкал // Тр. БЛС. 1961. Т. 20. 311 с.
8. *Вотякова Н.Е.* Систематическая характеристика водорослей обрастаний // Экология растительности дельты реки Селенги. Новосибирск: Наука, 1981. С. 61–73.
9. Государственный доклад “О состоянии озера Байкал и мерах по его охране в 2017 году”. Министерство природных ресурсов и экологии Российской Федерации. Иркутск: АНО “КЦ Эксперт”, 2018. С. 210–228. [Электронный ресурс]. [http://www.mnr.gov.ru/upload/iblock/b22/Доклад Байкал-07.12.2018-2.pdf](http://www.mnr.gov.ru/upload/iblock/b22/Доклад_Байкал-07.12.2018-2.pdf) (дата обращения: 23.04.2019)
10. *Ижболдина Л.А.* Атлас и определитель водорослей бентоса и перифитона озера Байкал (мейо-, макрофиты) с краткими очерками по их экологии. Новосибирск: Наука-Центр, 2007. 248 с
11. *Ижболдина Л.А.* Количественное распределение эндемичных видов макрофитов вдоль открытых побережий озера Байкал // Круговорот вещества и энергии в водоемах. Матер. докл. к VI Всесоюз. лимнол. совещ. Вып. II. Структура и продуктивность растительных сообществ (фитопланктон, фитобентос, высшая водная растительность). Иркутск, 1985. С. 31–32.
12. *Ижболдина Л.А.* Мейо- и макрофитобентос озера Байкал (водоросли). Иркутск: Изд-во Иркутского ун-та, 1990. 175 с.
13. *Кожов М.М.* Биология озера Байкал. М., 1962. 315 с.
14. *Кравцова Л.С., Ижболдина Л.А., Ханаев И.В., Помазкина Г.В., Домышева В.М., Кравченко О.С., Грачев М.А.* Нарушение вертикальной зональности зеленых водорослей в прибрежной части залива Лиственничный озера Байкал // Докл. РАН. 2012. Т. 447. № 2. С. 227–229.
15. *Кротова В.А.* Геострофическая циркуляция вод Байкала в период прямой термической стратификации // Течения и диффузия вод Байкала. Тр. Лимнол. Ин-та АН СССР. 1970. Т. 14 (34). С. 11–44.
16. *Куликова Н.Н., Волкова Е.А., Бондаренко Н.А., Чебыкин Е.П., Сайбаталова Е.В., Тимошкин О.А., Сутурин А.Н.* Элементный состав и биогеохимические функции водорослей *Ulothrix zonata* (f. Weber et Mohr) Kützinger прибрежной зоны Южного Байкала // Вод. ресурсы. 2018. Т. 45. № 6. С. 656–669. <https://doi.org/10.1134/S032105961806010X>
17. *Куликова Н.Н., Сутурин А.Н., Сайбаталова Е.В., Бойко С.М., Тимошкин О.А., Домышева В.М., Парадина Л.Ф., Сакирко М.В., Томберг И.В., Зайцева Е.П., Мальник В.В., Лухнев А.Г., Попова Е.Л., Попова О.В., Потанская Н.В., Вишняков В.С., Волкова Е.А., Зверева Ю.М.* Биогеохимия прибрежной зоны бухты Большие Коты (Южный Байкал) // Изв. ИГУ. Сер. Биология. Экология. 2012. Т. 5. № 3. С. 75–87.
18. *Куликова Н.Н., Чебыкин Е.П., Волкова Е.А., Бондаренко Н.А., Воднева Е.Н., Сутурин А.Н.* Определение элементного состава бентосных макроводорослей для индикации качества воды мелководной зоны залива Лиственничный (Южный Байкал) // Международ. науч.-исслед. журн. 2017. Т. 66. Ч. 2. № 12. С. 166–176. <https://doi.org/10.23670/IRJ.2017.66.052>
19. *Куликова Н.Н., Чебыкин Е.П., Волкова Е.А., Бондаренко Н.А., Жученко Н.А., Тимошкин О.А., Сутурин А.Н.* Элементный состав водорослей рода *Spirogyra* как индикатор загрязнения прибрежной зоны Байкала хозяйственно-бытовыми стоками // География и природ. ресурсы. 2021. Т. 42. № 2. С. 79–91. <https://doi.org/10.15372/GIPR20210209>
20. *Ланцова И.В.* Влияние рекреационного использования на качество воды Иваньковского водохранилища // Вестн. Рос. ун-та дружбы народов. Сер. Экология и безопасность жизнедеятельности. 2009. № 1. С. 45–50.
21. *Мартемьянов И.В., Маврин А.С.* Пороговые концентрации катионов во внешней среде, определяющие границы выживания нитчатой водоросли *Spirogyra* sp. в пресных водоемах // Сиб. экол. журн. 2012. № 3. С. 345–350.
22. *Мейер К.И.* Введение во флору водорослей озера Байкал // Бюл. МОИП. Отд. биол. М. 1930. Т. 39. Вып. 3–4. С. 176–396.
23. *Мейер К.И.* Новые виды зеленых водорослей оз. Байкал // Ботан. материалы. Ин-т споровых

- растений Главного ботан. сада РСФСР. 1922. Т. 1. Вып. 1. С. 13–15.
24. Мейер К.И., Рейнгарт Л.В. К флоре водорослей Байкала и Забайкалья // Бюлл. МОИП. 1925. Т. 33. Вып. 3–4. С. 201–243.
 25. Перельман А.И. Геохимия эпигенетических процессов (зона гипергенеза). М.: Недра, 1968. 331 с.
 26. Рундина Л.А. Зигнемовые водоросли России (Chlorophyta: Zygnematophyceae, Zygnematales). СПб.: Наука, 1998. 351 с.
 27. Сутурин А.Н., Чебыкин Е.П., Мальник В.В., Ханаев И.В., Минаев А.В., Минаев В.В. Роль антропогенных факторов в развитии экологического стресса в литорали // География и природ. ресурсы. 2016. № 6. С. 43–54.
 28. Тихеев В.В. Биота водоемов Байкальской рифтовой зоны / Отв. ред. А.С. Плешанов. Иркутск: Изд-во Иркут. гос. ун-та, 2009. 231 с.
 29. Тевелева Е.А. Выделение однородных групп из единой выборочной совокупности геохимических данных // Мониторинг, наука и технологии. 2021. № 2 (48). С. 65–69.
 30. Тимошкин О.А., Бондаренко Н.А., Волкова Е.А., Томберг И.В., Вишняков В.С., Мальник В.В. Массовое развитие зеленых нитчатых водорослей родов *Spirogyra* Link и *Stigeoclonium* Kutz. (CHLOROPHYTA) в прибрежной зоне Южного Байкала // Гидробиол. журн. 2014. № 5. С. 15–26.
 31. Филиппов В.Н., Зиновьев А.П., Рыжов Г.И., Зиновьев С.А., Рыжова С.А. Оборудование и технология очистки сточных вод, примеры расчета на ЭВМ. Уфа: УГНТУ, 2003. С. 7.
 32. Христофорова Н.К. Биоиндикация и мониторинг загрязнения морских вод тяжелыми металлами. Л.: Наука, 1989. 192 с.
 33. Яснитский В.Н. Некоторые результаты гидробиологических исследований на Байкале летом 1925 г. // ДАН СССР. 1928. Т. 18–19. С. 353–358.
 34. Hamidian A.H., Zareh M., Poorbagher H. Heavy metal bioaccumulation in sediment, common reed, algae, and blood worm from the Shoor river, Iran // Toxicol. Industrial Health. 2016. V. 32. № 3. P. 398–409.
 35. Jaiswar S., Kazi M.A., Mehta S. Bioaccumulation of heavy metals by freshwater algal species of Bhavnagar, Gujarat, India // J. Environ. Biol. 2015. V. 36. № 6. P. 1361–1366.
 36. Kobanova G.I., Takhteev V.V., Rusanovskaya O.O., Timofeyev M.A. Lake Baikal Ecosystem Faces the Threat of Eutrophication // Int. J. Ecol. 2016. V. 2016. ID6058082. P. 7. <http://dx.doi.org/10.1155/2016/6058082>
 37. Kreger D.R., Boere H. Some observations on barium sulphate in *Spirogyra* // Acta Bot. Neerl. 1969. V. 18. P. 143–151.
 38. Marta P., Beata M. Characteristics of *Cladophora* and coexisting filamentous algae in relation to environmental factors in freshwater ecosystems in Poland // Oceanol. Hydrobiol. Studies. 2016. V. 45. № 2. P. 202–215.
 39. Rajfur M., Kłos A., Wacławek M. Sorption properties of algae *Spirogyra* sp. and their use for determination of heavy metal ions concentrations in surface water // Bioelectrochem. 2010. V. 80. P. 81–86.
 40. Sahu Y.K., Patel K.S., Martín-Ramos P., Rudzińska M., Górnaś P., Towett E.K., Martín-Gil J., Tarkowska-Kukuryk M. Algal characterization and bioaccumulation of trace elements from polluted water // Environ Monit Assess. 2020. V. 192. № 38. <https://doi.org/10.1007/s10661-019-8001-3>
 41. Suturin A.N., Paradina L.F., Epov V.N., Semenov A.R., Lozhkin V.I., Petrov L.L. Preparation and assessment of a candidate reference sample of lake Baikal deep water // Spectrochimica Acta. Pt B. Atomic Spectroscopy. 2003. V. 58. P. 277–288.
 42. Timoshkin O.A., Moore M.V., Kulikova N.N., Tomberg I.V., Malnik V.V., Shimaraev M.N., Troitskaya E.S., Shirokaya A.A., Sinyukovich V.N., Zaitseva E.P., Domysheva V.M., Yamamuro M., Poberezhnaya A.E., Timoshkina E.M. Groundwater contamination by sewage causes benthic algal outbreaks in the littoral zone of Lake Baikal (East Siberia) // J. Great Lakes Res. 2018. № 44. P. 230–244. <https://doi.org/10.1016/j.jglr.2018.01.008>
 43. Timoshkin O.A., Samsonov D.P., Yamamuro M., Moore M.V., Belykh O.I., Malnik V.V., Sakirko M.V., Shirokaya A.A., Bondarenko N.A., Domysheva V.M., Fedorova G.A., Kochetkov A.I., Kuzmin A.V., Lukhnev A.G., Medvezhonkova O.V., Nepokrytykh A.V., Pasyukova E.M., Poberezhnaya A.E., Potapskaya N.V., Rozhkova N.A., Sheveleva N.G., Tikhonova I.V., Timoshkina E.M., Tomberg I.V., Volkova E.A., Zaitseva E.P., Zvereva Yu.M., Kupchinsky A.B., Bukshuk N.A. Rapid ecological change in the coastal zone of Lake Baikal (East Siberia): Is the site of the world's greatest freshwater biodiversity in danger? // J. Great Lakes Res. 2016. № 42. P. 487–497. <https://doi.org/10.1016/j.jglr.2016.02.011>
 44. Volkova E.A., Bondarenko N.A., Timoshkin O.A. Morphotaxonomy, distribution and abundance of *Spirogyra* (Zygnematophyceae, Charophyta) in

- Lake Baikal, East Siberia // *Phycologia*. 2018. V. 57. № 3. P. 298–308. <https://doi.org/10.2216/17-69.1>
45. *Volkova E.A., Zimens E.G., Vishnyakov V.S.* New taxonomic records of Zygnemataceae (Charophyta) from the Lake Baikal region // *Limnol. Freshwater Biol.* 2020. № 6. P. 1090–1100. <https://doi.org/10.31951/2658-3518-2020-A-6-1090>
46. *Zheng N., Liu J., Wang Q., Liang Z.* Mercury contamination due to zinc smelting and chlor-alkali production in NE China // *Applied Geochem.* 2011 V. 26. P. 188–193.